

## บทที่ 2

### การตรวจสอบเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

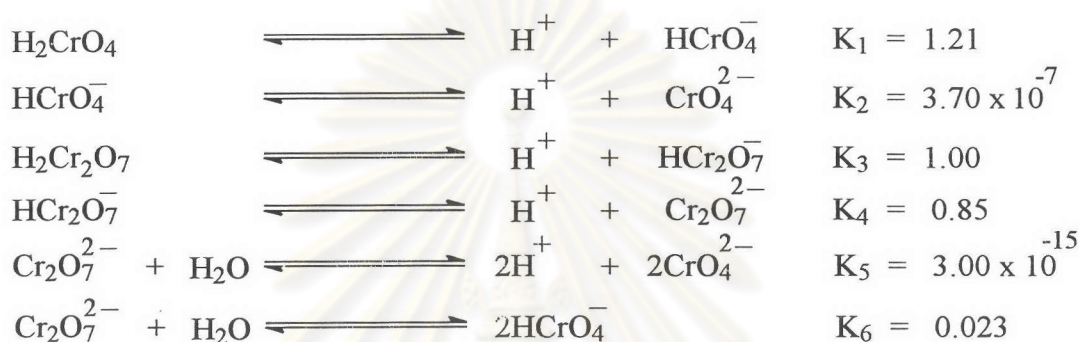
#### ลักษณะทั่วไป

1. โครเมียม เป็นโลหะทรานซิชัน มีน้ำหนักโมเลกุล 51.9961 จำนวนอะตอมเท่ากับ 24 จุดหลอมเหลว  $1857^{\circ}\text{C}$  ความหนาแน่น  $7.19\text{ g/cm}^3$  สัญลักษณ์ Cr ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ มีหมายเลขออกซิเดชันหลายค่า ตั้งแต่ +2 จนถึง +6 มีลักษณะสีขาววอลสุกใส มีความฝืดต่ำ ไม่เป็นสนิม จึงนำมาผสมหรือชุบที่ผิวของโลหะอื่น เพื่อป้องกันสนิมหรือเพิ่มความแข็งและเพื่อความสวยงาม นอกจากนี้ยังมีการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมประเภทอื่นอย่างกว้างขวาง แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 2.1 แสดงการใช้สารประกอบโครเมียมในอุตสาหกรรมต่างๆ (Ullmann's, 1986)

ประเภทของอุตสาหกรรม	สารประกอบโครเมียม	การใช้งาน
ก่อสร้าง	โครเมียม (II) ออกไซด์	สีทาอาคาร
อุตสาหกรรมเคมี	ไดโครเมต, โครเมียม (VI) ออกไซด์	แคตาลีส, ออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์
อุตสาหกรรมการพิมพ์	ไดโครเมต, โครเมียม (VI) ออกไซด์	แผ่นพิมพ์
อุตสาหกรรมปิโตรเลียม	โครเมต (VI)	ป้องกันสนิม
อุตสาหกรรมการชุบโลหะ	โครเมียม (VI) ออกไซด์	ความสวยงาม, แข็งแรง
อุตสาหกรรมไม้	ไดโครเมต, โครเมียม (VI) ออกไซด์	ป้องกันเชื้อราและแมลง
อุตสาหกรรมฟอกหนัง	โครเมียม (III) ซัลเฟต	ฟอกสีหนัง
อุตสาหกรรมสิ่งทอ	โครเมต, โครเมียม (III) อะซิเตต, โครเมียม (III) ฟลูออไรด์	ย้อมสีผ้า

2. กรดโครมิก สารประกอบโครเมียม (VI) ออกไซด์ เมื่ออยู่ในน้ำจะแตกตัวเป็นกรดโครเมตชนิดต่างๆ โดยมีทั้งที่อยู่ในรูปของกรดแบบ โมโน, ได, ไตร และ เตตราโครมิก เมื่ออยู่ในสารละลายต่างหรือเมื่อเจือจาง จะมีสีเหลืองของโมโนโครเมต แต่เมื่ออยู่ในสารละลายกรดหรือมีความเข้มข้นสูงจะมีสีส้มแดงของไดโครเมต กรดโครมิกเป็นสารออกซิไดซ์ที่แรง สามารถเกิดเป็นสารประกอบเกลือกับโลหะและต่าง การแตกตัวของโครเมต ที่  $25^{\circ}\text{C}$  แสดงดังสมการ



3. การชุบโครเมียม มี 2 ลักษณะ คือการชุบโครเมียมชนิดบาง เพื่อป้องกันการเกิดสนิมและความสวยงาม (Decorative Chromium) ทนต่อการผุกร่อน การชุบแบบนี้จะมีความหนาของโครเมียมประมาณ 0.25-0.8 ไมครอน และการชุบโครเมียมชนิดหนา (Hard chrome) เพื่อเพิ่มความหนาของผิวโลหะให้มีความแข็งแรง ทนต่อความร้อน การเสียดสี มีความฝืดต่ำ เช่น ก้านไฮดรอลิก จะชุบบนเหล็กโดยตรง มีความหนาของโครเมียมมากกว่า 25 ไมครอนขึ้นไป การชุบโครเมียมต่างกับการชุบโลหะชนิดอื่นที่ไม่ได้ใช้โลหะโครเมียมที่ขั้วบวกแต่จะใช้โลหะโครเมียมในรูปของสารละลายกรดโครมิก (Chromic acid) โดยมีขั้วบวก (Anode) เป็นตัวล่อ ซึ่งทำจากโลหะผสมระหว่างดีบุกกับตะกั่วหรือใช้พลวง ในการชุบโครเมียมนั้น เริ่มจากจุ่มชิ้นงานที่ต่อกับขั้วลบ (Cathode) ลงในน้ำยาชุบโลหะ (Electrolyte) โดยใช้กรดโครมิก ( $\text{CrO}_3$ ) ผสมกับกรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) อัตราส่วน 100:1 เมื่อผ่านไฟฟ้ากระแสตรงเข้าไป โครเมียม ( $\text{Cr}^{6+}$ ) ที่อยู่ในสารละลายจะถูกรีดิวซ์ที่ขั้วลบ เปลี่ยนเป็นโลหะโครเมียม ( $\text{Cr}^0$ ) เกาะชิ้นงานที่ขั้วลบนั่น ดังสมการ

ปฏิกิริยาที่ขั้วลบ (Cathode Reaction)



ปฏิกิริยาที่ขั้วบวก (Anode Reaction)





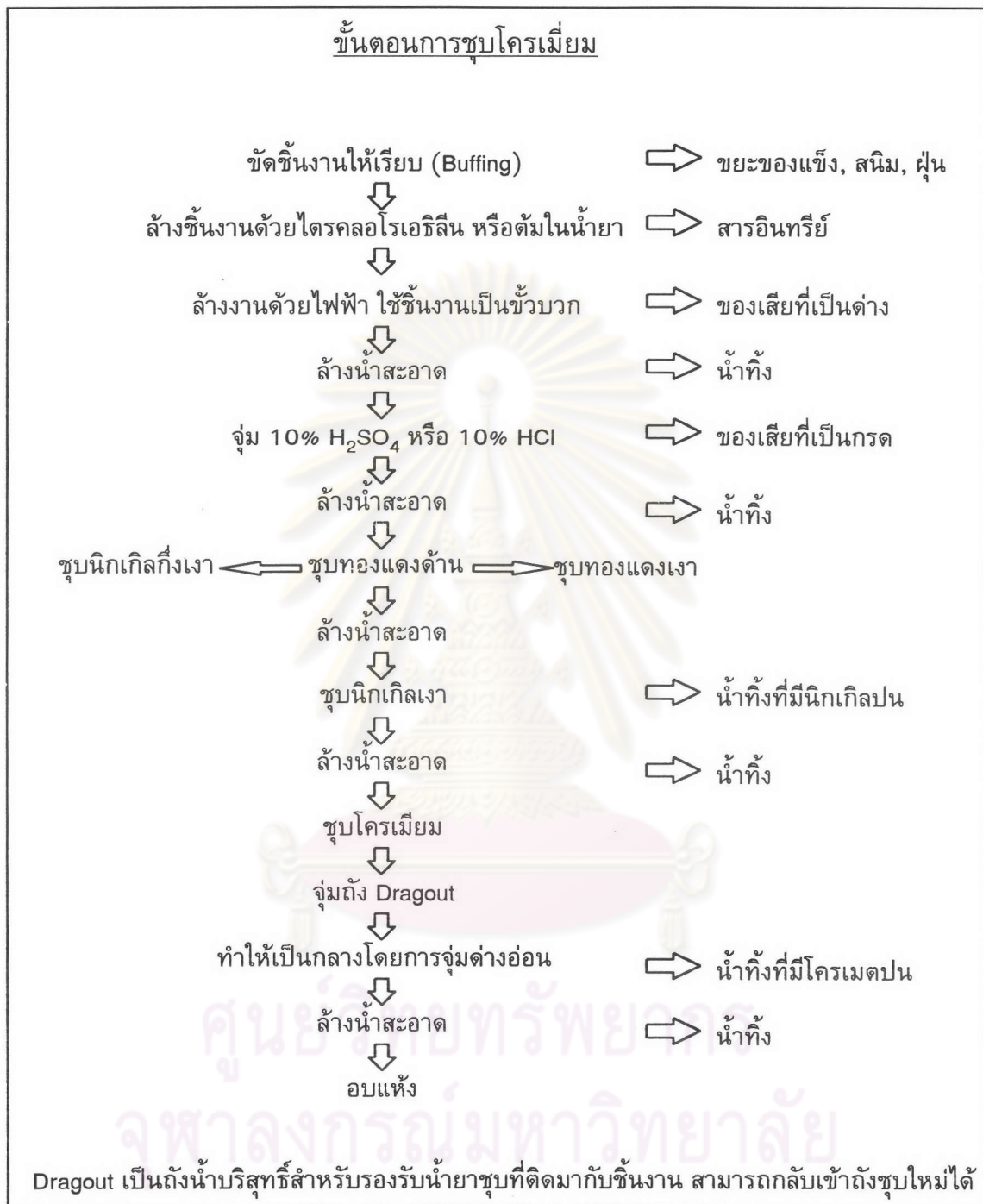
ก่อนการนำชิ้นงานมาชุบโครเมียม จะต้องมีการเตรียมชิ้นงาน ดังขั้นตอนแสดงในผังของภาพที่ 2.1 โดยชิ้นงานจะต้องผ่านการขัดผิวให้เรียบ ล้างทำความสะอาดด้วยสารเคมีหลายขั้นตอน และแต่ละขั้นตอนจะมีสิ่งปนเปื้อนลงในน้ำทิ้ง (ด้านขวาของแผนผัง) ซึ่งจะมีทั้งสนิมเหล็กและผงฝุ่นที่เกิดจากการขัดชิ้นงาน สารอินทรีย์จากน้ำยาเคมีที่ใช้ทำความสะอาดผิวชิ้นงานเพื่อขจัดคราบไขมันออก เนื่องจากไขมันที่ติดผิวชิ้นงานจะทำให้ชุบโครเมียมไม่ติด น้ำเสียส่วนนี้จะมีสภาพเป็นด่าง ต่อจากนั้นจะเป็นการล้างด้วยไฟฟ้าโดยกลับขั้วให้ชิ้นงานเป็นขั้วบวกเพื่อขจัดโลหะที่ติดอยู่ออก แล้วจึงล้างด้วยกรดเพื่อปรับสภาพชิ้นงานให้เป็นกลาง น้ำทิ้งส่วนนี้จะมีสภาพเป็นกรดแล้วจึงเริ่มทำการชุบในกระบวนการชุบบางกรณีอาจจะต้องรองพื้นชิ้นงานด้วยการชุบทองแดง และนิกเกิลก่อนแล้วจึงชุบด้วยโครเมียมหรือชุบโครเมียมโดยตรง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความต้องการและคุณภาพของชิ้นงาน เมื่อชุบชิ้นงานเรียบร้อยแล้ว ขณะที่ยกชิ้นงานขึ้นจากอ่างชุบจะมีน้ำยาชุบซึ่งเป็นกรดโครมิกเข้มข้นติดอยู่ และหยดลงพื้นซึ่งอาจแก้ไขโดยแขวนชิ้นงานเหนือถังรองรับน้ำยา (Dragout) เพื่อเก็บน้ำยาที่หยดลงมาเทกลับอ่างชุบใหม่ ซึ่งในแต่ละขั้นตอนจะมีการล้างด้วยน้ำสะอาด (Rinse1 และ Rinse2) ทำให้มีการปนเปื้อนสารเคมีรวมทั้งโลหะที่ใช้ในกระบวนการชุบ

น้ำทิ้งจากการชุบโครเมียมเกิดจากน้ำที่ใช้ล้างผิวโลหะ น้ำยาชุบที่หกหรือล้นออกนอกอ่างชุบ ขณะที่ทำการชุบหรือเติมน้ำยา น้ำทิ้งจากการทำความสะอาดโรงงานและอ่างชุบ และน้ำที่ใช้ฟันทัดไอสารเคมีเหนืออ่างชุบ (Morisset, 1954)

โรงงานชุบโลหะที่มีปัญหาส่วนมากเป็นโรงงานขนาดเล็ก รับจ้างชุบโครเมียม นิกเกิล และทองแดง การชุบใช้วิธีการชุบแบบไม่ใช้น้ำยาไซยาไนด์ สิ้นค้าที่ชุบส่วนใหญ่เป็นกันชนรถยนต์ ขาดังเตา ชิ้นส่วนรถจักรยานยนต์ และชิ้นส่วนเฟอร์นิเจอร์ โลหะที่พบในน้ำเสีย ประกอบด้วย โครเมียม นิกเกิลและทองแดง ปริมาณความเข้มข้นแสดงดังตารางที่ 2 (Visvanathan , 1993)

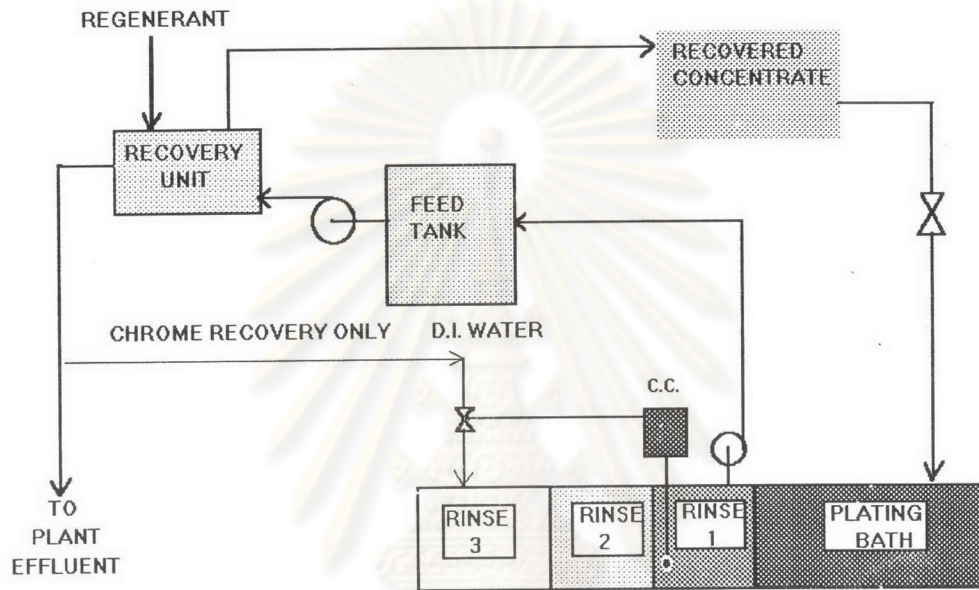
ตารางที่ 2.2 แสดงความเข้มข้นของโลหะในน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะขนาดเล็ก

โลหะ	ความเข้มข้น (มก.ต่อลิตร)	ปริมาณน้ำ (ลบ.ม./วัน)
Cu <sup>2+</sup>	74 - 1,100	0.2-1.3
Ni <sup>2+</sup>	10 - 2,482	0.9-3
Cr <sup>6+</sup>	50 - 2,340	0.9-3



ภาพที่ 2.1 แสดงขั้นตอนการชุบโครเมียมและน้ำทิ้งจากกระบวนการ

เพื่อเป็นการใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่า ควรเริ่มตั้งแต่กระบวนการผลิตที่มีประสิทธิภาพ ลดของเสียให้เหลือน้อยที่สุด สามารถหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ โดยนำน้ำล้างชิ้นงานหลังชุบโครเมียม (Rinse 1) ซึ่งมีปริมาณกรดโครมิกสูง มาแยกโครเมียม ส่วนน้ำล้างครั้งที่สอง (Rinse 2) ซึ่งมีโครเมียมปนเปื้อนอยู่น้อย จะถูกใช้เป็นน้ำล้างครั้งแรก (Rinse 1) ต่อไป ดังแสดงในภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 แสดงการลดการเกิดของเสียและหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ของโรงงานชุบโลหะ (Nadean and Dejek, 1986)

จากภาพที่ 2.2 แสดงให้เห็นว่าการปนเปื้อนเกิดจากขั้นตอนการล้างชิ้นงานเมื่อชุบชิ้นงานเรียบร้อยแล้ว สามารถลดการสูญเสียโลหะที่ใช้ชุบโดยการจัดระดับน้ำล้างชิ้นงาน โดยตั้งแรก (Rinse 1) เป็นถังสำหรับล้างชิ้นงานเมื่อชุบเสร็จ น้ำล้างถังนี้จะมีค่าความเข้มข้นของกรดโครมิกสูงจากกรดโครมิกที่ติดชิ้นงานมา ต่อจากนั้นจึงเลื่อนไปล้างถังต่อไป (Rinse 2) ความเข้มข้นของกรดโครมิกในน้ำล้างจะลดลง ในขณะเดียวกันจะมีการนำน้ำล้างถังแรกไปทำการสกัดโครเมียมด้วยวิธีที่เหมาะสม โครเมียมที่สกัดได้จะนำกลับมาอย่างชุบใหม่ ส่วนน้ำที่ผ่านการสกัดโครเมียมออกแล้วมีความบริสุทธิ์สูงสามารถนำมาเป็นน้ำล้างชิ้นงานใหม่ โดยเติมลงในถังสุดท้ายของการล้าง (Rinse 3) และเลื่อนน้ำล้างจากถังที่ 3 มาเป็นน้ำล้างลำดับที่ 2 และน้ำล้างถังที่ 2 นำไปเป็นน้ำล้างชิ้นงานลำดับที่ 1 แทน

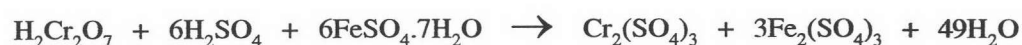
4. ความเป็นพิษของโครเมียม โครเมียมทั่วไปจะอยู่ในรูปของ  $\text{Cr}^{3+}$  และ  $\text{Cr}^{6+}$  โดย  $\text{Cr}^{6+}$  มีความเป็นพิษสูงกว่า  $\text{Cr}^{3+}$  และในรูปอื่นๆ ข้อกำหนดของ US.EPA และข้อกำหนดมาตรฐานน้ำทิ้ง ของกระทรวงอุตสาหกรรม กำหนดให้น้ำดื่มมีปริมาณ  $\text{Cr}^{6+}$  ไม่เกิน 0.05 mg/L น้ำทิ้งมี  $\text{Cr}^{6+}$  ไม่เกิน 0.5 mg/L ปริมาณโครเมียมทั้งหมดในน้ำทิ้งไม่เกิน 2 mg/L และมีฝุ่นของโครเมียมในอากาศ บริเวณที่ทำงานได้ไม่เกิน 5 มิลลิกรัม ต่ออากาศหนึ่งลูกบาศก์เมตร อันตรายจากโครเมียมเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของ  $\text{Cr}^{6+}$  ไปเป็น  $\text{Cr}^{3+}$  เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนภายในโมเลกุล (Amdur *et.al.*, 1991) ความเป็นพิษของโครเมียมมีทั้งผลกระทบแบบเฉียบพลัน (Acute effect) แบบเรื้อรัง (Chronic effect) และการกลายพันธุ์ (Mutagenicity) โดยเมื่อสัมผัสกับไอของโครเมียมเป็นเวลานานจะเกิดการระคายเคืองที่เยื่อโพรงจมูก เกิดแผลพุพอง ผื่นคันจมูก ทะลุเป็นรู เมื่อสัมผัสผิวหนังจะทำให้เกิดแผล มีลักษณะเป็นวงกลมเล็กๆ ลึก ไม่มีอาการเจ็บ แต่จะคันมากในเวลากลางคืน และเป็นอย่างเรื้อรัง โครเมียมทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางพันธุกรรม เนื่องจากโครเมียมทำปฏิกิริยากับ RNA และเป็นสารก่อมะเร็ง โดยก่อให้เกิดมะเร็งที่ปอด

วิธีการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย ประกอบด้วย

1 แบบดั้งเดิม (Conventional) ใช้วิธีการตกตะกอน (Precipitation) โลหะหนักที่ละลายอยู่ด้วยด่าง เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ), แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) โลหะบางชนิดมีความเป็นพิษสูงและละลายน้ำได้ดี เช่น โครเมต ( $\text{Cr}^{6+}$ ) ดังนั้นจึงต้องรีดิวซ์ให้อยู่ในรูป  $\text{Cr}^{3+}$  ที่ไม่เป็นพิษและตกตะกอนเป็น  $\text{Cr(OH)}_3$  สารเคมีที่ใช้เป็นตัวรีดิวซ์ เช่น แบเรียมซัลไฟด์ ( $\text{BaS}$ ), เฟอร์รัสซัลเฟต ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ปฏิกิริยาการรีดิวซ์และตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้ดีหรือไม่ ขึ้นอยู่กับพีเอช ปริมาณและชนิดของสารเคมี ระยะเวลาสัมผัสสารเคมีและระยะเวลาการตกตะกอนที่ใช้ วิธีนี้มีข้อเสียในกรณีที่มีโลหะหนักหลายชนิด ปนอยู่ในน้ำเสีย ต้องตกตะกอนทีละชนิด ใช้เวลานาน และต้องนำกากตะกอนไปกลบฝัง ซึ่งมีโอกาสเป็นไปได้สูงที่กากตะกอนเหล่านี้จะปะปนไปกับขยะชุมชน ประการสำคัญ คือ สูญเสียโลหะที่มีค่าและน้ำที่ใช้ในกระบวนการผลิต โดยไม่อาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ตัวอย่างสมการการรีดิวซ์และการตกตะกอน

การรีดิวซ์



การตกตะกอน



## 2. การนำกลับคืนมาใช้ใหม่ (Recover and recycle) มีหลายวิธี เช่น

2.1 รีเวิร์ส ออสโมซิส (Reverse Osmosis, RO) แยกโลหะออกจากน้ำเสีย โดยใช้หลักการความแตกต่างของแรงดันระหว่างแผ่นเมมเบรนที่ทำด้วย สารเซลลูโลส อะซีเตต (Cellulose Acetate) และโพลีเอไมด์ (Polyamide) ที่ให้เฉพาะตัวทำละลายผ่าน (Semi-permeable Membrane) เพื่อแยกสารที่ต้องการออกและทำให้เข้มข้น วิธีนี้ต้องใช้แรงดันสูงโดยอาจสูงกว่า 100 บรรยากาศ ดังนั้นแผ่นเมมเบรนที่ใช้ต้องทนต่อแรงดันสูง และต้องมีการบำบัดขจัดขี้ดินโดยการปรับพีเอช แยกสารที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงออก และกรองสารแขวนลอยออกก่อน เพื่อป้องกันการอุดตันของแผ่นเมมเบรน วิธีนี้เหมาะสำหรับการกำจัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมการชุบนิเกิลด้วยไฟฟ้า ซึ่งมีอุณหภูมิของกระบวนการสูง ต้นทุนก่อสร้างขึ้นอยู่กับปริมาณของน้ำเสียที่ผ่านเข้าระบบต่อวัน และต้องการพลังงานประมาณ 10 กิโลวัตต์ต่อชั่วโมง ต่อปริมาณน้ำ 1,000 แกลลอน (Kremer,1982) ระบบที่คล้ายกับ RO คือ ระบบอัลตราฟิลเตรชัน(Ultrafiltration,UF) วิธีนี้ใช้แยกสีออกจากน้ำทิ้งของกระบวนการชุบสี ข้อแตกต่างระหว่าง RO กับ UF คือ RO จะใช้เยื่อสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แรงดันสูง ส่วน UF ใช้เยื่อสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ที่แรงดันต่ำ

2.2 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange, IE) เป็นกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุเหมือนกันที่อยู่ในสารละลายกับไอออนที่เกาะอยู่บนผิวของเรซิน (Resin) โดยอาศัยหลักการที่ไอออนแต่ละชนิด มีความชอบหรือถูกดูดซับโดยเรซินไม่เท่ากัน หรือเป็นการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างของแข็งกับของเหลวโดยไม่เกี่ยวข้องกับอนุมูลในโครงสร้างทางกายภาพของของแข็งแต่อย่างใด (ASCE, 1969) สามารถแลกเปลี่ยนได้ทั้งไอออนที่มีประจุลบ (Anion) และไอออนที่มีประจุบวก (Cation) อัตราการแลกเปลี่ยนไอออนควบคุมได้ด้วย อัตราการไหล วิธีนี้มีความเฉพาะเจาะจง (Selectivity)สำหรับไอออนแต่ละชนิด เหมาะสำหรับน้ำเสียที่มีปริมาณของโลหะในน้ำต่ำ หรือมีความเข้มข้นเทียบเท่าปริมาณของ แคลเซียมคาร์โบเนต ไม่เกิน 2,500 มิลลิกรัมต่อลิตร หรือ 0.05 กรัมสมมูลต่อลิตร(Equivalent/Liter)เช่นน้ำทิ้งจากโรงงานชุบโลหะ (Alleman and Kavanagh, 1982)

2.3 การระเหย (Evaporation) ใช้การระเหยน้ำออก ทำให้สารมีความเข้มข้นสูงขึ้น การระเหยมีทั้งระเหยที่บรรยากาศธรรมดา (Atmospheric vaporation) และการระเหยภายใต้สุญญากาศ (Vacuum Evaporation) น้ำเสียต้องผ่านการบำบัดมาก่อน วิธีนี้เหมาะสำหรับน้ำที่มีความเข้มข้นของโลหะสูง สามารถนำไปใช้งานร่วมกับวิธีแลกเปลี่ยนไอออน แต่ต้นทุนการดำเนินการสูง

2.4 การสกัดกลับคืนด้วยไฟฟ้า (Electrolytic Recovery,ER) เป็นกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งจะลดปริมาณไอออนของโลหะให้อยู่ในรูปของธาตุที่ขั้วแคโทด และเกิดก๊าซ

ออกซิเจนที่ชั่วแวนตลอดเวลา วิธีนี้เหมาะสำหรับสารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะสูง เช่น น้ำทิ้งจากกระบวนการขัดเงาโลหะ วิธีนี้ไม่เป็นที่นิยมเพราะสิ้นเปลืองพลังงานไฟฟ้าสูงมาก เนื่องจากสารละลายที่เจือจางทำให้ความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้น วิธีนี้เหมาะกับสารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะระหว่าง 10 ถึง 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร

2.5 อิเล็กโทรไดอะไลซิส (Electrodialysis, ED) เป็นการแยกไอออนออกจากสารละลายด้วยไฟฟ้ากระแสตรง ร่วมกับการใช้เมมเบรนที่เฉพาะเจาะจงสำหรับไอออนแต่ละชนิด (Ion Selective Membrane) กลไกของวิธีการนี้เป็นการแลกเปลี่ยนไอออนร่วมกับการสกัดด้วยตัวทำละลาย และน้ำเสียจะต้องผ่านการกรองก่อนเพื่อป้องกันการอุดตันของแผ่นเมมเบรน วิธีนี้เหมาะสำหรับสารละลายที่มีปริมาณโลหะระหว่าง 200-5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ความบริสุทธิ์ของ ไอออน ขึ้นอยู่กับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ไหลผ่านเมมเบรน วิธีนี้มีต้นทุนค่าก่อสร้างและดำเนินงานสูงเนื่องจากต้องใช้พลังงานประมาณ 5 กิโลวัตต์ต่อชั่วโมง ในการแยกโลหะที่เข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร จากสารละลาย 1,000 แกลลอน แต่มีข้อดีที่สามารถกำหนดชนิดของ ไอออนที่ต้องการได้

2.6 ดอนแนน ไดอะไลซิส (Donnan Dialysis, DD) เป็นการแลกเปลี่ยนไอออนอย่างต่อเนื่อง โดยใช้เมมเบรนที่ยอมให้ไอออนบวกหรือลบผ่านได้ เมมเบรนมีลักษณะเป็นท่อที่ด้านในให้น้ำเสียไหลผ่าน ในขณะที่ด้านนอกมีสารละลายของสารรีเจนเนอแรนต์ (Regenerant) ไหลผ่านด้านบนและด้านล่างของท่อในทิศทางตรงข้าม โดยความเข้มข้นของตัวรีเจนเนอแรนต์ที่ใช้จะมีความเข้มข้นต่างกัน 2 ความเข้มข้น ในทิศทางตรงข้ามกับการไหลของน้ำเสีย ความเข้มข้นของโลหะในสารละลายจะลดลงตามความยาวของท่อ วิธีนี้ทำให้สารเข้มข้นขึ้น 10-50 เท่า มีประสิทธิภาพถึงร้อยละ 99 เมื่อใช้แยกทองแดง, แคดเมียม หรือสังกะสี ที่มีความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร วิธีนี้ใช้พลังงานน้อยกว่าวิธีรีเวิร์ส ออสโมซิส และอิเล็กโทรไดอะไลซิส แต่วิธีนี้อยู่ระหว่างการพัฒนาในห้องปฏิบัติการ

2.7 อินโซลูเบิล สตาร์ท แซนเทท (Insoluble Starch Xanthate, ISX) สารนี้เป็น Xanthate ของโซเดียมและแมกนีเซียม ซึ่งจะแลกเปลี่ยนโซเดียมไอออนหรือแมกนีเซียมไอออนกับไอออนของโลหะ และเกิดตะกอนโลหะแซนเทท และตกตะกอนอย่างรวดเร็ว แยกโลหะออกโดยการสกัดด้วยกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) หรือเผา วิธีนี้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประมาณ 1.1-1.5 มิลลิกรัมสมมูลของไอออนโลหะ ต่อกรัมของ ISX หรือใช้ ISX จำนวน 10 ปอนด์จะแยกทองแดงได้ประมาณ 1 ปอนด์ สามารถใช้งานได้ในช่วงพีเอช 3-11 วิธีนี้ไม่เหมาะสม ถ้ามีปริมาณโลหะเริ่มต้นมากกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (Alleman and Kavanagh, 1982)



การนำโลหะกลับมาใช้ใหม่แต่ละวิธีมีต้นทุนและข้อกำหนดแสดงดังตารางที่ 2.3 และ 2.4

ตารางที่ 2.3 แสดงวิธีการแยกโลหะออกจากสารละลายเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ (Alleman and Kavanagh, 1982)

วิธีการ	ต้นทุนสารเคมี	ความสิ้นเปลืองพลังงาน	ความเข้มข้นของน้ำเสียที่สามารถบำบัดได้
RO	ต่ำ	10kWh/1,000 gal	เจือจางและเข้มข้น
IE	ขึ้นอยู่กับปริมาตรและความเข้มข้น	ต่ำ	$\leq 2,500$ mg/L ถึง 10,000 mg/L
Evaporation	ต่ำ	100-1,100 BTU	Upper limit solution saturated or until heat transfer impered
ER	ต่ำ	ขึ้นอยู่กับลักษณะ อุปกรณ์ที่ใช้	ขึ้นอยู่กับลักษณะ ความเข้มข้นของน้ำเสียและอุปกรณ์ที่ใช้
ED	ต่ำ	5kWh/1,000 ppm ของน้ำเสีย 1,000 แกลลอน	200-500 mg/L
DD	ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและปริมาตรของน้ำเสีย	ต่ำ	$\leq 500$ mg/L

ตารางที่ 2.4 แสดงวิธีการใช้เทคโนโลยีเพื่อนำโลหะจากกระบวนการชุบโลหะกลับมาใช้ใหม่

Metal	Evaporation	Reverse Osmosis	Ion Exchange	Electrolysis	Electrodialysis
Decorative Chromium	X		X		
Hard Chromium					
Nickel	X	X	X		X
Electroless Nickel			X		
Cadmium	X			X	X
Zinc (CN process)	X	X		X	X
Zinc (Cl process)	X			X	X
Copper (CN process)	X	X		X	X
Tin (BF)	X			X	X
Silver	X		X	X	X

#### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Gutcho (1982) ทดลองแยกแคทไอออน ที่ปนอยู่ในอ่างชุบโครเมียม ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ใช้ระบบการไหลของสารละลายแบบรีซิโปรคตติ้ง ( Reciprocating Flow) พบว่ากรดโครมิกมีความบริสุทธิ์ขึ้น ลดการใช้จาก 250 กรัมต่อลิตร เหลือ 210 กรัมต่อลิตร ประหยัดค่ากระแสไฟฟ้าร้อยละ 20 กำจัดการปนเปื้อนได้ร้อยละ 90

Powloski (1984) ทดลองแยกแคทไอออน ออกจากอ่างชุบโครเมียม ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน โดยใช้เรซินแบบแลกเปลี่ยนประจุบวก ล้างเรซินด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น ร้อยละ 1-3 จนกระทั่งสารละลายมีค่าพีเอช 7-8 แล้วแช่เรซินไว้ในสารละลาย 1 % EDTA และ 1 % NaOH นาน 1-4 ชั่วโมง

U.S.Patent 4,952,320 (1990) สิทธิบัตรนี้แสดงถึงการแยกโครเมียมจากน้ำทิ้งของกระบวนการชุบฟอสเฟต โดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน โดยน้ำเสียไหลผ่านเรซินแบบ SBA (Amberlite IRA-400) ด้วยแรงโน้มถ่วง สามารถลดโครเมียมในน้ำเสียจากความเข้มข้น 160 มิลลิกรัมต่อลิตร เหลือต่ำกว่า 0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อัตราการไหล 10-20 แกลลอนต่ออนาที แรงดัน 5-6 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และ รีเจนเนอเรตเรซินด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 4

U.S.Patent 5,002,645 (1991) สิทธิบัตรนี้แสดงถึง การกำจัดน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะ ที่มีโครเมียม เหล็ก นิกเกิล ทองแดง สังกะสีและแคดเมียม โดยการตกตะกอนให้เป็นโลหะไฮดรอกไซด์ แล้วออกซิไดซ์  $Cr^{3+}$  ให้เป็น  $Cr^{6+}$  แยก  $Cr^{6+}$  ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ด้วยเรซิน Dowex MSC-1 และ Dowex NSA-1 โลหะชนิดอื่นแยกด้วยเรซินแบบ Chelate Ion Exchange (DOW XF-4195) ก่อนนำกลับไปใช้ใหม่

อุตสาหกรรม ดันอู๋สิน (1978) ทดลองแยกกรดโครมิกจากน้ำทิ้งของการชุบโครเมียม ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้น้ำทิ้งสังเคราะห์ เข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร น้ำที่ผ่านระบบ มีโครเมียมไม่เกิน 0.18 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ที่อัตราการไหล 16 BV/hr รีเจนเนอเรตเรซินด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 7.5 และไม่ได้ทำการทดลองกับน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะ

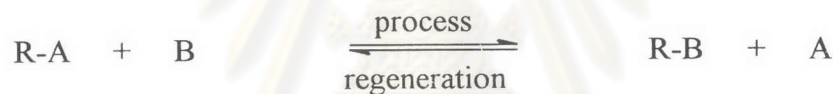
Visvanathan (1993) ศึกษาการแยกโครเมียม ทองแดง และนิกเกิล จากน้ำเสียของโรงงานชุบโลหะขนาดเล็กโดยการแลกเปลี่ยนไอออน โดยใช้เรซิน Purolite C-100 และ A-100 พบว่าประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อความเข้มข้นของนิกเกิลและทองแดงไม่เกิน 500 มิลลิกรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของโครเมียมไม่เกิน 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ประสิทธิภาพขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของน้ำเสีย ไม่แนะนำให้รีเจนเนอเรตเนื่องจากมีความยุ่งยาก

Yaozhong (1987) เสนอแนะ การกำจัดโครเมียมในน้ำเสียด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนไว้ 6 ประการคือ 1) สารละลายที่ออกจากแท่งไอออนเรซินควรควบคุมพีเอชให้ต่ำกว่า 3.5 2) การรีเจนเนอเรต (Regeneration) แอนไอออนเรซิน ควรใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีคลอไรด์เจือปนต่ำ 3) ใช้น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water) ล้างเรซิน 4) ลดการตกค้างของกรดไฮโดรคลอริกที่ปลายท่อ 5) ใช้เบเรียมคลอไรด์ในการแยกซัลเฟตจากน้ำทิ้งโครเมียม และ 6) แยกคลอไรด์จากน้ำทิ้งโครเมียมด้วยวิธีอิเล็กโทรไลซิสที่อุณหภูมิ 70 °C

การแยกโลหะด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน

### 1 ลักษณะทั่วไป

การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) เป็นการแลกเปลี่ยนระหว่างไอออนที่อยู่ในภาคของแข็งกับภาคของเหลว ซึ่งไอออนที่อยู่ในภาคของแข็งเป็นประจุที่ไม่ติดแน่น สามารถเปลี่ยนกลับไปกลับมาได้ ซึ่งเกิดจากแรงอิเล็คโตรสแตติก (Electrostatic force) บนผิวของเรซิน (Resin) และเกิดการแลกเปลี่ยนกับไอออนที่มีประจุเหมือนกันในสารละลายที่ไหลผ่านเรซิน โดยอาศัยหลักการที่ไอออนแต่ละชนิด มีความชอบหรือถูกดูดซับโดยเรซินไม่เท่ากัน หรือเป็นการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างของแข็งกับของเหลวโดยไม่เกี่ยวข้องกับอนุโมลในโครงสร้างทางกายภาพของแข็งแต่อย่างใด (ASCE 1969) สามารถแลกเปลี่ยนได้ทั้งไอออนที่มีประจุลบ และไอออนที่มีประจุบวก เมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนแล้ว สามารถเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปของไอออนเดิม โดยการผ่านสารละลายที่มีไอออนเช่นเดียวกับไอออนเริ่มต้น เรียกขั้นตอนนี้ว่า การรีเจนเนอเรต (Regeneration) และสารที่ใช้เรียกว่า รีเจนเนอเรนต์ (Regenerant) การแลกเปลี่ยนไอออนแสดงดังสมการ



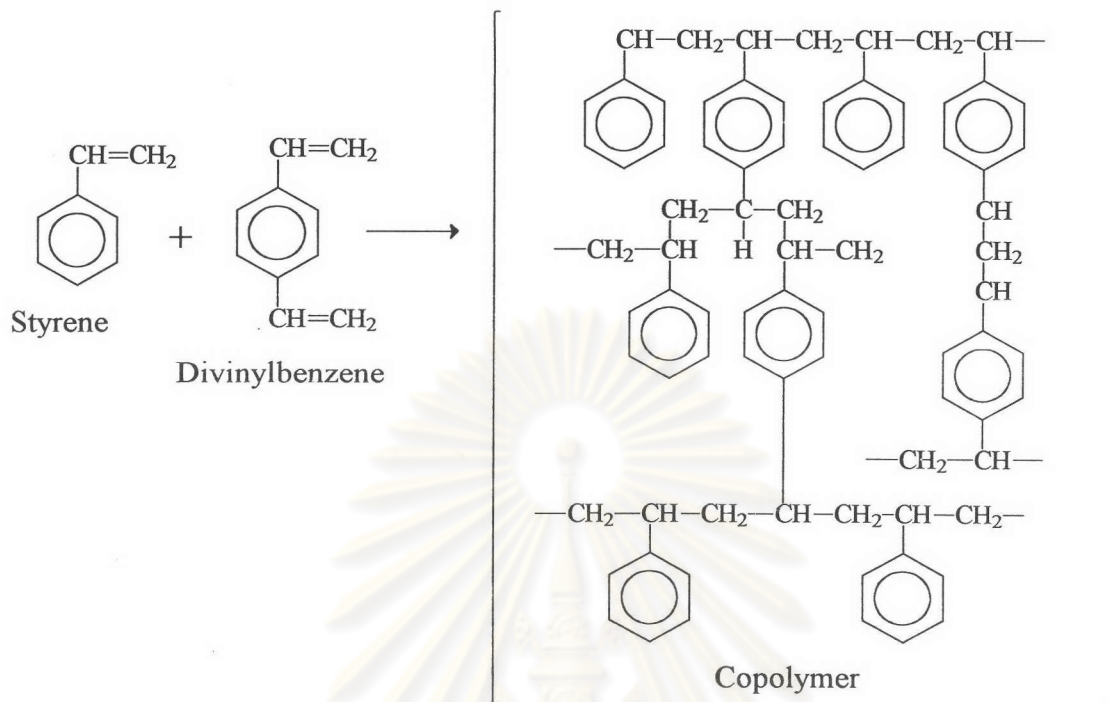
อัตราการแลกเปลี่ยนไอออน ระหว่างไอออนบนผิวของเรซินกับไอออนในสารละลายควบคุมด้วยอัตราการไหลของสารละลาย ที่อัตราการไหลช้าจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีกว่าอัตราการไหลเร็ว

การแลกเปลี่ยนไอออนนำมาประยุกต์ใช้งานสำหรับปรับปรุงคุณภาพ เช่น กำจัดความกระด้างของน้ำ (Softening) ซึ่งเป็นการแลกเปลี่ยนไอออนของ แคลเซียม ( $Ca^{2+}$ ) และแมกนีเซียม ( $Mg^{2+}$ ) ที่ทำให้น้ำกระด้าง กับไอออนของโซเดียม ( $Na^+$ ) ของเรซิน และการกำจัดไอออนต่างๆ ที่อยู่ในน้ำ (Deionization) เพื่อให้ได้น้ำที่มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากมีต้นทุนต่ำกว่าการกลั่นมาก เนื่องจากวัสดุที่ใช้สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน สามารถนำกลับมาใช้งานใหม่ได้

สารที่ใช้สำหรับแลกเปลี่ยนไอออน มีทั้งแบบที่มีอยู่ในธรรมชาติ เช่น คลินอพติโอไลต์ (Clinoptiolite;  $[(Ca, Na_2)(AlSi_7O_{16})]6H_2O$  ปูนมาลหรือทรายเขียว (Green sand) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างเป็น  $[(K, Na)(Al, Fe, Mg)_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_4]$  สารที่ใช้สำหรับแลกเปลี่ยนไอออนจากธรรมชาติมีการข้อจำกัดการใช้งานที่ในช่วงพีเอชแคบ ไม่สามารถใช้งานได้ในสภาพที่ความเป็นกรดหรือด่างสูงมาก และมีปัญหาจากการละลายของสารแลกเปลี่ยนเองในขณะที่ใช้งาน

สารแลกเปลี่ยนไอออนทั้งแบบชนิดที่ได้จากธรรมชาติ และชนิดสังเคราะห์ จะมีหมู่ฟังก์ชันของไอออนติดอยู่ และถูกทำให้สมดุลด้วยไอออนที่มีประจุตรงข้าม ซึ่งไอออนที่มีประจุตรงข้ามนี้ เป็นไอออนที่จะเกิดการแลกเปลี่ยนกับไอออนที่อยู่ในสารละลาย ดังนั้นการเรียกชนิดของสารแลกเปลี่ยนไอออน จะเรียกตามชนิดของประจุที่เกิดการแลกเปลี่ยน ถ้ามีการแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุบวก จะเรียกว่า แคทไอออน เอกเซนเจอร์ (Cation exchanger) หรือ แคทไอออนเรซิน (Cation resin) และถ้าเป็นการแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุลบ จะเรียกว่า แอนไอออน เอกเซนเจอร์ (Anion exchanger) หรือ แอนไอออนเรซิน (Anion resin)

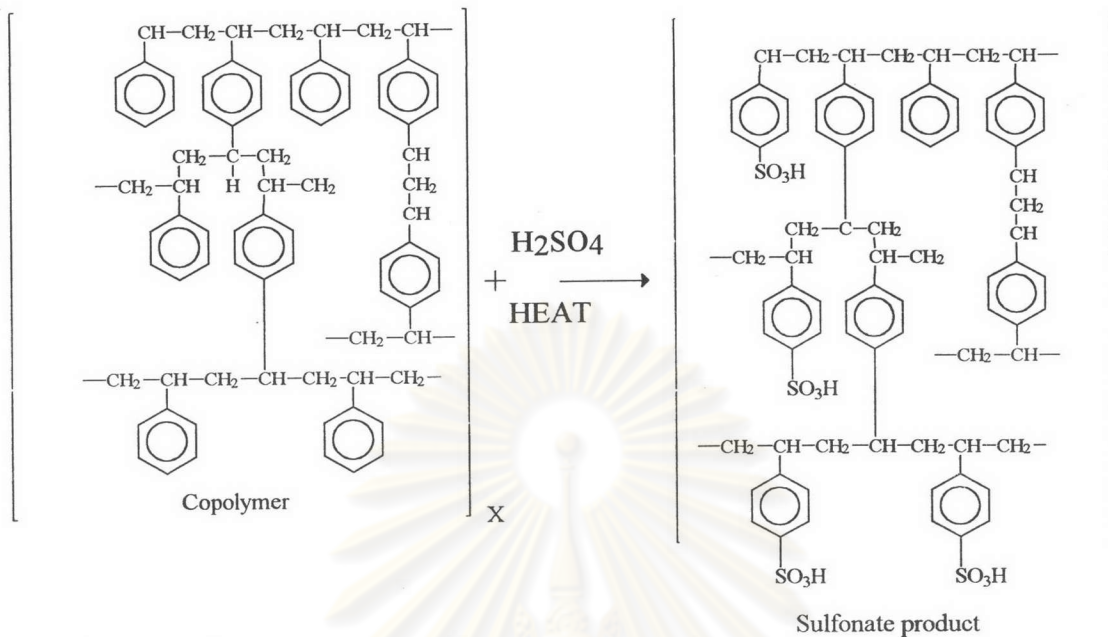
ปี ค.ศ.1945 D'Alelio ได้จดสิทธิบัตรการสังเคราะห์สารอินทรีย์ ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน ระหว่างสไตรีน (Styrene) กับไดไวนิลเบนซีน (Divinylbenzene, DVB) มีโครงสร้างดังภาพที่ 2.3 โดยมีลักษณะเป็นของแข็งที่มีการเชื่อมต่อนของโมเลกุล โดยโมเลกุลของสไตรีนเป็นโครงสร้างพื้นฐานและมี DVB เชื่อมต่อแบบไขว้สามมิติ (Three dimensions cross linking) ทำให้สารโพลีเมอร์ที่ได้ไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ และมีความเหนียว อัตราส่วนของสไตรีนต่อ DVB อยู่ระหว่าง ร้อยละ 1-20 โดยน้ำหนัก มีผลต่อโครงสร้างของเรซิน อัตราการเชื่อมโยงแบบสามมิติ (Degree of cross linking) และความพรุนของเรซินและเป็นคุณสมบัติเฉพาะตัวของเรซินแต่ละชนิด ทำให้เรซินแต่ละชนิดมีคุณสมบัติทางด้านกายภาพและทางด้านเคมีแตกต่างกัน เช่น ความหนาแน่น(Density) การดูดซึมน้ำ (Hydration) การพองตัว (Swelling) ความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงออสโมซิสอย่างกะทันหัน (Osmotic shock) การซึมผ่าน (Diffusion) และ รูพรุน(Relative porosity) ของเรซิน รูพรุนของเรซิน มีผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออน โดยทั่วไปจะใช้อัตราส่วนของสไตรีนต่อ DVB ประมาณร้อยละ 8 เรซินที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นเจล (Gel) การแลกเปลี่ยนไอออนเกิดจากการที่ไอออนซึมผ่านช่องของโครงสร้างเรซิน และเกิดการแลกเปลี่ยนกับไอออนที่เกาะอยู่บนเรซิน เรซินแบบนี้ไม่สามารถใช้ได้กับสารที่มีขนาดของโมเลกุลใหญ่กว่า 40 อังสตรอม ( $^{\circ}$ A) ต่อมาในปี 1959 ได้มีการสังเคราะห์เรซินที่เรียกว่า แมคโคพอร์ัส (Macroporous) ลดขนาดของช่องว่างภายในเล็กน้อย แต่มีขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้นประมาณ 1300 อังสตรอม โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนผสมของสไตรีน กับ DVB นอกจากนี้ยังทำให้เรซินมีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ แรงออสโมซิส ทนต่อการเกิดออกซิเดชันได้มากขึ้น และมีอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนเร็วขึ้น



ภาพที่ 2.3 แสดงโครงสร้างสารที่ได้จากการโพลิเมอไรซ์ระหว่างสไตรีนกับไดไวนิลเบนซีน

สารโพลิเมอร์ที่ได้ใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์เรซินสำหรับแลกเปลี่ยนไอออน ทั้งชนิด แคทไอออนเรซิน และแอนไอออนเรซิน โดยนำสารโพลิเมอร์มาทำปฏิกิริยากับสารเคมีกรดหรือด่าง เพื่อให้ได้หมู่ฟังก์ชันที่เกาะอยู่บนโครงสร้างของเรซินตามต้องการ เช่น การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (Sulfonation) ดังแสดงในภาพที่ 2.4 จะได้เรซินที่มีคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนประจุบวก แบบกรดแก่ (Strong acid cation exchanger) ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันของ ซัลโฟนิก ( $\text{HSO}_3^-$ ) เกาะติดกับโครงสร้างของเรซิน ไอออนของไฮโดรเจน ( $\text{H}^+$ ) ในหมู่ฟังก์ชันของซัลโฟนิกจะเป็นไอออนที่เกิดการแลกเปลี่ยนกับแคทไอออนที่อยู่ในสารละลาย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาพที่ 2.4 แสดงปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของสารโพลิเมอร์

ความสามารถของเรซินในการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายขึ้นอยู่กับชนิดของประจุและจำนวนของหมู่ฟังก์ชันที่เกาะอยู่บนเรซินนั้น ชนิดของไอออนที่เกาะบนเรซินที่มีผลต่อความสมดุล (Equilibrium) และความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ต่อเรซินมี 2 ชนิด คือชนิดแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation Exchanger) และชนิดแลกเปลี่ยนประจุลบ (Anion Exchanger) และเมื่อแบ่งตามหมู่ฟังก์ชัน สามารถแบ่งได้เป็น 4 ชนิด คือ

1) เรซินแลกเปลี่ยนประจุบวกแบบกรดแก่ (Strong Acid Cation Exchanger, SAC) ได้แก่เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิก ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) ฟอสโฟนิก ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) และ ฟีนอลิก ( $\text{OH}^-$ ) เรซิน SAC สามารถแลกเปลี่ยนกับโซเดียมในเกลือธรรมชาติ (Natural salt) ได้ ดังสมการ



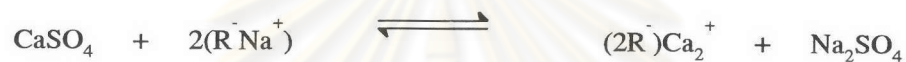
R : โครงสร้างของเรซิน

ความสามารถเช่นนี้เรียกว่า การแยกเกลือ (Salt splitting) ซึ่งเป็นคุณสมบัติของ SAC ที่แตกต่างไปจากเรซินแลกเปลี่ยนประจุบวกแบบกรดอ่อน โดยทั่วไปจะใช้ SAC ในการทำงานในลักษณะของการแลกเปลี่ยนไอออนไฮโดรเจน กับไอออนอื่นในสารละลาย (Hydrogen cycle) ซึ่งจะทำการรีเจนเนอเรตด้วย กรดไฮโดรคลอริก (HCl) หรือกรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) หรือถ้าใช้งานแบบแลกเปลี่ยน

เปลี่ยนไอออนของโซเดียม (Sodium cycle) จะรีเจนเนอเรตด้วย โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) การแลกเปลี่ยนไอออนของไฮโดรเจน ใช้ในกระบวนการกำจัดแร่ธาตุออกจากน้ำ (Demineralization) ดังสมการ



ตัวอย่างการใช้งานแบบแลกเปลี่ยนไอออนของโซเดียม ที่ใช้ในการกำจัดความกระด้างของน้ำ (Softening) เพื่อกำจัดไอออนของเหล็ก ( $\text{Fe}^{3+}$ ), แคลเซียม ( $\text{Ca}^{2+}$ ) และแมกนีเซียม ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ดังสมการ



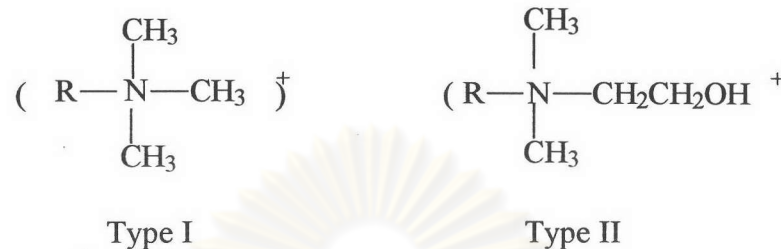
2) เรซินแลกเปลี่ยนประจุบวกแบบกรดอ่อน (Weak Acid Cation Exchanger, WAC) ได้แก่เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล (Carboxyl,  $\text{COO}^-$ ) เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารโพลีเมอร์ของ Styrene-DVB กับกรดคาร์บอนิก ( $\text{R-COOH}$ ) เรซินแบบ WAC มีคุณสมบัติกรดอ่อน (Weak acid) ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของไฮโดรเจนต่ำกว่าแบบ SAC แต่มีข้อดีที่การรีเจนเนอเรต WAC ทำได้ง่ายกว่าเรซินแบบ SAC เพราะไม่ต้องใช้สารเคมีความเข้มข้นสูงเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ  $\text{H}^+$  เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอกซิลิก มีความสามารถในการแลกเปลี่ยน  $\text{H}^+$  ได้สูงถึง ร้อยละ 90 ที่ความเข้มข้นต่ำ รีเจนเนอเรตต่ำ ในขณะที่เรซินแบบ SAC ต้องใช้สารรีเจนเนอเรตที่มากเกินไป เพื่อรีเจนเนอเรตให้ได้ร้อยละ 60-75 (Ma Y.H., 1982) เนื่องจาก WAC ทำงานได้ดีในช่วงพีเอชสูงกว่า 4 หรือ 5 และใช้งานได้ดีกับน้ำที่มีความกระด้างสูง แต่ประสิทธิภาพจะลดลง เมื่อน้ำมีคาร์บอนไดออกไซด์ และโซเดียมละลายอยู่สูง ดังนั้นจึงใช้ WAC สำหรับกระบวนการ Softening และ Dealkalization หรือใช้งานร่วมกับ SAC เพื่อลดค่าใช้จ่ายสำหรับรีเจนเนอเรต

3) เรซินแลกเปลี่ยนประจุลบแบบด่างแก่ (Strong Basic Anion Exchanger, SBA) ได้แก่เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันของเอมีน (Amine) ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาเมทิลเลชัน (Methylation) ของโพลีเมอร์กับสารไตรเมทิลามีน (Trimethylamine) เกิดเป็น SBA Type I หรือกับสาร ไดเมทิลเอทานอลามีน (Dimethyl ethanolamine) เกิดเป็น SBA Type II ดังแสดงในภาพที่ 2.5

เรซิน SBA Type I มีความเสถียรต่อสารเคมี โดยเฉพาะที่พีเอชสูงๆ และน้ำที่ผ่านเรซินชนิดนี้มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนกับไอออนในสารละลายได้ดี



ส่วนเรซิน SBA Type II มีประสิทธิภาพต่อการแลกเปลี่ยนไอออนสูง ทำให้รีเจนเนอเรชั่นง่าย ทำให้ต้นทุนการดำเนินการต่ำ



R : โครงสร้างของเรซิน

ภาพที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของเรซินแบบ SBA Type I และ SBA Type II

4) เรซินแลกเปลี่ยนประจุลบแบบด่างอ่อน (Weak Basic Anion Exchanger, WBA) ได้แก่เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันเอมีนแบบเซคันดารีเอมีน (Secondary Amine,  $\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$ ) หรือเทอร์ติเอรีเอมีน (Tertiary Amine :  $\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ ) WBA มีคุณสมบัติคล้ายกับ WAC แบบตรงข้ามกัน สามารถรีเจนเนอเรตได้ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ หรือโซเดียมคาร์โบเนต และมีประสิทธิภาพการรีเจนเนอเรตดีกว่าเรซินแบบ SBA โดยทั่วไปจะใช้งานร่วมกับ SBA ในการกำจัดแร่ธาตุออกจากน้ำ เพื่อลดต้นทุนการรีเจนเนอเรต

## 2. คุณสมบัติของเรซิน

ประสิทธิภาพของเรซินที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของเรซินที่ทนต่อการเปลี่ยนแปลงทั้งทางกายภาพและทางเคมี เช่น การออกซิเดชั่น การไฮโดรไลซิส หรืออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง ปัจจัยที่มีผลต่อคุณสมบัติของเรซินมีดังนี้

2.1 อัตราการเชื่อมต่อน้ำไขว้ (Degree of Cross-Linking) อัตราส่วนของสไตรีนต่อ DVB มีผลต่อคุณสมบัติของเรซิน โดยถ้าอัตราส่วนของ DVB ต่ำกว่า ร้อยละ 2 สารโพลีเมอร์ที่ได้จะไม่ทนต่อแรงเค้นในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรขณะใช้งาน แต่ถ้ามีอัตราส่วนของ DVB มากกว่าร้อยละ 16 โครงสร้างของเรซินจะต้านการพองตัว

2.2 การพองตัว (Swelling), การดูดซับความชื้น (Moisture Content) และความหนาแน่น (Density) มีความสัมพันธ์กับอัตราการเชื่อมต่อน้ำไขว้ เรซินจะพองตัวเมื่ออยู่ในน้ำเนื่องจากแรงดันออสโมติกภายในโครงสร้างของเรซิน ซึ่งการพองตัวนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของ

เรซินและหมู่ฟังก์ชันที่เกาะอยู่ เรซินที่มีอัตราส่วนของการเชื่อมต่อดำ จะมีการพองตัวมากกว่า เรซินที่มีอัตราการเชื่อมต่อดำสูง ในขณะที่การดูดซับความชื้นขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่ฟังก์ชันที่เกาะบน เรซิน หมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดการแทนที่ได้ดี จะมีคุณสมบัติการดูดซับน้ำได้สูง เช่น เรซินแบบ SAC และ SBA ซึ่งทำให้โครงสร้างพองตัวมากขึ้น โดยเฉพาะเมื่อมีหมู่ฟังก์ชันของ  $H^+$  และ  $Na^+$  จะพองตัวสูงสุด ส่วน WAC และ WBA จะมีคุณสมบัติตรงข้าม และจะพองตัวเมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของเกลือ ผลของการพองตัวจะทำให้แรงดันภายในระบบหรือคอลัมน์ลดลง (Pressure drop) ซึ่งแก้ไขได้โดยการใช้เรซินที่มีวิธีการของการเชื่อมต่อบางข้อสูงขึ้น หรือใช้เรซินชนิด แมกโคพอร์รัส (Macroporous) ลดการพองตัวของเรซินลงเพื่อแก้ไขปัญหามาของแรงดันภายในคอลัมน์ลดลง การดูดซับความชื้นคิดเป็นร้อยละของความชื้นต่อน้ำหนักแห้งหรือเปียกของเรซิน หรือในรูปของน้ำหนักหรือโมลของน้ำต่อความจุสมมูลย์ เนื่องจากเรซินสามารถดูดซับน้ำได้ต่างกัน ดังนั้น ความหนาแน่นของเรซินจึงขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำและชนิดของไอออน

2.3 การไอออนไนเซชัน (Ionization) เมื่อเรซินอยู่ในสารละลาย ไอออนของเรซินจะแตกตัวและอยู่ในสมดุลย์กับเรซินนั้น โดยมีค่าสมดุลย์การแตกตัวหรือ pK ขึ้นอยู่กับชนิดของเรซินดังแสดงในตารางที่ 2.5 ค่า pK ของเรซินยิ่งสูงความสามารถจับไอออนในสารละลายยิ่งดี

ตารางที่ 2.5 แสดงค่าสมดุลย์การแตกตัว (pK) ของเรซินแต่ละชนิด (Simon, 1991)

Ion exchange material	Active group	Approximate pK value
Strong acid cation	$R-SO_3^-$	<1
Weak acid cation	$R-COO^-$	4-6
Strong base anion		
Type I	$R-N^+(CH_3)_3$	>13
Type II	$R-N<(CH_3)_2/C_2H_4OH$	>13
Weak base anion	$R-N(CH_3)_2$	7-9

จากตารางจะเห็นได้ว่าเรซินแบบ SAC จะเกิดการไอออนไนเซชันที่ค่า pK น้อยกว่า 1 และแบบ SBA จะเกิดเมื่อค่า pK มากกว่า 13 ส่วนเรซินแบบ WAC และ WBA จะไม่เกิดการไอออนไนเซชันจนกว่าค่า pK จะสูงกว่าค่า pK ในตารางตามลำดับ

2.4 ความจุไอออนของเรซิน (Capacity) เป็นคุณสมบัติที่สำคัญที่สุดของเรซิน ซึ่งจะ เป็นสิ่งที่บอกลถึงปริมาณของไอออนที่มี ประจุตรงข้ามที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ ซึ่งเกิดจากคุณสมบัติ

สมบัติของหมู่ฟังก์ชันที่เกาะอยู่บน โครงสร้างของเรซินความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนมี 2 ลักษณะ คือ

- ความจุไอออนรวมของเรซิน (Total Capacity) หมายถึงจำนวนไอออนทั้งหมดที่มีอยู่บนเรซิน ได้จากการคำนวณปริมาณของไอออนทั้งหมดที่อยู่บนเรซิน

- ความจุไอออนของเรซินแลกเปลี่ยนได้จริง (Operating Capacity หรือ Effective Capacity) หมายถึงจำนวนไอออนที่แลกเปลี่ยนได้เมื่ออยู่ในสภาวะการใช้งานจริง ขึ้นอยู่กับสภาวะของการทำงาน เช่น อัตราการไหลของน้ำที่ต้องการบำบัด (Service flowrate) ระดับความเข้มข้นของการรีเจนเนอเรต (Regeneration level) อัตราการไหลของการรีเจนเนอเรต (Regeneration flowrate) เป็นต้น

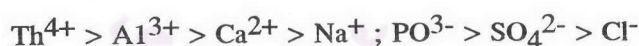
ความสามารถในการแลกเปลี่ยนทั้งหมดของเรซินขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันทั้งหมดที่เกาะอยู่บนโครงสร้างโพลีเมอร์ การบอกค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนทั้งหมด เช่น เรซินแบบ SAC หมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนต จะแสดงอยู่ในรูปของ มิลลิอิกลิวาเลนท์ ต่อกรัมของเรซินแห้ง (Milliequivalent/gram, meq/g) หมายถึงจำนวนมิลลิกรัมสมมูลย์ของไอออนที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้ต่อน้ำหนักของเรซินแห้ง 1 กรัม (Dry-weight capacity) กรณีของเรซินแบบ SBA มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนมีค่าเปลี่ยนแปลงมากกว่าเรซินแบบ SAC เมื่อเรซินมีความชื้นจะรายงานความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนในรูปของปริมาตรเปียก (Wet-volume capacity) โดยทั่วไปจะแสดงค่าเป็น อิกลิวาเลนท์ต่อลิตรของเรซิน (Equivalent/liter, eq/L) หรือในทางอุตสาหกรรมจะแสดงในหน่วยของ กิโลเกรน ของ  $\text{CaCO}_3$  ต่อ ลบ.ฟุต (Kilograins of  $\text{CaCO}_3/\text{cu.ft}$ ,  $\text{kg}/\text{ft}^3$ ) ซึ่ง  $1 \text{ kg}/\text{ft}^3$  จะเท่ากับ  $21.8 \text{ eq/L}$  โดยทั่วไป SAC ในรูปของโซเดียมมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประมาณ  $2 \text{ eq/L}$  และ SBA ในรูปของคลอไรด์จะมีค่าระหว่าง  $1.0-1.4 \text{ eq/L}$  ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนได้จริง จะใช้เมื่อเรซินกำลังใช้งาน ซึ่งจะมีปริมาณแตกต่างกันตามลักษณะของไอออน โดยทั่วไปจะรายงานความสามารถในการแลกเปลี่ยนเชิงปริมาตร เมื่อมีการเติมน้ำเข้าไปในระบบแล้ว ซึ่งจะเป็นปริมาตรของเรซิน ที่มีน้ำอยู่ระหว่างโครงสร้าง เรียกปริมาตรของเรซินนี้ว่า **Bed volume**

2.5 ขนาดของเรซิน (Partical size) เรซินมีลักษณะเป็นเม็ดกลมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางระหว่าง  $0.04-1.0 \text{ มม.}$  (  $325-18 \text{ เมส}$ ) ในทางการค้าจะใช้เรซินขนาด  $20-50$  และ  $50-100$  เมส ขนาดของเรซินมีผลต่ออัตราเร็วของการแลกเปลี่ยนไอออน โดยเรซินที่มีขนาดเล็กจะมีอัตราการแลกเปลี่ยนเร็วกว่าขนาดใหญ่ และผลต่อแรงดันภายในคอลัมน์ โดยเรซินขนาดเล็กต้องใช้แรงดันสูงกว่าขนาดใหญ่

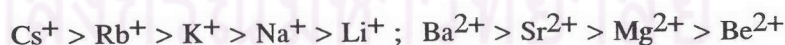
2.6 ความเสถียร (Stability) ความเสถียรของเรซินมีผลต่อลักษณะการใช้งาน และอายุของเรซิน ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อความเสถียรของเรซินทางกายภาพได้แก่ แรงเค้น ซึ่งทำให้โครงสร้างของเรซินเปลี่ยนรูป และอุณหภูมิที่สูงเกินไปจะทำให้คุณสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของเรซิน เช่น เรซิน SBA Type I ความสามารถในการแลกเปลี่ยนลดลงเนื่องจากสูญเสียหมู่เมทิล (methyl) และเอมีน (amine) จากวงแหวนเบนซีน ซึ่งการสูญเสียขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ จะให้น้ำมีเมทานอล (methanol) และไตรเมทิลเอมีน (trimethylamine) เจือปนอยู่ ถึงแม้ว่าจะมีปริมาณน้อยและไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ แต่จะให้น้ำมีกลิ่น คล้ายกลิ่นควาปลา ส่วนเรซิน SBA Type II ความสามารถในการแลกเปลี่ยนลดลงเนื่องจากการเปลี่ยนแปลง ระหว่างไนโตรเจนกับหมู่เอทานอล ทำให้เรซิน กลายสภาพเป็น WBA โดยทั่วไป SBA Type I มีอายุการใช้งานประมาณ 5-6 ปี และ 3-5 ปี สำหรับเรซิน SBA Type II ที่อุณหภูมิปรกติ ส่วนปัจจัยทางเคมีที่มีผลกระทบต่อความเสถียรของเรซินได้แก่การถูกออกซิไดซ์ด้วยคลอรีนอิสระ (free chlorine) เช่นกรณีของเรซินแบบ SAC ส่วนปัญหาที่มีผลต่อความเสถียรของเรซินแบบ SBA จะทำให้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนลดลง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชัน

2.7 ความเฉพาะเจาะจงต่อไอออน (Ion Selectivity) ความเฉพาะเจาะจงของการแลกเปลี่ยนไอออนขึ้นอยู่กับความแรงของประจุและขนาดของประจุ โดยความแรงของประจุมีผลต่อการแลกเปลี่ยนมากที่สุด (Arden, 1968) อ้างถึงรายงานของ Kunin ว่าสามารถแบ่งความเฉพาะเจาะจงได้ 3 ประการคือ

ประการที่ 1 ที่ความเข้มข้นต่ำและอุณหภูมิปรกติ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนจะเพิ่มขึ้น เมื่อวาเลนซ์อิเล็กตรอนของไอออนที่แลกเปลี่ยนเพิ่มขึ้น เช่น



ประการที่ 2 ที่ความเข้มข้นต่ำ อุณหภูมิปรกติและวาเลนซ์อิเล็กตรอนคงที่ ความสามารถในการแลกเปลี่ยน จะเพิ่มขึ้นตามเลขอะตอม เช่น



ประการที่ 3 ที่ความเข้มข้นของไอออนสูง ความแตกต่างขึ้นอยู่กับศักยภาพของวาเลนซ์อิเล็กตรอน เช่น  $\text{Na}^+$  กับ  $\text{Ca}^{2+}$  หรือ  $\text{NO}_3^-$  กับ  $\text{SO}_4^{2-}$  ในบางกรณี ไอออนที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่า อาจจะมีศักยภาพในการแลกเปลี่ยนต่ำกว่า  $\text{I}^-$  และ  $\text{NO}_3^-$  ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเดียว เช่น  $\text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Br}^-$

เมื่อเรียงลำดับความเฉพาะเจาะจงตามจำนวนของอิเล็กตรอน มีดังนี้

โมนอวาเลนซ์ :  $Ag^+ > Co^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$

ไดวาเลนซ์ :  $Pb^{2+} > Hg^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mg^{2+} > Mn^{2+}$

ไตรวาเลนซ์ :  $Fe^{3+} > Al^{3+}$

2.8 อัตราแลกเปลี่ยน (Exchanger rate) อัตราการแลกเปลี่ยนระหว่างไอออนในสารละลาย กับไอออนที่เกาะอยู่บนผิวของเรซินจะขึ้นอยู่กับปัจจัยดังต่อไปนี้

ขนาดของเรซิน เรซินที่มีขนาดเล็กจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีกว่าเรซินที่มีขนาดใหญ่

อัตราการไหล อัตราการไหลช้าการแลกเปลี่ยนจะมีประสิทธิภาพดีกว่าอัตราการไหลเร็ว แต่จะต้องไม่ต่ำกว่า 1-2 gpm/ft<sup>3</sup> แต่สำหรับขั้นตอนการรีเจนเนอเรตจะอยู่ระหว่าง 0.5-5 gpm/ft<sup>3</sup> ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเวลาของการเริ่มต้น ทำงานรอบใหม่

ความเข้มข้นของสารละลาย เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น ต้องลดอัตราการไหลลง เพื่อให้การแลกเปลี่ยนเกิดได้อย่างสมบูรณ์

ขนาดของช่องว่างภายในเรซิน การเชื่อมต่อแบบไขว้ของโครงสร้างเรซิน มีผลต่อขนาดของช่องบนเรซิน ถ้าเพิ่มองศาการเชื่อมต่อจะลดการพองตัวและพื้นที่ผิวของเรซิน

### 3. การออกแบบ

การออกแบบระบบที่ใช้วิธีแลกเปลี่ยนไอออน โดยทั่วไปจะบรรจุเรซินไว้ในคอลัมน์ (Column) และผ่านสารละลายของไอออนลงไป การออกแบบจะต้องคำนึงถึงปัจจัยของน้ำเสีย เช่น อนุพันธ์ที่มีประจุและไม่มีประจุ, อุณหภูมิ, พีเอช, ค่าการนำไฟฟ้า, ความขุ่น และความหนาแน่น นอกจากนี้ต้องพิจารณาถึงคุณภาพของน้ำหลังผ่านการเรซิน และปริมาณของเสียสูงสุดที่ไม่เกินข้อกำหนด สารเคมีที่ใช้ ต้นทุนของค่าก่อสร้างและดำเนินการ รวมทั้งต้องคำนวณหาความสามารถในการแลกเปลี่ยนสูงสุด ระดับของการรีเจนเนอเรต การหลุดรอดออกมาของไอออนในขั้นตอนผ่านน้ำเสียดังต่อไปนี้ (Leakage) เพื่อกำหนดรอบการทำงาน ซึ่งในการปฏิบัติงานอาจจะมีประสิทธิภาพต่ำกว่าที่คำนวณได้

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสม เช่น อัตราการไหลของน้ำเสีย ซึ่งขึ้นอยู่กับเรซินที่เลือกใช้ ปริมาณสารที่ใช้รีเจนเนอเรต และความเข้มข้นของสารละลาย ที่แตกต่างกัน

การทดลองหา "Saturation loading curve" และ Elution curve โดย loading curve จะได้จากการทดลองผ่านน้ำเสียที่มีองค์ประกอบคงที่เข้าสู่เรซิน จนกระทั่งเรซินและไอออน

ถึงจุดสมดุล เป็นกราฟแสดงความเข้มข้นของไอออนในรูปของ กรัมสมมูลต่อลิตร หรือนอร์มอลิตี้ กับปริมาตรของน้ำที่ผ่านเข้าไปในระบบจนถึงจุดที่เรซิน อิ่มตัว (saturation loading) และ จุดที่เรซินไม่สามารถแลกเปลี่ยนได้อีก (breakthrough) ดังนั้นอาจเรียก loading curve ว่า breakthrough curve ซึ่งหมายถึงกราฟที่แสดงจุดที่เรซินไม่สามารถจับไอออนได้อีก โดยทั่วไปจะรายงานปริมาตรของน้ำเป็น จำนวนเท่าของปริมาตรเรซินในคอลัมน์ (bed volume) กราฟที่ได้นี้จะ มีลักษณะเดียวกันไม่ว่าจะใช้คอลัมน์ขนาดใดก็ตาม

อัตราการไหลที่เหมาะสม จะช่วยลดต้นทุนก่อสร้างระบบบำบัดน้ำเสีย อัตราการไหลมี 2 ลักษณะ คือ อัตราการไหลแบบปริมาตร (Volumetric flow rate) จะใช้ในหน่วยของ gpm/ft<sup>3</sup>, BV/hr หรือ L/L-hr ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของเวลาที่สารละลายสัมผัสกับเรซิน และ อัตราไหลต่อพื้นที่ผิว (surface area loading rate) จะใช้ในหน่วยของ gpm/ft<sup>2</sup> หรือ m/hr แสดงถึง อัตราไหลผ่านเรซิน โดยทั่วไปจะควบคุมอัตราการไหลของน้ำเสียอยู่ในช่วง 1-10 gpm/ft<sup>3</sup>

การนำเรซินกลับมาใช้ใหม่ สามารถทำได้โดยการนำเรซินที่จับไอออนไว้นั้นมา รีเจนเนอเรต โดยใช้สารเคมี ในที่นี้เรียกว่า ดัวรีเจนเนอเรนต์ ที่ความเข้มข้นที่เหมาะสม กราฟที่ แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาตรสารรีเจนเนอเรนต์กับความเข้มข้นของไอออนที่รีเจนเนอเรต ได้ เรียกว่า elution curve ทำให้ทราบถึงการรีเจนเนอเรตมีประสิทธิภาพสูงสุด ซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัย ต่างๆเช่น ความเข้มข้น อัตราการไหล และปริมาตรของสารรีเจนเนอเรนต์ที่ใช้ โดยทั่วไปจะใช้ อัตราการไหลอยู่ในช่วง 2-5 BV/hr หรือต่ำกว่าจุดที่เหมาะสมที่สุด เมื่อใช้ความเข้มข้นของรีเจนเนอเรนต์ต่ำลง การหากราฟความเข้มข้นของดัวรีเจนเนอเรนต์ที่เหมาะสม สามารถทำได้โดยการ กำหนดอัตราไหลคงที่ของแต่ละระดับความเข้มข้น จะทำให้ทราบถึงระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุด ส่วนอัตราการไหลที่เหมาะสมหาได้โดยการคงระดับความเข้มข้นสารรีเจนเนอเรนต์ที่เหมาะสม แล้วเปลี่ยนอัตราการไหล โดยปกติที่อัตราการไหลช้า จะทำให้เกิดการรีเจนเนอเรตได้ดีที่สุด แต่อัตราการไหลช้า มีผลต่อระยะเวลาการทำงานของระบบเป็นอย่างมาก เมื่อทราบความเข้มข้น และอัตราการไหลที่เหมาะสม สามารถหาปริมาณของสารที่ใช้รีเจนเนอเรตได้ โดยทั่วไปจะแสดง ในรูป กรัมของรีเจนเนอเรนต์ต่อลิตรของเรซิน (หรือปอนด์ของรีเจนเนอเรนต์ต่อลบ.ฟุตของ เรซิน) จาก elution curve จะทำให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมที่สุด (Optimum point) และค่าจะ ใกล้เคียงกันไม่ว่าจะใช้คอลัมน์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเท่าใด

เมื่อทราบปริมาตรเรซินที่ต้องการแล้ว สามารถหาขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง และความยาวของท่อได้ ถ้าเส้นผ่าศูนย์กลางมีขนาดมากกว่า 12-15 ฟุต ควรใช้ 2 ท่อ และความสูงอยู่ในช่วง 2.5-9 ฟุต (Simon, 1991)

$$\text{Resin Volume (ft}^3\text{)} = \frac{\text{Treated Water Flowrate (gpm)}}{\text{Volume Flowrate (gpm/ft}^3\text{)}}$$

การแลกเปลี่ยนไอออนได้ไม่ดี เนื่องจากการกระจายตัวของสารละลายเหนือผิวของเรซินเกิดได้ไม่ดี ทำให้การไหลลงสู่ด้านล่างของคอลัมน์ของไอออนที่ไม่ถูกแลกเปลี่ยนอาจหลุดรอดออกมา (channeling)

#### 4. ขั้นตอนการทำงาน

ประกอบด้วยขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

- 1) การเริ่มต้นทำงาน (Service cycle) หรือ Exhaustion เป็นการนำน้ำเสียผ่านเรซิน เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน น้ำที่ผ่านออกมาจะเป็นน้ำที่ปราศจากไอออน
- 2) การล้างย้อนกลับ (Backwash) เป็นการปล่อยน้ำให้ไหลสวนทางกับการผ่านน้ำเสีย เพื่อป้องกันเรซินอัดตัวแน่น และขจัดสิ่งเจือปนที่อาจติดอยู่ด้านบนของคอลัมน์ โดยทั่วไปมักล้างย้อนกลับให้เรซินขยายตัว ร้อยละ 50-70 ใช้เวลาประมาณ 5-15 นาที
- 3) การรีเจนเนอเรต (Regeneration) เป็นการชะ (Elute) ไอออนที่เรซินจับไว้ ออกมาด้วยสารละลายรีเจนเนอแรนต์ และทำให้เรซินกลับสู่สภาพเดิม เพื่อการใช้งานในรอบต่อไป
- 4) การล้างด้วยน้ำแบบช้า (Slow displacement rinse) เป็นขั้นตอนการล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดสารรีเจนเนอแรนต์ที่ตกค้างอยู่ออกให้หมด โดยใช้อัตราการไหลเดียวกับอัตราการไหลของการรีเจนเนอเรต ปริมาตรของน้ำที่ใช้ประมาณ 2-3 เท่า ของปริมาตรเรซิน
- 5) การล้างด้วยน้ำแบบเร็ว (Fast rinse) เป็นการล้างเพื่อเตรียมเรซินให้อยู่ในสภาพการใช้งานในรอบต่อไป โดยล้างด้วยอัตราการไหลเดียวกับอัตราการไหลของการผ่านน้ำเสียนานประมาณ 10-30 นาที
- 6) สิ้นสุดการทำงาน (End of Service run)

#### 5. เทคนิคการรีเจนเนอเรต

วิธีการรีเจนเนอเรต แบ่งตามทิศทางการไหลมี 2 วิธี คือ

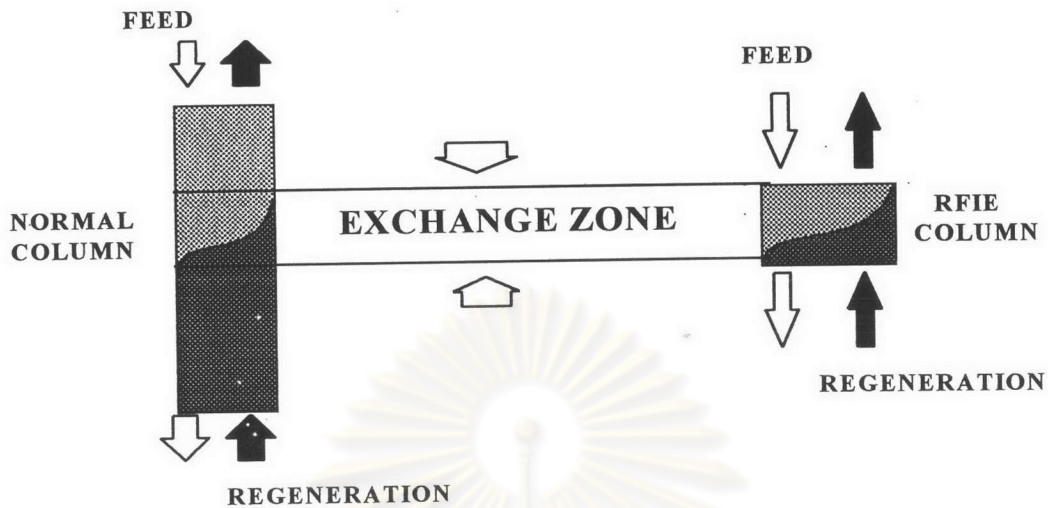
5.1 วิธีแบบที่สารรีเจนเนอแรนต์ไหลทิศทางเดียวกับน้ำเสีย (Cocurrent Operation) เป็นวิธีพื้นฐานโดยผ่านสารที่ใช้รีเจนเนอเรต ทิศทางเดียวกับน้ำที่ต้องการบำบัด โดยผ่านเข้าด้านบนและไหลออกด้านล่างของคอลัมน์ เป็นวิธีที่ง่าย เหมาะสำหรับระบบที่การรั่วไหลของไอออนไม่สำคัญมาก และสามารถรีเจนเนอเรตได้ง่าย แต่วิธีนี้ต้องใช้สารเคมีมาก ความเข้มข้น

สูง และใช้เวลานาน รวมทั้งเกิดปัญหาจากรั่วไหลของไอออน (Leakage) ซึ่งเกิดจากไอออนที่รีเจนเนอเรตไม่หมด เคลื่อนลงสู่ด้านล่างของคอลัมน์ และหลุดออกมาเมื่อทำการผ่านน้ำเสียในการทำงานรอบต่อไป ทำให้น้ำที่ได้ไม่บริสุทธิ์

5.2 วิธีแบบที่สารรีเจนเนอเรนท์ไหลทิศทางตรงข้าม (Counter-current operation) วิธีนี้สารรีเจนเนอเรนท์ จะไหลสวนทิศทางกับการไหลของน้ำที่ต้องการบำบัด ซึ่งจะเกิดการรีเจนเนอเรตอย่างสมบูรณ์ มีการรั่วไหลของไอออนที่ไม่ต้องการน้อย และใช้สารเคมีอย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า โดยใช้สารรีเจนเนอเรนท์น้อยกว่าแบบไหลทิศทางเดียวกันถึงร้อยละ 50 (ASCE,1969) เหมาะสำหรับระบบที่ต้องการความบริสุทธิ์ของน้ำสูง ลดการใช้สารเคมีและมีของเสียปริมาณน้อย วิธีนี้สามารถออกแบบให้มีการทำงานแบบต่อเนื่องได้ (Continuous counter-current) โดยใช้คอลัมน์หลายๆชุด ต้นทุนก่อสร้างแพงกว่า เพราะต้องใช้ระบบควบคุมแบบอัตโนมัติ แต่ลดแรงงานลง และใช้สารเคมีสำหรับรีเจนเนอเรตอย่างมีประสิทธิภาพ ระบบที่ทันสมัยที่สุดมีการทำงานอย่างต่อเนื่องทุกส่วน โดยมีการทำงานแบบที่เรียกว่า **Reciprocating Flow Ion Exchange (RFIE)** มีการทำงานคล้ายกับแบบ Continuous counter current ประกอบด้วยคอลัมน์ จำนวน 3 ชุด ขณะที่ชุดที่ 1 รับน้ำเสีย ชุดที่ 2 จะทำการรีเจนเนอเรต เมื่อน้ำเสียผ่านชุดที่ 1 แล้วจะรีเจนเนอเรตต่อทันที เมื่อชุดที่ 2 รับน้ำเสียต่อจากชุดแรก ชุดที่ 3 จะอยู่ในขั้นตอนการล้างด้วยน้ำ ซึ่งทำให้ลดขนาด ปริมาณ เรซิน และค่าก่อสร้างลง รวมทั้งประหยัดเวลาด้วย (Gutcho ,1982)

การรีเจนเนอเรตแบบทิศทางเดียวกันต้องใช้คอลัมน์สูง 2 - 4 เมตร แต่สำหรับระบบ RFIE สามารถลดลงเหลือเพียง 5 - 60 เซนติเมตร เนื่องจากเรซินที่อยู่ในคอลัมน์ไม่ได้เกิดการแลกเปลี่ยน หรือรีเจนเนอเรตทั้งหมด แต่จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นแถบแคบๆ เฉพาะช่วงบริเวณตรงกลาง (Exchanger zone) เท่านั้น ดังภาพที่ 2.6 และบริเวณนี้จะมีการเลื่อนขึ้นและลงตามขั้นตอนการทำงาน





ภาพที่ 2.6 แสดงบริเวณที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน (Exchanger zone)

การรีเจนเนอเรตแบบทิศทางเดียวกับการไหลของน้ำเสียและแบบสวนทิศทางมีประสิทธิภาพแตกต่างกัน ดังภาพที่ 2.7 ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบการแลกเปลี่ยนไอออนและการรีเจนเนอเรตด้วยวิธี cocurrent กับ counter current

การแลกเปลี่ยนไอออนและการรีเจนเนอเรตแบบ cocurrent แสดงดังภาพที่ 2.7.1 จากภาพ ก. เรซินมีไอออน  $H^+$  อย่างสมบูรณ์ เมื่อผ่านน้ำเสียในทิศทางไหลลง ภาพ ข. แสดงถึงสภาพของเรซินเมื่อสิ้นสุดการผ่านน้ำเสีย จะมีไอออนของ แคลเซียม แมกนีเซียม และ โซเดียมผสมกันอยู่ เมื่อล้างย้อนกลับ เรซินจะมีการขยายตัว ทำให้ไอออนผสมกัน เป็นผลให้ ไอออนแยกออกเป็นส่วนๆ ดังภาพ ค. และเมื่อรีเจนเนอเรตในทิศทางไหลลง ดังภาพ ง. แคทไอออนจะถูกแลกเปลี่ยนด้วยไอออน  $H^+$  จากบนลงล่าง และเหลือไอออนของ  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  และ  $Na^+$  ตกค้างอยู่ด้านล่างของคอลัมน์ ปริมาณของแคทไอออนเหล่านี้ ขึ้นอยู่กับปริมาณของกรดที่ใช้รีเจนเนอเรต เมื่อผ่านน้ำเสียในรอบการทำงานต่อไป ไอออน  $H^+$  ที่ถูกแลกเปลี่ยนจากด้านบนของคอลัมน์ จะเคลื่อนลงมาด้านล่าง เกิดการแลกเปลี่ยนกับแคทไอออนที่ตกค้างอยู่ และหลุดออกมาพร้อมกับน้ำที่บำบัดแล้ว เรียกว่าเกิดการ รั่วไหล (Leakage) ส่วนมากเป็นไอออนของโซเดียม เพราะสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนของไฮโดรเจนได้ง่าย แต่ถ้าวรีเจนเนอเรตด้วยกรดเข้มข้นสูง จะเกิดการรั่วไหลจากไอออนของ  $Ca^{2+}$  และ  $Mg^{2+}$  ด้วย

การแลกเปลี่ยนไอออนและการรีเจนเนอเรตด้วยวิธี counter-current แสดงดังภาพที่ 2.7.2 ซึ่งภาพ จ. แสดงถึงเรซินที่มีไอออน  $H^+$  อย่างสมบูรณ์ เมื่อผ่านน้ำเสียในทิศทางย้อนขึ้นดังภาพ ฉ. จะเกิดการแลกเปลี่ยน เช่นเดียวกับภาพ ข. แต่ในทิศทางตรงข้าม เมื่อทำการรีเจนเนอเรตในทิศทางไหลลง ดังภาพ ช. การกระจายตัวของไอออนจะคล้ายกับภาพ ง. ใส่น้ำเสียอีกครั้งหนึ่ง

ในรอบการทำงานต่อไป จะไม่เกิดการรั่วไหลของแคทไอออน เพราะจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน บริเวณด้านที่น้ำไหลเข้า แทนที่จะเป็นด้านที่ไหลออก (Arden, 1968)

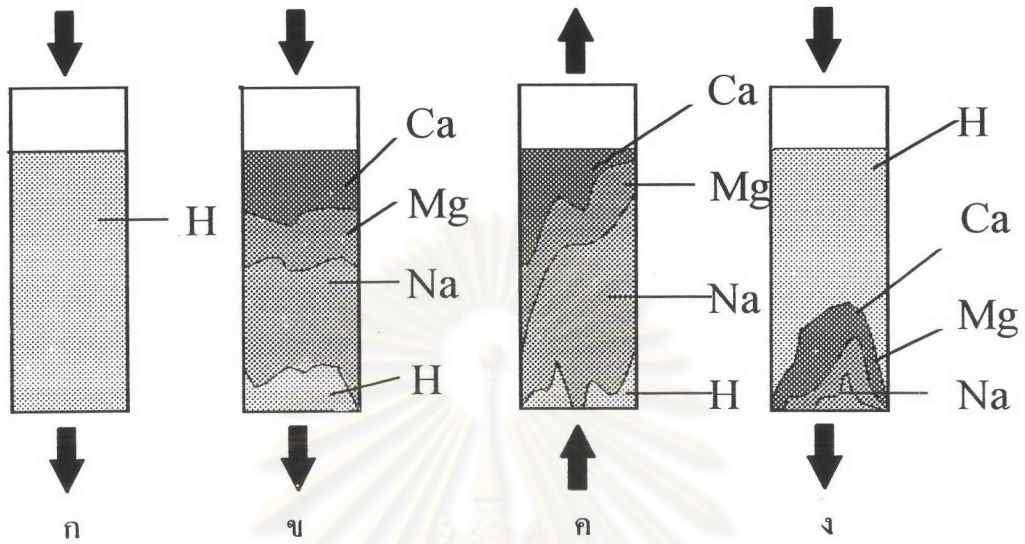
การรีเจนเนอเรตแบบทิศทางเดียวกันต้องใช้เกรด 2-4 เท่าของความสามารถในการแลกเปลี่ยนของเรซินที่ใช้งาน (Operating capacity) ซึ่งอาจมากกว่าทฤษฎีถึงร้อยละ 200-400 แต่ในการรีเจนเนอเรต แบบย้อนทางสามารถลดลงเหลือร้อยละ 125-150 เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพ และประหยัดค่าใช้จ่าย เนื่องจากใช้สารเคมีปริมาณน้อย และของเสียที่เกิดขึ้นน้อยกว่า แต่ต้นทุนค่าก่อสร้างจะสูงกว่าแบบไหลทิศทางเดียวกัน และระบบนี้จะมีประสิทธิภาพสูง ถ้าเรซินที่ใช้สามารถป้องกันการฟุ้งกระจาย (Fluidizing) ขณะทำการรีเจนเนอเรต ในขณะที่มีการไหลย้อนขึ้น เรซินจะมีการเคลื่อนไหว จะมีผลต่อส่วนที่แลกเปลี่ยนไอออน ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนได้ดีขึ้น มีวิธีป้องกันการเรซินฟุ้งกระจาย 3 วิธี

วิธีที่ 1 ใส่เรซินให้เต็มคอลัมน์และควรมีถังบรรจุน้ำไว้เหนือคอลัมน์ สำหรับล้างย้อนกลับ (backwash)

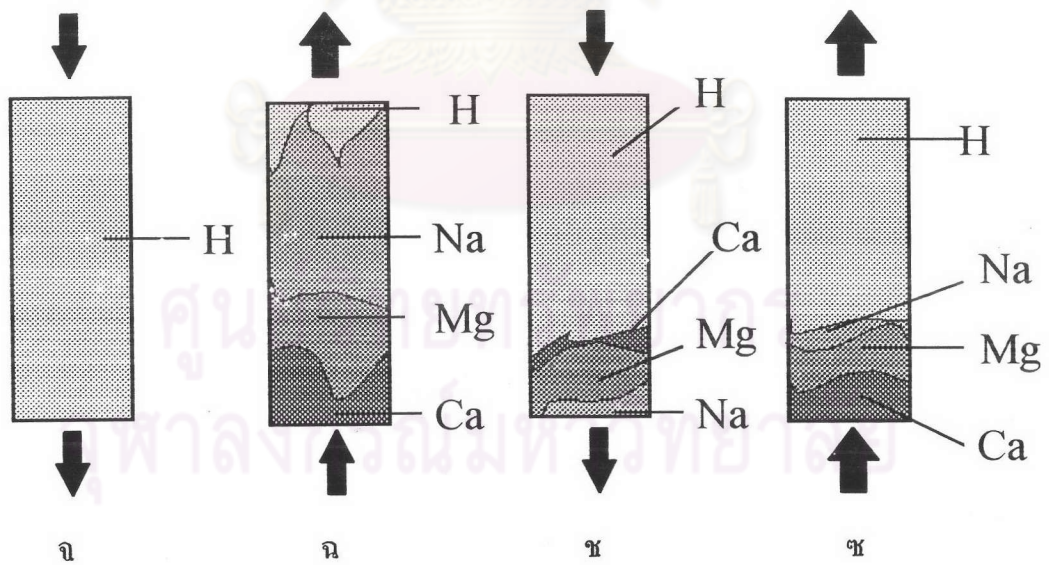
วิธีที่ 2 ใช้วัสดุเม็ดกลมๆ ที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี บรรจุไว้ด้านบนของคอลัมน์ สำหรับขั้นตอนผ่านน้ำเสียและรีเจนเนอเรต และควรมีถังเล็กๆ ไว้เก็บวัสดุที่บรรจุไว้ด้านบน เมื่อทำการล้างย้อนกลับ

วิธีที่ 3 ใช้อากาศหรือน้ำเป็นตัวกัน กรณีใช้น้ำจะเป็นการเพิ่มปริมาณของเสีย นอกจากระบบที่เรซินอยู่กับที่ (Fixed bed) ยังมีแบบที่ใช้เรซินผสม (Mixed beds) น้ำที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูงกว่าใช้เรซินชนิดเดียว การรีเจนเนอเรตใช้วิธีแยกกัน นอกจากนี้ยังมีวิธีที่บรรจุเรซินชนิด WBA หรือ WAC อยู่ด้านบนของเรซินแบบ SBA หรือ SAC ตามลำดับ (Layered beds) เพื่อประสิทธิภาพการรีเจนเนอเรต เนื่องจาก WBA หรือ WAC รีเจนเนอเรตได้ง่ายกว่า โดยใช้รีเจนเนอเรตในส่วนที่เกินจาก SAC หรือ SBA ปัจจุบันมีระบบที่สามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่อง โดยบางส่วนจะทำการแลกเปลี่ยนกับน้ำที่ต้องการบำบัด ในขณะที่เรซินส่วนอื่นทำการรีเจนเนอเรต และล้างไปพร้อมๆ กัน (Continuous contractor) ทำให้ใช้เรซินปริมาณน้อย และใช้ระยะเวลาสั้น แต่ระบบมีความซับซ้อนยุ่งยากมากกว่า แบบเรซินอยู่กับที่

2.7.1 การรีเจนเนอเรตแบบ Cocurrent



2. 2.7.2 การรีเจนเนอเรตแบบ Counter-current



ภาพที่ 2.7 แสดงตัวอย่างการแลกเปลี่ยนไอออนของการรีเจนเนอเรตด้วยวิธี cocurrent กับ counter current (Arden, 1968)

ข้อดีของการรีเจนเนอเรตแบบสวนทาง

- มีการรั่วไหลของไอออนในขั้นตอนผ่านน้ำเสีย น้อย

- ใช้สารเคมีในการรีเจนเนอเรชั่นน้อย ลดต้นทุนการดำเนินการ
- ลดปริมาณของเสียจากสารที่ใช้รีเจนเนอเรต
- ในน้ำสำหรับล้าง (Rinse) และการล้างย้อนกลับ (Backwash) เรซินน้อย
- ใช้เวลาในการทำงานน้อย

#### ข้อควรระวังสำหรับการรีเจนเนอเรตแบบสวนทาง

- ต้องป้องกันไม่ให้เรซินเคลื่อนไหว ขณะรีเจนเนอเรต
- ทำการล้างย้อนกลับเท่าที่จำเป็นเท่านั้น
- จะต้องให้สารละลายมีการกระจายตัวทั้งหมดไหลลง และไหลย้อนขึ้น
- ความยาวของคอลัมน์ควรไม่น้อยกว่า 150 เซนติเมตร
- ป้องกันฟองอากาศในคอลัมน์
- ล้างคอลัมน์ด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

#### 6. ต้นทุนของของวิธีแลกเปลี่ยนไอออน ประกอบด้วย

- เครื่องมือและอุปกรณ์
- ค่าเสื่อมราคาของเครื่องมือและอุปกรณ์
- ต้นทุนดำเนินการ ประกอบด้วย
  - ค่าสารเคมีสำหรับรีเจนเนอเรต
  - ค่าเสื่อมราคา
  - ดอกเบี้ยจากการลงทุน
  - ค่าเรซินที่ต้องเปลี่ยนเมื่อหมดอายุ
  - ค่าน้ำและค่าไฟฟ้า
  - ค่าบำรุงรักษาเครื่องมือและอุปกรณ์ โดยทั่วไปประมาณ ร้อยละ 5 ของเงินลงทุนต่อปี
- ค่ากำจัดของเสียที่เกิดขึ้น
- ค่าแรงงาน

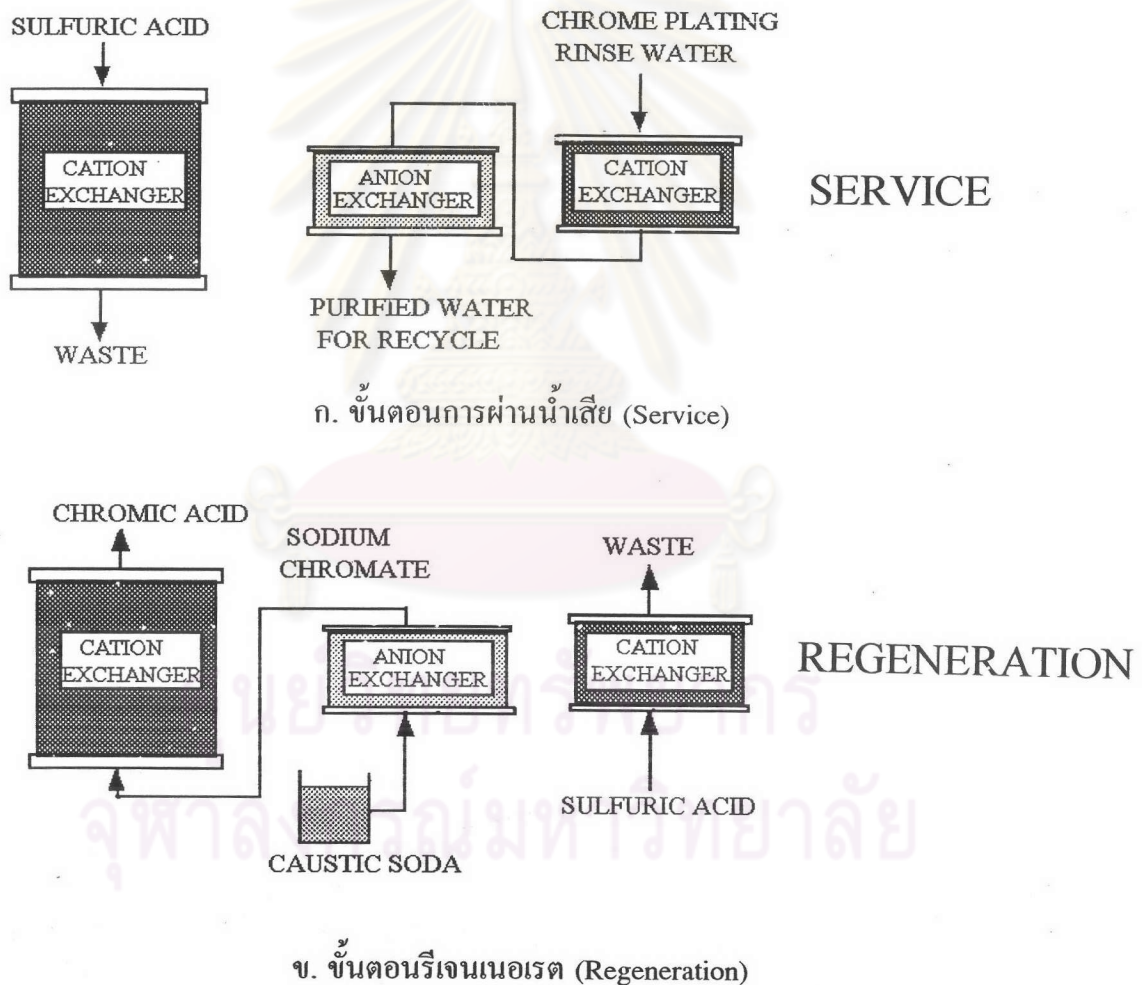
#### 7. การสกัดกลับโครเมียมจากน้ำทิ้งโรงงานชุบโครเมียม

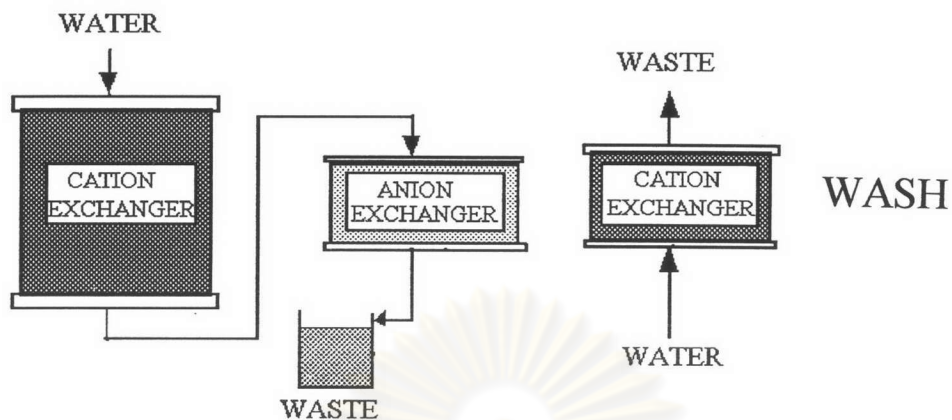
เป็นการประยุกต์วิธีแลกเปลี่ยนไอออนมาทำการแยกโลหะออกจากน้ำทิ้งจากโรงงานชุบโครเมียม ซึ่งส่วนมากเป็นน้ำที่ใช้ล้างชิ้นงาน (drag-out) จะมีกรดโครมิกเจือปนมาก น้ำทิ้งเหล่านี้จะมีโลหะชนิดอื่นเจือปนอยู่ด้วย ต้องแยกออกเพื่อให้กรดโครมิกที่สกัดได้มีความบริสุทธิ์

โลหะที่เจือปนส่วนมากมีประจุบวก เช่น นิกเกิล ( $\text{Ni}^{2+}$ ), ทองแดง ( $\text{Cu}^{2+}$ ) หรือ เหล็ก ( $\text{Fe}^{3+}$ ) น้ำที่ผ่านการบำบัดแล้วมีความบริสุทธิ์มากพอที่จะนำมาเป็นน้ำล้างผลิตภัณฑ์ใหม่ได้

ระบบที่ใช้ประกอบด้วยคอลัมน์จำนวน 3 ชุด โดยคอลัมน์ที่ 1 และ 3 บรรจุเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุบวก ส่วนคอลัมน์ที่ 2 บรรจุเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุลบ มีขั้นตอนการทำงานดังภาพที่ 2.8

ภาพที่ 2.8 แสดงขั้นตอนการแยกโครเมียมจากน้ำทิ้งโรงงานชุบโลหะ





ค. ขั้นตอนการล้างด้วยน้ำ (Wash)

การแยกโลหะที่มีประจุบวกที่เจือปนอยู่จะใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchanger) จับไว้ก่อน โดยแลกเปลี่ยนกับไอออน  $H^+$  ของเรซิน ส่วนไอออนของโครเมต ( $CrO_4^{2-}$ ) ซึ่งมีประจุลบ จะใช้เรซินแบบแลกเปลี่ยนไอออนลบ (Anion exchanger) จับไว้ โดยแลกเปลี่ยนกับไอออนของไฮดรอกไซด์ ( $OH^-$ ) ไอออนของเรซินที่ถูกแลกเปลี่ยนแล้วจะถูกพาลงมาด้านล่างของคอลัมน์ ทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ แยกโครเมตกลับคืนโดยการรีเจนเนอเรต ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ การแลกเปลี่ยนไอออนแสดงดังปฏิกิริยา

#### ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนของโครเมียม

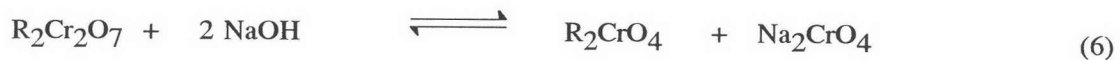
##### CHROMIC ACID



##### STRONG BASIC ANION RESIN



## REGENERATION



## RECOVERY ด้วย STRONG ACID CATION RESIN



การทำงานมีขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนการผ่านน้ำเสีย (Service) เริ่มต้นการทำงานด้วยการผ่านน้ำเสียเข้าคอลัมน์ที่ 1 แคทไอออนที่ปนมากับน้ำเสีย จะถูกแลกเปลี่ยนด้วย  $H^+$  ของเรซิน SAC แล้วไหลต่อไปยังคอลัมน์ที่ 2 ซึ่งบรรจุเรซิน SBA โมโนโครเมต และไดโครเมตจะถูกแลกเปลี่ยนโดย  $OH^-$  ในขั้นตอนแรก จะเกิดการแลกเปลี่ยนระหว่าง  $CrO_4^{2-}$  กับ  $OH^-$  และเปลี่ยนเป็น  $Cr_2O_7^{2-}$  ในที่สุด ดังสมการที่ 3 และ 4 น้ำที่ผ่านออกมาจะเป็นน้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized water) สามารถนำกลับไปใช้เป็นน้ำล้างผลิตภัณฑ์ หรือใช้ล้างเรซินในขั้นตอนต่อไป

ขั้นตอนการรีเจนเนอเรต (Regeneration) เมื่อเรซินเกิดการแลกเปลี่ยนประจุ ร้อยละ 60 ของปริมาณความสามารถ หรือน้ำที่ออกมามีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า 90 ไมโครโมห์ จะเริ่มทำการรีเจนเนอเรต ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (caustic soda) เกิดการแลกเปลี่ยนระหว่างไอออน  $CrO_4^{2-}$  และ  $Cr_2O_7^{2-}$  กับ  $OH^-$  โดยแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรก เมื่อเริ่มรีเจนเนอเรตด้วย caustic soda ไอออนจะมีทั้งโซเดียมโครเมต และโซเดียมไดโครเมต ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของสารละลาย สำหรับสมการที่ 5 และ 6 ไม่ใช่ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออน แต่เป็นปฏิกิริยาเคมี ระหว่างไดโครเมตบนเรซินกับ caustic soda เพื่อเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของโมโนโครเมต หลังจากนั้นจึงเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนของโมโนโครเมตไปเป็นไอออนของไฮดรอกซิล ดังสมการที่ 7

วิธีการสกัดกลับด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน สามารถสกัดกรดโครมิกกลับคืนได้ ประมาณ 4-6 ปอนด์ ต่อเรซินหนัก 1 ปอนด์ สำหรับเรซินแบบ Amberlite IRA-400 คิดเป็นร้อยละ

ละ 60 ของความจุตามทฤษฎี โดยใช้ caustic soda เป็นสารรีเจนเนอเรชั่น 5-10 ปอนด์ ต่อเรซิน 1 ลูกบาศก์ฟุต ด้วยวิธีรีเจนเนอเรตแบบย้อนทิศทาง

ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ของเรซินจะลดลงตามความสกปรกของ ตัวอย่างและของสารที่ใช้รีเจนเนอเรต การออกซิไดซ์โดยสารเคมีในน้ำ ความเข้มข้นของน้ำเสีย เป็นสิ่งกำหนดรอบการทำงาน วิธีนี้เหมาะสำหรับน้ำเสียที่มีปริมาณโลหะต่ำ เช่น น้ำทิ้งจากโรงงานชุบโลหะ ใช้พลังงานน้อย อายุการใช้งานนาน

ข้อจำกัดสำหรับการบำบัดด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน เกิดจากเรซินสำหรับแลกเปลี่ยนแคตไอออน ถูกสลาย (Degradation) ด้วยกรดโครมิก ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นสารออกซิไดซ์ที่แรง โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่สภาพพีเอชต่ำ (น้อยกว่า 0.1) และที่สภาวะความเข้มข้นของกรดโครมิกสูง (300-400 กรัมต่อลิตร) ถึงแม้ว่าเรซินที่ใช้มีอัตราส่วนเชื่อมต่อแบบไขว้สูงจะทนต่อปฏิกิริยาเคมี แต่จะใช้ได้ที่ความเข้มข้นของกรดโครมิกระหว่าง 150-200 กรัมต่อลิตร เรซินที่ใช้สำหรับแยกกรดโครมิกจะใช้เรซินแบบ SBA เนื่องจากมีความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนสูง มีความทนทานต่อการเกาะติดของสารอินทรีย์ (fouling) และปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำกว่าเรซินแบบ WBA (Calvin and Gold, 1979)

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย