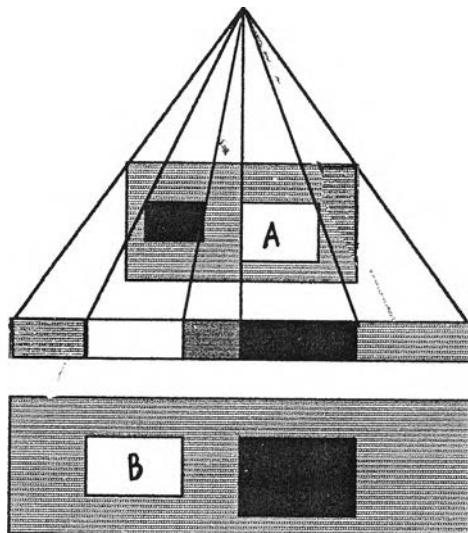


บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การกำเนิดภาพรังสี

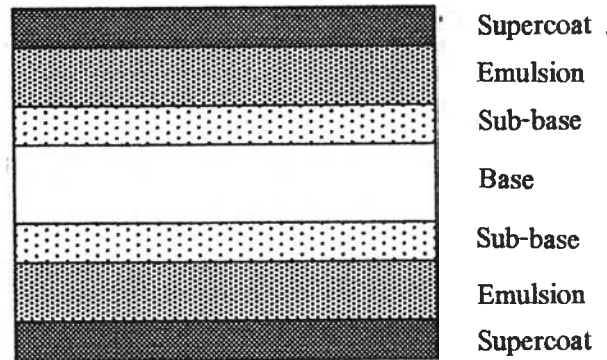
การถ่ายภาพรังสี (Radiography) อาศัยรังสีเอ็กซ์ (X-ray) ทำให้เกิดภาพ แต่เนื่องจากคุณสมบัติของรังสีเอ็กซ์แตกต่างจากแสงสว่างหลายประการ เช่น รังสีเอ็กซ์มีความยาวคลื่นสั้น (short wavelength) ซึ่งสามารถทะลุทะลวงผ่านวัตถุได้ดี แม้แต่อวัยวะของร่างกายส่วนที่หนา ๆ รังสีเอ็กซ์ก็ผ่านได้ อวัยวะส่วนต่างๆ ของร่างกายมีความหนาแน่นไม่เท่ากัน ปริมาณรังสีเอ็กซ์ที่ทะลุผ่านจะไม่เท่ากันด้วย ถ้าอวัยวะส่วนใดมีความทึบน้อยกว่ารังสีเอ็กซ์จะทะลุผ่านได้มาก ในกรณีของปอดซึ่งเป็นอวัยวะที่โปร่งและเต็มไปด้วยถุงลม ภาพรังสีที่ได้จะเห็นอวัยวะที่เป็นกระดูกมีสีขาว และบริเวณปอดจะเป็นสีดำ ซึ่งเรียกว่าเป็นภาพเนกาทีฟ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 เป็นภาพถ่ายรังสีของอวัยวะของร่างกาย สมมติให้ B เป็นกระดูกซึ่งทึบต่อแสง ให้ A เป็นส่วนที่โปร่งต่อรังสีเช่นปอด ความดำของภาพที่ปรากฏบนฟิล์มจะขึ้นอยู่กับปริมาณของแสงที่ทะลุผ่านวัตถุที่จะถ่ายมาถึงฟิล์ม ภาพที่ได้บนฟิล์ม B จะขาว A จะดำ บริเวณ A และ B จะเป็นสีเทา ส่วนขอบของฟิล์มที่ถูกรังสีโดยตรงโดยไม่มีวัตถุมาบังนั้นจะดำมากที่สุด

2.1.1 ส่วนประกอบของฟิล์มถ่ายภาพรังสี (Composition of radiographic film)

ฟิล์มถ่ายภาพรังสีประกอบด้วยชั้นต่าง ๆ ที่สำคัญ 4 ชั้น คือ แกนฟิล์ม ชั้นรองพื้น อิมัลชัน และตัวฉาบด้านนอก ซึ่งเรียงกันดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ภาพตัดของฟิล์มถ่ายภาพรังสีชนิดที่ฉาบอิมัลชัน 2 ด้านของแกนฟิล์ม ความหนาของแกนฟิล์มประมาณ 8/1000” ความหนาของชั้นอิมัลชัน 1/2000”

ชั้นแกนฟิล์ม (Base) และชั้นรองพื้น (Sub-base) จะทำหน้าที่รองรับและช่วยให้อิมัลชันเกาะติดกับแกนฟิล์มได้แน่น ซึ่งการเกิดภาพถ่ายรังสีจะเกิดขึ้นที่ชั้นอิมัลชันนี้ เนื่องจากมีผลึกของเงินเฮไลด์ (AgCl (Br, I)) กระจายอยู่ทั่วไปในเจลาติน (Gelatin) ที่เป็นตัวกลางให้ผลึกเงินแขวนตัวอยู่ในชั้นอิมัลชัน เมื่อผลึกเงินเฮไลด์เหล่านี้ถูกแสงจะมีความดำเกิดขึ้น ก็คือการเกิดภาพนั่นเอง ส่วนชั้นนอกสุดของฟิล์ม (Supercoat) ถูกเคลือบด้วยเจลาตินบางๆ เพื่อป้องกันไม่ให้ชั้นอิมัลชันเสียหายจากการขูดขีด และมีผิวมันเพื่อไม่ให้ฝุ่นและสิ่งสกปรกเกาะติด

2.1.2 การล้างฟิล์มถ่ายภาพรังสี (Film processing)

การล้างฟิล์มถ่ายภาพรังสี แบ่งออกได้เป็น 5 ขั้นตอน คือ

1. การสร้างภาพ (Development)
2. การล้างฟิล์มด้วยน้ำ (Intermediate rinsing)
3. การทำภาพให้คงที่ (Fixing)
4. การล้างน้ำขั้นสุดท้าย (Final rinsing)
5. การอบฟิล์มให้แห้ง (Drying)

2.1.2.1 การสร้างภาพ (Development)

การสร้างภาพ (Development) เป็นขั้นแรกของการล้างฟิล์ม เป็นขั้นต่อจากภาพแฝงซึ่งเป็นภาพที่เมื่อได้รับรังสีแล้ว จะมองไม่เห็นด้วยตาเปล่าจนกว่าจะมาทำให้เป็นภาพ ซึ่งมองเห็นได้ด้วยน้ำยาสร้างภาพ (Developer)

ผลึกเงินเฮไลด์ในอิมัลชันของฟิล์มจะเปลี่ยนเป็นโลหะเงิน (Metallic silver) เมื่อได้รับแสง น้ำยาสร้างภาพจะทำปฏิกิริยาทั้งกับผลึกที่ได้รับแสงและไม่ได้รับแสง ซึ่งผลึกที่ได้รับแสงจะรับอิเล็กตรอนจาก reducing agent ในน้ำยาสร้างภาพ แล้วเกิดเป็นอะตอมของธาตุเงิน จนกลายเป็นพื้นที่สีดำของธาตุเงิน ปฏิกิริยาการสร้างภาพนี้จะเกิดได้ดีในสภาวะที่เป็นด่าง ดังนั้นแผ่นฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนนี้แล้วจะมีน้ำยาสร้างภาพที่มีความเป็นด่างติดที่ผิวหน้าของฟิล์ม ซึ่งต้องกำจัดในขั้นตอนต่อไป

2.1.2.2 การล้างฟิล์มด้วยน้ำ (Intermediate rinsing)

เมื่อยกฟิล์มออกจากถังน้ำยาสร้างภาพแล้วผิวหน้าของฟิล์มยังอึดด้วยน้ำยา หากนำฟิล์มจุ่มลงในน้ำยาหยุดภาพทันที น้ำยาสร้างภาพที่ค้างอยู่จะทำให้เกิดผลเสีย ได้แก่ พีเอชของน้ำยาหยุดภาพจะสูงขึ้น เกิดรอยเปื้อนสีน้ำตาลจากออกซิเดชันของน้ำยาสร้างภาพ จึงต้องกำจัดน้ำยาสร้างภาพออกจากผิวหน้าของฟิล์ม โดยใช้น้ำล้างเพื่อทำให้ปฏิกิริยาของน้ำยาสร้างภาพช้าลง

2.1.2.3 การทำให้ภาพคงที่ (Fixing)

ฟิล์มหลังจากผ่านการสร้างภาพและล้างน้ำแล้ว ยังประกอบไปด้วยผลึกของเงินเฮไลด์ที่ไม่ถูกแสง ถ้าไม่ขจัดออกจะทำให้ฟิล์มไวแสงต่อไป ถ้าทิ้งไว้ภาพจะดำขึ้นเองจนคลุมภาพที่ต้องการทำให้ฟิล์มมัวทั้งแผ่น จึงต้องทำให้ฟิล์มผ่านขั้นตอนที่ 3 คือ การทำให้ภาพคงที่ หรือการทำให้ฟิล์มใส โดย fixing agent จะไปละลายผลึกเงินเฮไลด์ที่ยังไม่ถูกแสงและยังไม่สร้างภาพ ออกไปจากฟิล์ม สำหรับ fixing agent คือ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (น้ำยาไฮโป) ซึ่งเป็นผงละเอียดสีขาว และ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ซึ่งอยู่ในรูปของเหลว เนื่องจากฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนการสร้างภาพยังมีความเป็นด่าง จึงต้องหยุดความเป็นด่างหรือหยุดปฏิกิริยาการสร้างภาพที่ขั้นตอนการทำให้ภาพคงที่ โดยน้ำยาหยุดภาพที่มีความเป็นกรดอ่อน และเมื่อน้ำยาหยุดภาพผ่านการใช้งานแล้วจะมีเงินละลายอยู่เป็นจำนวนมาก

2.1.2.4 การล้างฟิล์มขั้นสุดท้าย (Final rinsing)

หลังจากฟิล์มผ่านขั้นตอนการล้างในถังน้ำยาหยุดภาพฟิล์มแล้ว ฟิล์มอิมัลชันจะมีสารเคมีต่าง ๆ ติดอยู่ เช่น สารเกลือเงินที่ละลายน้ำได้ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBr และอื่น ๆ จำเป็นต้องกำจัดสารเหล่านี้ ออกมิฉะนั้นจะทำให้ฟิล์มมีสีเหลือง และถ้าเก็บไว้นานสีจะเข้มขึ้น ถ้าง้างน้ำยาหยุดภาพฟิล์มไม่หมด ภาพจะซีดลงอีกด้วย

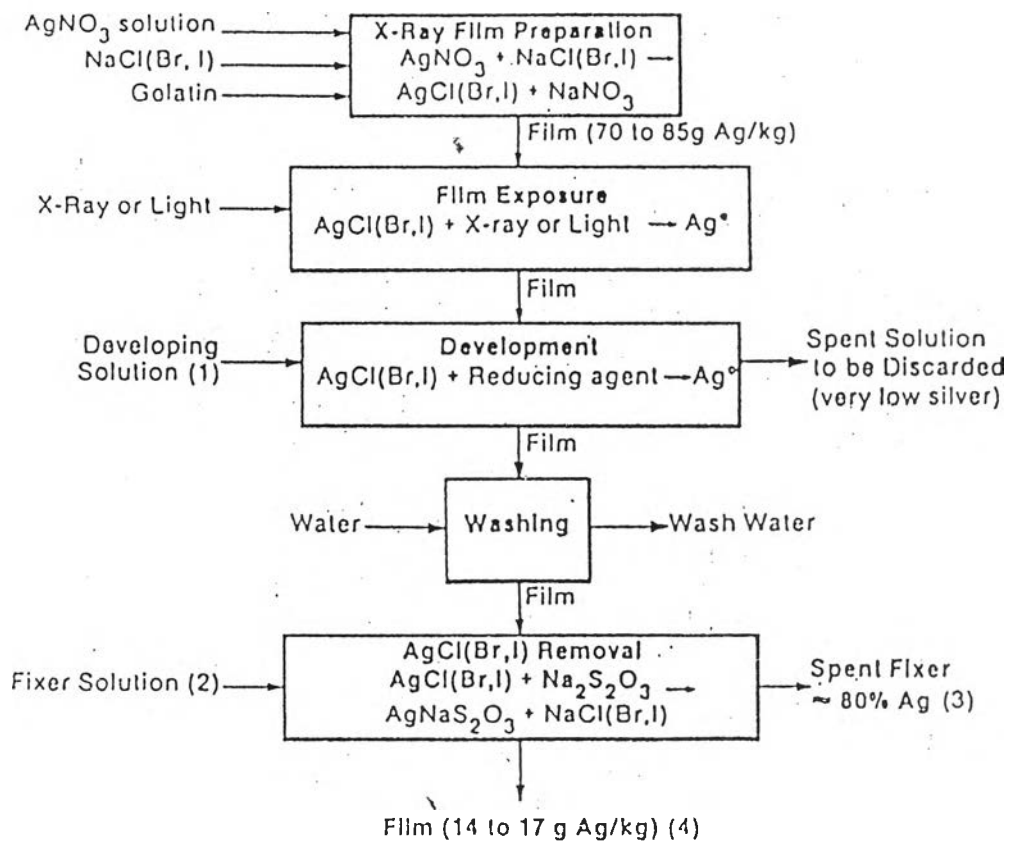
น้ำที่ใช้ล้างต้องสะอาด ควรเป็นน้ำที่ไหลหมุนเวียนตลอดเวลา และสามารถล้างผิวหน้าฟิล์มทั้งสองด้าน ได้ทั่วถึง

2.1.2.5 การอบฟิล์มให้แห้ง

นำฟิล์มที่ต้องการทำให้แห้งไปใส่ในตู้อบความร้อน ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและความชื้นได้ และภายในตู้ต้องมีการหมุนเวียนอากาศที่ดี

การถ่ายภาพรังสีและการล้างฟิล์มเอ็กซ์เรย์ที่มีเงินเจือปนในน้ำยาและฟิล์มดังแสดงในรูปที่

2.3



รูปที่ 2.3 กระบวนการสร้างและล้างภาพถ่ายรังสี (Kunda และคณะ 1988)

2.2 เทคโนโลยีการบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนัก

โลหะหนักที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียมีหลายรูปแบบ เช่น สารละลาย สารไม่ละลาย สารอนินทรีย์ รูปที่ถูกรอกซ์ไดต์ รูปที่ถูกรีดิวซ์ รูปอิสระ ตะกอนผลึก และสารประกอบเชิงซ้อน ดังนั้นการบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนัก สามารถทำได้โดยอาศัยกระบวนการอย่างใดอย่างหนึ่งหรือหลายอย่างรวมกัน ดังต่อไปนี้

2.2.1 การสร้างตะกอนผลึก (Precipitation)

เป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปโลหะที่ละลายน้ำ ให้อยู่ในรูปของผลึกแข็ง โดยวิธีต่อไปนี้

1. การเติมสารเคมีเพื่อไปทำปฏิกิริยากับโลหะหนักโดยตรง เกิดเป็นสารประกอบที่มีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ เช่นการเติมไฮดรอกไซด์ โซลไฟด์ หรือคาร์บอเนต
2. การเปลี่ยนสมดุลของปฏิกิริยาเคมี โดยการเติมสารที่ทำให้ความเข้มข้นของโลหะหนักที่ละลายน้ำมีค่าลดลง ได้แก่ การปรับพีเอช
3. การเปลี่ยนอุณหภูมิ เป็นการปรับเพื่อให้สารประกอบของโลหะนั้นมีค่าความสามารถในการละลายน้ำได้น้อยลง

2.2.2 การรวมตะกอน (Coagulation & flocculation)

เป็นกระบวนการในการทำให้ตะกอนผลึกขนาดเล็กที่ตกตะกอนยาก รวมตัวกันมีขนาดใหญ่ขึ้น สามารถตกตะกอนได้เร็วขึ้น

2.2.3 การตกตะกอน (Sedimentation)

เป็นกระบวนการที่ใช้ในการแยกตะกอนของแข็งออกจากน้ำ โดยสารประกอบโลหะหนักที่มีความหนาแน่นมากกว่าน้ำ สามารถตกตะกอนได้เร็ว กระบวนการนี้มักจะต่อจากกระบวนการสร้างตะกอนผลึกและการรวมตะกอน

2.2.4 การกรอง (Filtration)

เป็นกระบวนการแยกของแข็งออกจากน้ำ ด้วยวิธีการกรอง เนื่องจากตะกอนบางส่วนมีขนาดเล็กและแขวนลอย จะไม่สามารถแยกได้โดยกระบวนการตกตะกอนเพียงอย่างเดียว

2.2.5 ออกซิเดชันและรีดักชัน (Oxidation - reduction)

เป็นกระบวนการทางเคมีที่เกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างสารที่ใช้ทำปฏิกิริยา โดยอนุภาคใดที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนเรียกว่า ตัวรีดิวซ์ (reducing agent) แสดงว่าถูกออกซิไดซ์ คือถูกเพิ่มประจุบวกหรือมีออกซิเดชันสเตตเพิ่มขึ้น ในขณะที่อนุภาคที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนเรียกว่าตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) แสดงว่าถูกรีดิวซ์ คือ ถูกลดประจุบวกหรือออกซิเดชันสเตตลดลง ส่วนมากจะใช้ประโยชน์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันเพื่อเปลี่ยนไอออนที่มีอันตรายในสารประกอบให้อยู่ในรูปที่ไม่อันตรายหรือมีพิษน้อยลง เช่น โครเมียมประจุ+6 จะถูกออกซิไดซ์ เป็น โครเมียมประจุ+3 ซึ่งไม่มีอันตราย

2.2.6 การแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchange)

เป็นกระบวนการทางเคมี โดยน้ำเสียที่มีโลหะหนักที่มีประจุบวก หรือสารประกอบที่มีประจุลบ เมื่อผ่านเรซินก็จะถูกจับไว้(แลกเปลี่ยน)ในเรซิน ทำให้น้ำทิ้งมีสารปนเปื้อนน้อยลง แต่หลังจากใช้งานสักกระยะหนึ่งประสิทธิภาพจะต่ำลง ต้องทำการฟื้นฟูประสิทธิภาพ (regeneration) และได้ น้ำเสียที่มีความเข้มข้นของโลหะหนัก หรือสารประกอบสูงมาก อาจต้องพิจารณานำกลับมาใช้ใหม่หรือกำจัดด้วยวิธีอื่น

2.2.7 การระเหย (Evaporation)

เป็นกระบวนการใช้ความร้อนในการระเหยน้ำออกไป ทำให้ความเข้มข้นของน้ำเสียสูงขึ้นหรือกลายเป็นตะกอนเพื่อเป็นการลดปริมาณของเสียที่ต้องกำจัด พลังงานที่ใช้ อาจมาจากเชื้อเพลิง การถ่ายเทความร้อน หรือใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์

2.2.8 รีเวอร์ส ออสโมซิส (Reverse osmosis)

เป็นกระบวนการที่ใช้เพื่อแยกน้ำออกจากน้ำเสีย โดยใช้แรงดันอัดน้ำเสียผ่านเยื่อ semipermeable membrane ซึ่งเยื่อนี้มีคุณสมบัติยอมให้น้ำและสารบางอย่างผ่านไปได้ ดังนั้นจะได้ น้ำที่มีความสะอาด และน้ำเสียที่มีความเข้มข้นของโลหะหนักที่แยกได้สูง กระบวนการนี้ต้องใช้พลังงานมาก และต้องมีการควบคุมคุณภาพน้ำเสียที่จะเข้าระบบเพื่อป้องกันความเสียหายที่จะเกิดขึ้นคือแผ่น semipermeable membrane และโลหะหนักจะยังละลายอยู่ในน้ำเสียที่แยกได้ แต่น้ำเสียนี้มีปริมาณน้อย จึงถือว่าวิธีนี้เป็นการลดปริมาณน้ำเสีย

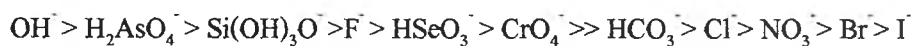
2.2.9 การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

ถ่านกัมมันต์มีรูพรุนมาก มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง เมื่อมีการสัมผัสกับน้ำเสียทำให้โลหะหนักต่าง ๆ ในน้ำถูกจับไว้ในช่องรูพรุน ทำให้น้ำทิ้งสะอาด แต่ถ่านกัมมันต์ที่ใช้งานแล้ว หากจับโลหะหนักไว้ไม่ควรกำจัดโดยการเผา

2.2.10 การดูดซับด้วย Activated alumina

โดยการบรรจุ Activated alumina ในรูป packed bed ไอออนลบของสารปนเปื้อนเช่น ฟลูออไรด์ เซเลเนียม humic จะแลกเปลี่ยนไอออนกับไฮดรอกไซด์บนผิวของ alumina

วิธีนี้จะแตกต่างกับการแลกเปลี่ยนประจุซึ่งไอออนลบที่เรซินจับไว้ได้น้อยที่สุดจะเป็นไอออนลบที่ alumina จับไว้ได้มากที่สุด จากการศึกษาแสดงให้ทราบว่า ระหว่างช่วงพีเอช 5.5-8.5 เรียงลำดับไอออนที่เรซินชอบได้ดังนี้



2.2.11 การแยกด้วยไฟฟ้า (Electrolysis)

เป็นกระบวนการแยกโลหะออกจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น น้ำเสียที่มีโลหะหนัก เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในขั้วไฟฟ้า ไอออนของโลหะจะรับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นโลหะเกาะที่แผ่นขั้วไฟฟ้าที่ต่อกับขั้วลบของแหล่งกำเนิดไฟฟ้า ทำให้แยกโลหะหนักออกจากสารละลายได้ วิธีนี้เหมาะสมต่อการสกัดโลหะนั้นออกมาเพื่อใช้ประโยชน์อื่น เนื่องจากจะได้โลหะที่ค่อนข้างบริสุทธิ์

2.3 หลักในการเลือกใช้กระบวนการต่าง ๆ

หลักในการเลือกใช้กระบวนการสกัดเงินอย่างใดอย่างหนึ่งหรือหลายอย่างนั้น จะต้องพิจารณาความเหมาะสมต่าง ๆ ในหัวข้อต่อไปนี้

1. ลักษณะของน้ำเสียก่อนบำบัด
2. คุณภาพของน้ำทิ้งที่ต้องการ
3. พื้นที่ที่ต้องใช้ทั้งหมด

4. ค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียและตรวจสอบคุณภาพ
5. ความยากง่ายในการเดินระบบและความปลอดภัย
6. ความเป็นไปได้ในการนำของเสียกลับมาใช้ใหม่ หรือการสกัดสิ่งที่มีค่ากลับคืน
7. กากที่ต้องกำจัดหลังจากที่สกัดโลหะมีค่ากลับคืนแล้ว

2.4 กรรมวิธีการสกัดเงินจากน้ำยาหยุดภาพฟิล์มที่หมดสภาพแล้ว (Silver extraction)

จากขั้นตอนการล้างฟิล์มเอ็กซ์เรย์ที่กล่าวมาในหัวข้อ 2.1.2 เงินจะอยู่ในชั้นอิมัลชันของฟิล์มในรูปของเงินเฮไลด์ เมื่อนำฟิล์มไปล้าง ขั้นตอนแรกคือการสร้างภาพเงินเฮไลด์จะกลายเป็นโลหะเงินติดบนฟิล์มเป็นภาพสีดำ ส่วนเงินเฮไลด์ที่ไม่ถูกแสงจะถูกขจัดออกจากฟิล์ม โดยน้ำยาหยุดภาพฟิล์ม (โซเดียมไรโอซัลเฟต) เกิดเป็นสารประกอบเงินละลายสะสมอยู่ในน้ำยาหยุดภาพฟิล์ม ซึ่งเป็นส่วนที่น่าสนใจสำหรับการแยกสกัดเงิน รูปที่ 2.3 แสดงให้เห็นว่ามีเงินเจือปนอยู่มากถึง 80%

การสกัดเงินจากน้ำยาหยุดภาพฟิล์ม ทำได้จากน้ำยาที่หมดสภาพแล้วหรือน้ำยาที่กำลังใช้อยู่ และต้องการใช้น้ำยานั้นต่อไปอีกสักกระยะหนึ่ง สำหรับการสกัดเงินจากน้ำยาที่หมดสภาพแล้ว สารเคมีที่เป็นส่วนผสมของน้ำยาจะเสียไป ไม่สามารถนำมาใช้ได้ อีก ส่วนการสกัดจากน้ำยาที่กำลังใช้งานอยู่นั้น จะเป็นวิธีการสกัดเฉพาะ โลหะเงินซึ่งเป็นส่วนเกินในน้ำยาออกมาเท่านั้น ส่วนสารประกอบของสารเคมีอื่น ๆ จะไม่เสียหายและสามารถใช้น้ำยานั้นต่อไปได้อีก เพราะการที่มีปริมาณของโลหะเงินในน้ำยาหยุดภาพฟิล์มมาก ๆ จะลดปฏิกิริยาการหยุดภาพของน้ำยา จากการศึกษาพบว่า ถ้ามีโลหะเงินเข้มข้น 10 กรัมต่อน้ำยาหยุดภาพ 1 ลิตร จะต้องใช้เวลาทำให้ฟิล์มใสเป็นสองเท่าของการใช้น้ำยาใหม่ ถ้าปริมาณของโลหะเงินมีความเข้มข้นสูงมากขึ้นถึง 20 กรัมต่อน้ำยา 1 ลิตร น้ำยาจะใช้งานต่อไปไม่ได้เลย (Hudson 1970) ซึ่งวิธีการสกัดเงินจากน้ำยาที่ยังใช้งานอยู่นี้ จะช่วยยืดอายุของน้ำยาหยุดภาพฟิล์มได้

ก่อนทำการสกัดเงินต้องทราบปริมาณเงินในน้ำยาหยุดภาพว่ามีมากน้อยเท่าไร เพราะการพยายามสกัดเงินในขณะที่น้ำยาหยุดภาพยังไม่เสื่อม หรือมีความเข้มข้นของเงินน้อย จะเป็นการเสียหายและสิ้นเปลือง สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณเงินในน้ำยาหยุดภาพมีหลายวิธี เช่น ใช้กระดาษทดสอบเงินโดยเฉพาะ (Silver estimating paper) เมื่อจุ่มกระดาษทดสอบลงไปในน้ำยาหยุดภาพ ถ้ามีปริมาณเงินเพียงพอ กระดาษจะเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสีดำทันทีหรือการใช้สารเคมีโดยการไตเตรด โดยการนำน้ำยาหยุดภาพมาไตเตรดกับสารละลายโซเดียมไรโอไซยาเนต (Sodiumthiocyanate

solution) โดยใช้ ferric salt เป็น indicator ซึ่งเป็นวิธีของ The Phillip A Hunt Company สำหรับวิธีของ Eastman Kodak Company จะใช้สาร Thioacetamide เติมลงไปใต้น้ำยาหยุดภาพ แล้วดูการตกตะกอนของเงิน(เอกสารของEastman Kodak Company 1979)

ในปัจจุบันมีวิธีที่จะสามารถสกัดเงินจากน้ำยาหยุดภาพอยู่หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีจะมีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกัน อาจใช้วิธีเดียวหรือหลายวิธีรวมกันก็ได้ ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมและคุณภาพน้ำที่ต้องการบำบัด สำหรับในที่นี้จะกล่าวถึงเพียง 5 วิธี ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.4.1 การสร้างตะกอนผลึกโดยวิธีทางเคมี (Chemical precipitation)

วิธีนี้เป็นกระบวนการทำให้ไอออนของเงินที่ละลายอยู่ในน้ำยาหยุดภาพฟิล์มเอ็กซ์เรย์กลายเป็นตะกอนผลึก หลังจากนั้นจึงแยกตะกอนผลึกได้โดยการตกตะกอนหรือการกรอง แล้วนำมาทำให้แห้งก่อนนำไปหลอมหรือสกัดด้วยสารเคมีเพื่อนำเงินกลับมาใช้ใหม่ได้ สารเคมีที่ใช้สร้างตะกอนผลึก ได้แก่ โซเดียมซัลไฟด์ ซึ่งใช้กันมานาน มีลักษณะเป็นเกล็ดสีเหลือง

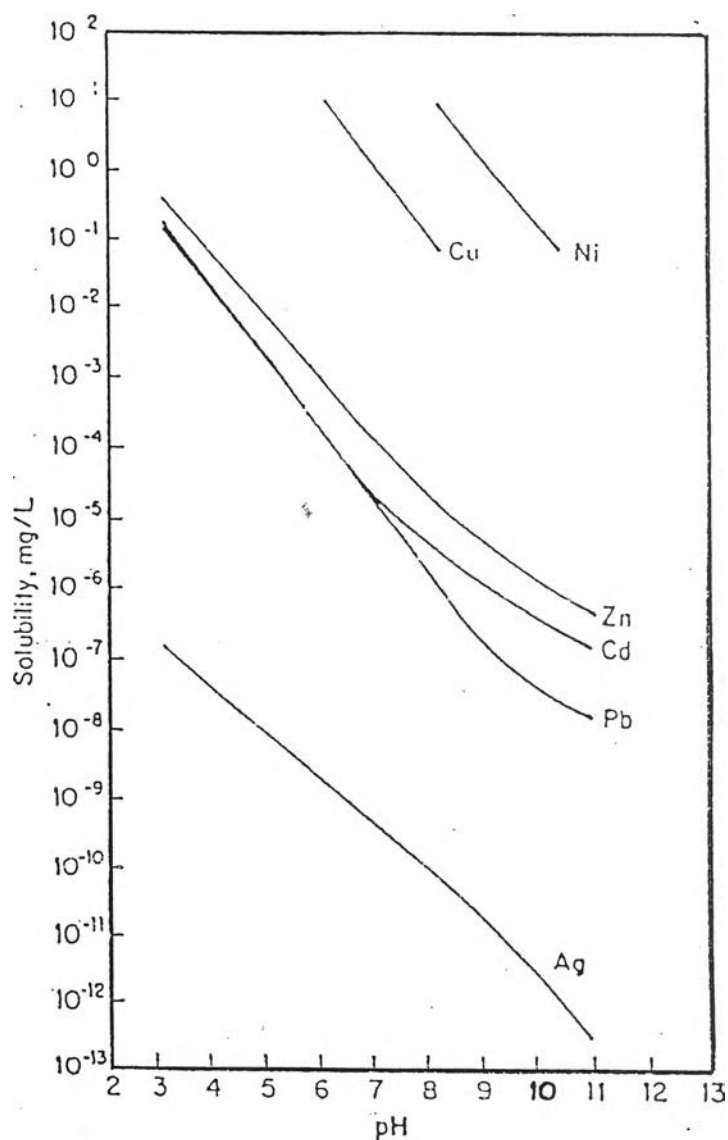
การสร้างตะกอนผลึกเงินโดยใช้โซเดียมซัลไฟด์เป็นสารเคมี ต้องทำกับน้ำยาที่มีสมบัติเป็นด่าง เพราะในการทำปฏิกิริยาในน้ำยาที่มีความเป็นกรดจะเกิดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งมีกลิ่นรุนแรงและเป็นพิษต่อผู้ทำการสกัดและสิ่งแวดล้อม จากการศึกษาพบว่าช่วงพีเอชที่เหมาะสมคือ 7.5-11.0 (Eastman Kodak Company 1979) นอกจากนี้จะไม่เกิดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์แล้ว ยังเป็นช่วงที่ตกตะกอน Ag_2S ได้ดีดังแสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งทำการปรับพีเอชให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และการสร้างตะกอนผลึกควรทำในบริเวณที่มีการระบายอากาศที่ดี

หลังจากที่สร้างตะกอนผลึกเงินตามเวลาที่ต้องการแล้ว กรองผลึกออกเพื่อนำไปทำให้แห้ง โดยนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ $105^{\circ}C$

นอกจากใช้โซเดียมซัลไฟด์เป็นสารเคมีเพื่อสร้างตะกอนผลึกได้ซิลเวอร์ซัลไฟด์แล้ว จากการศึกษาอื่น ๆ อาจใช้ โซเดียมโบโรไฮไดรด์, โซเดียมไดโครโอไนท์ ซึ่งเป็นสารรีดิวซ์เพื่อสร้างตะกอนผลึกโลหะเงิน(CookและLander1970) รวมทั้งการใช้โพลิโธคาร์บอเนต, ไดเอทิลไดโครโอคาร์บอเนต(Davis 1990) และ 2,4,6-trimercapto-5-triazine sodium salt (Knorrelและคณะ 1988, SpearsและSentell 1992)

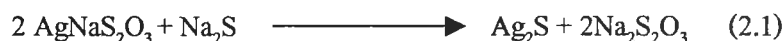
การใช้สารออกซิไดส์ เป็นสารเคมีในการสร้างตะกอนผลึก จะเกิดการออกซิไดส์ไฮโอซัลเฟต เป็น เติตระไฮโอเนต หรือซัลเฟตก่อน แล้วจึงเกิดผลึก Ag_2S สำหรับสารออกซิไดส์ ที่ใช้เช่น โซเดียมไฮโปคลอไรต์, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ โอโซน ข้อเสียของการใช้สารเคมีกลุ่มนี้ คือ ต้องใช้ปริมาณมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณเงินที่ได้

ข้อดีของการสร้างตะกอนผลึกด้วยสารเคมี คือ บำบัดน้ำเสียที่มีปริมาณมากได้เร็วและลดความเข้มข้นของเงินได้ค่อนข้างต่ำ ซึ่งต้องควบคุมการแยกน้ำกับตะกอนให้ดี ส่วนข้อเสียคือ อาจเกิดการปนเปื้อนของตะกอนที่แยกได้ไม่สมบูรณ์ลงไปในสารละลายหรือน้ำใส ความเป็นพิษตะกอนหรือโลหะหนัก และความยุ่งยากในการจัดการน้ำยาเคมี

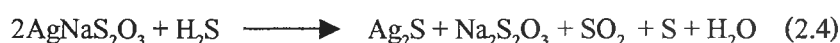
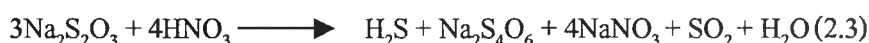
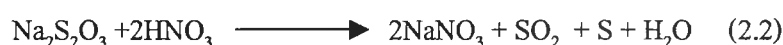


รูปที่ 2.4 ความสามารถในการละลายของโลหะซัลไฟด์ (อ้างอิงใน พวงรัตน์ 1994)

ในการวิจัยครั้งนี้ สารเคมีที่ใช้เป็นสารสร้างตะกอนผลึกเงินจากน้ำยาหยุดภาพซึ่งอยู่ในรูป AgNaS_2O_3 ได้แก่ โซเดียมซัลไฟด์ และกรดไนตริก ซึ่งเป็นสารเคมีที่ใช้สร้างตะกอนผลึกที่หาง่าย และจากการศึกษา พบว่า ผลของการสร้างตะกอนผลึกเงินเป็นที่น่าพอใจ โดยโซเดียมซัลไฟด์ทำปฏิกิริยาตามสมการดังนี้



สำหรับกรดไนตริกจะทำปฏิกิริยากับน้ำยาหยุดภาพตามสมการต่อไปนี้ (Kunda et.al 1988)



ปฏิกิริยาสุดท้ายที่เกิดขึ้นจะได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยานี้ คือ Ag_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, S และ SO_2 เมื่อกรองแยกตะกอนผลึกจากน้ำใสแล้ว ตะกอนที่นำไปวิเคราะห์ปริมาณเงินประกอบด้วย Ag_2S และ S

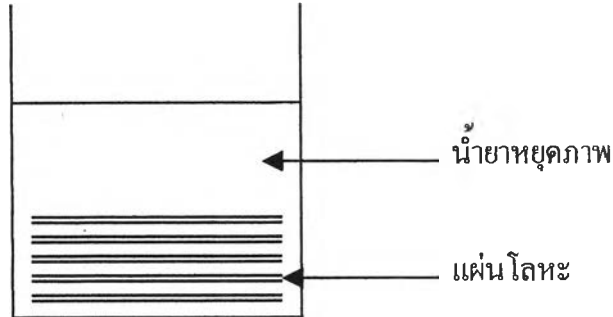
2.4.2 การแทนที่โลหะ (Metallic replacement / Cementation)

วิธีนี้อาศัยหลักการแทนที่ไอออนเงินด้วยไอออนของโลหะชนิดอื่นที่มีความเป็นโลหะต่ำกว่า (Base metal) คือโลหะเหล่านี้ต้องมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนต่ำกว่าไอออนของเงิน ดังนั้นเมื่อนำแผ่นโลหะอื่นมาจุ่มลงในน้ำยาหยุดภาพ จะทำให้เกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



จากปฏิกิริยาข้างต้นจะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้คือ เมื่อนำแผ่นโลหะอื่นจุ่มลงในน้ำยาหยุดภาพ แผ่นโลหะนั้นจะละลายกลายเป็นไอออนของโลหะและอิเล็กตรอน ดังนั้นในน้ำยาหยุดภาพจะมีไอออนของโลหะอยู่ 2 ชนิด คือ ไอออนของเงินกับไอออนของแผ่นโลหะที่จุ่ม ต่อมาไอออนทั้งสองจะพยายามดึงอิเล็กตรอนเข้ามา ไอออนของเงินจะกลายเป็นโลหะเงินได้ต้องมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนสูงกว่าไอออนของแผ่นโลหะ เงินที่เป็นของแข็งนี้จะเคลือบอยู่บริเวณผิวของแผ่นโลหะที่สัมผัสกับน้ำยาหยุดภาพ ในขณะที่เดียวกันแผ่นโลหะที่จุ่มลงไปก็จะ

ละลายไปในน้ำยาด้วย ทำให้แผ่นโลหะนั้นค่อย ๆ สึกกร่อน ต้องมีการเปลี่ยนแผ่นโลหะ ซึ่งแสดงวิธีการแทนที่โลหะในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 วิธีการสกัดเงินโดยการแทนที่โลหะ

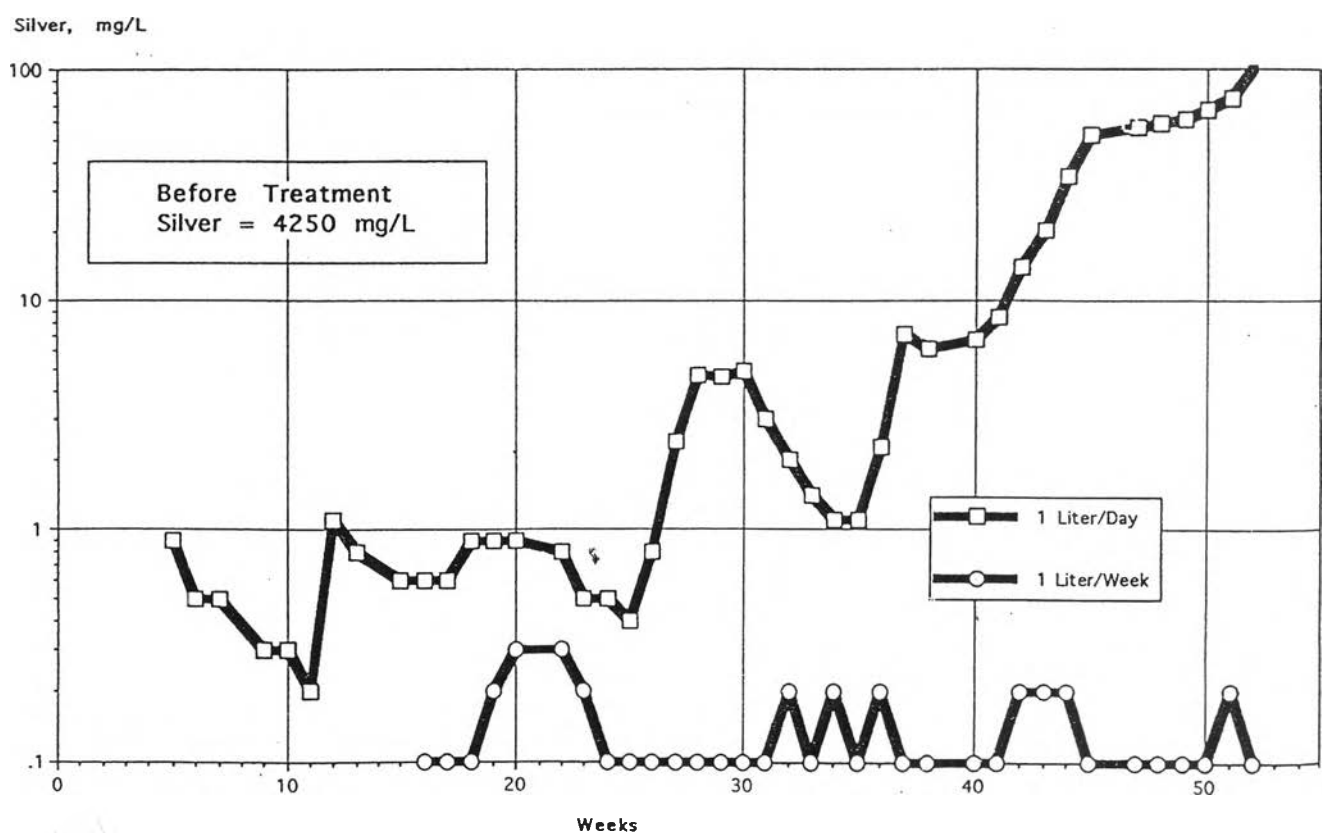
จากการศึกษาพบว่าโลหะที่จะใช้ในการแทนที่ไอออนของเงินได้ มีอยู่หลายชนิดเช่น ทองแดง สังกะสี อลูมิเนียม ขดลวดเหล็ก แต่เมื่อพิจารณาถึงราคา และผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมแล้ว ควรเป็นโลหะที่หาได้ง่ายเช่น เหล็ก หรือ ทองแดง เนื่องจากสังกะสีจะทำให้น้ำยาที่ผ่านการสกัดแล้วมีความเป็นพิษ ส่วนอลูมิเนียมจะแสดงสมบัติการแทนที่ไม่แน่นอน อาจเป็นเพราะอลูมิเนียมเองมีแนวโน้มที่จะเกิดสารประกอบออกไซด์เคลือบผิวไว้ ส่วนทองแดงและสังกะสีมีราคาแพงและมาตรฐานน้ำทิ้งก็เข้มงวดกว่าเหล็ก(Cooley 1993)

ความเป็นกรด-เบส ของน้ำยาก็เป็นตัวแปรที่สำคัญ ในกรณีที่สกัดเงินด้วยเหล็ก ถ้าความเป็นกรดมากจะทำให้เหล็กละลายลงไปในสารละลายดีขึ้น ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น แต่ก็ทำให้เหล็กสึกกร่อนเร็วขึ้นด้วย สำหรับช่วงพีเอชของน้ำยาที่เหมาะสมคือ 4.0-6.5

การทดสอบว่าการแยกเสร็จสมบูรณ์เมื่อใดนั้น ทำได้โดยใช้กระดาษทดสอบเงินจุ่มลงไป ในน้ำยาแล้วเทียบกับสีในคู่มือ ว่ายังมีไอออนของเงินเหลืออยู่ในน้ำยาอีกประมาณเท่าใด หรืออาจจะใช้แผ่นทองแดงจุ่มลงไป ในน้ำยาประมาณ 20 วินาที ถ้าแผ่นทองแดงเปลี่ยนเป็นสีเทาหรือดำ แสดงว่ายังมีไอออนของเงินเหลืออยู่ในน้ำยาอีก แสดงว่าการสกัดยังไม่เสร็จสมบูรณ์ จากการศึกษาเวลาที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ คือ 12 ชั่วโมง(Hudson 1970)

ปัจจุบันมีอุปกรณ์สำเร็จเป็นคอลัมน์เพื่อบรรจุขดลวดเหล็กโดยน้ำยาจะไหลออกจากเครื่องล้างฟิล์มและเกิดปฏิกิริยาแทนที่โลหะ ซึ่งเป็นคอลัมน์ขนาดใหญ่ 15-25 แกลลอนที่สามารถบำบัดน้ำยาปริมาณมาก ๆ รวมถึงน้ำล้างฟิล์ม ด้วยอัตราไหล 200-300 มิลลิลิตรต่ออนาที มีประสิทธิภาพในการลดเงินได้เหลือ 1-100 มิลลิกรัมต่อลิตร และทางอุตสาหกรรมมักใช้ 2 คอลัมน์ขนานกัน (Baird และคณะ 1988)

สำหรับน้ำยาล้างฟิล์มที่มีปริมาณน้อย เช่น จากคลินิกทันตกรรม ได้ทดลองใช้ Kodak Recovery Cartridge, Junior Model 2 บำบัดน้ำยาหุคภาพฟิล์ม 1 ลิตรต่อวัน และ 1 ลิตรต่อสัปดาห์ สามารถลดเงินได้เหลือ 0.1- 0.3 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ดังแสดงผลในรูปที่ 2.6 (Cooley 1990)



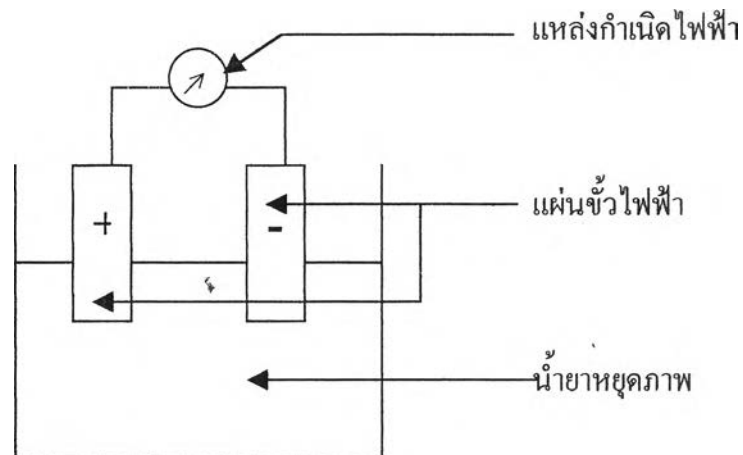
รูปที่ 2.6 ผลการทำงานของ Kodak Recovery Cartridge, Junior Model 2 โดยน้ำเสียมีปริมาณน้อย (1 ลิตร/วัน และ 1 ลิตร/สัปดาห์) (Cooley 1990)

แม้ว่าการแทนที่โลหะจะสกัดเงินจากน้ำยาล้างฟิล์มได้ดีและไม่สิ้นเปลืองพลังงาน หรือมีค่าใช้จ่ายมาก แต่ก็ยังมีข้อเสียอยู่หลายประการ เช่น เหล็กที่ทำปฏิกิริยากับน้ำยาจะเกิดการสะสม ดังนั้นหากข้อบังคับมาตรฐานการทิ้งของเหล็กเข้มงวด การแทนที่โลหะอาจใช้ไม่ได้ อีกทั้งเหล็กอาจตกตะกอนผลึกในรูปสนิมอุดตันท่อระบายน้ำ และการแยกเงินออกจากขดลวดเหล็กก็ทำได้ยากกว่าการแยกเงินออกจากแผ่นสแตนเลสที่ใช้ในการสกัดเงินด้วยไฟฟ้า

2.4.3 การสกัดเงินด้วยไฟฟ้า (Electrolytic extraction)

การสกัดเงินด้วยไฟฟ้าเป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กัน โดยอาศัยหลักการคล้าย ๆ กับการแทนที่ด้วยโลหะ คือ ทำให้ไอออนของเงินในน้ำยาหุคภาพรับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นโลหะเงิน โดยใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงเป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่ไอออนของเงิน โลหะเงินที่เกิดขึ้นจะไปเกาะอยู่ที่แผ่นขั้วไฟฟ้าที่ต่อกับขั้วลบ (ขั้วแคโทด) จากการศึกษพบว่าควรใช้สแตนเลส และแผ่นขั้วไฟฟ้าที่ต่อกับขั้วบวกของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าควรเป็นแท่งคาร์บอน

แหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงจะถูกนำไปต่อกับแผ่นขั้วไฟฟ้า 2 แผ่น โดยต่อกับขั้วบวกและขั้วลบของแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง หลังจากนั้นจึงนำแผ่นขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 แผ่นนี้จุ่มลงในน้ำยาหุคภาพ และให้กระแสไฟฟ้าแก่แผ่นขั้วไฟฟ้าทั้งสอง เพื่อเริ่มปฏิบัติการสกัดเงินด้วยไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 วิธีการสกัดเงินด้วยไฟฟ้า

ในระบบของการสกัดเงินด้วยไฟฟ้า เงินที่ละลายอยู่ในน้ำยาหุคภาพที่หมดสภาพแล้วจะอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนไซโอซัลเฟต ซึ่งจะแตกตัวดังสมการต่อไปนี้



หากปฏิกิริยาการแตกตัวตามสมการที่ 2.8 เกิดขึ้นบริเวณใกล้กับขั้วแคโทด จะทำให้ไอออนของเงินในน้ำยาหยุดภาพลดลง โดยการรับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นโลหะเงินเกาะที่ขั้วแคโทดดังสมการนี้



เมื่อไอออนของเงินใน $(\text{AgS}_2\text{O}_3)^-$ แตกตัวและกลายเป็นโลหะเงินเกือบทั้งหมดแล้ว ความเข้มข้นของ $(\text{AgS}_2\text{O}_3)^-$ เองจะลดลง ทำให้ไอออนของโซโธซัลเฟตทำปฏิกิริยารับอิเล็กตรอนเกิดเป็นซัลไฟด์ (Self oxidation of thiosulfate to sulfate) ดังสมการ



S^{2-} ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับ Ag^+ เกิดเป็น Ag_2S ซึ่งเป็นสารปนเปื้อน ทำให้เงินที่สกัดได้มีความบริสุทธิ์ลดลง เนื่องจากเงินในรูปของ Ag_2S ที่เกาะขั้วแคโทดในขั้นนี้เกิดตามสมการ



ดังนั้นในระหว่างการสกัดเงินด้วยไฟฟ้า จึงต้องมีการกวนน้ำยาหรือเขย่าขั้วแคโทดเพื่อรักษาความเข้มข้นของเงินในน้ำยาให้มีสภาพเป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้น้ำยาที่มีความเข้มข้นของเงินคงที่ และเป็นการยับยั้งปฏิกิริยาตามสมการที่ 2.10 และ 2.11 รวมทั้งควบคุมปริมาณกระแสไฟฟ้าไม่ให้สูงหรือต่ำจนเกินไป

2.4.4 การแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchange)

กระบวนการแลกเปลี่ยนประจุใช้สกัดเงินออกจากน้ำล้างหลังจากผ่านการหยุดภาพ จะได้ผลดีกว่าใช้สกัดเงินออกจากน้ำยาที่มีความเข้มข้นสูง กระบวนการแลกเปลี่ยนประจุประกอบไปด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. Exhaustion เป็นการนำเงินออกจากน้ำยา โดยใช้วิธีแลกเปลี่ยนกับประจุที่อยู่บนผิวของเรซินซึ่งมีประจุเหมือนกัน การเลือกเรซินนั้นก็เป็นสิ่งสำคัญ เพราะมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ (Absorption capacity) และการนำเงินออกจากเรซินในระหว่างขั้นตอนรีเจนเนอเรชัน

(Regeneration) โดยซิลเวอร์ไทโอซัลเฟตที่มีประจุลบในน้ำยาจะแลกเปลี่ยนประจุกับ ไทโอซัลเฟต, ไบซัลเฟต หรือคลอไรด์

2. Backwash เป็นการกำจัดอนุภาคอื่นๆ ที่ถูกจับโดยเรซินออกไป

3. Regeneration โดยใช้สารละลายรีเจนเนอเรนท์(Regenerant) เช่น แอมโมเนียม ไธโอซัลเฟต(Cooley 1981) หรือ โซเดียมไฮโปคลอไรท์(Kreiman 1984) และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นการนำเงินที่ถูกดูดซับอยู่บนเรซินออกมา หลังจากนั้นสามารถแยกเงินออกมาอีกครั้งหนึ่ง โดยใช้วิธีอื่น เช่น การแทนที่ด้วยโลหะ หรือการสกัดด้วยกระแสไฟฟ้า ซึ่งวิธีนี้สามารถนำเงินกลับมาใช้ใหม่ได้

4.Rinsing เป็นการล้างเรซินด้วยน้ำเพื่อล้างเอาสารละลายรีเจนเนอเรนท์ส่วนที่ยังเกาะติดอยู่ออกไป วิธีการแลกเปลี่ยนประจุสามารถควบคุมได้โดยอัตโนมัติ

ความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของเรซินเพื่อการดูดซับซิลเวอร์ไทโอซัลเฟตจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของเงินและเกลืออื่น ๆ โดยเฉพาะ ไธโอซัลเฟตซึ่งมีผลต่อความเข้มข้นของเงินที่เหลือ หรือที่รั่วออกมา(Lorenzo 1988)

ปกติแล้วความเข้มข้นของเงินในน้ำเสียที่ผ่านการแลกเปลี่ยนแล้ว จะมีความเข้มข้นของเงินประมาณ 0.5-1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร หากควบคุมอย่างดีอาจลดได้ถึง 0.1-0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวควบคุมที่วัดการทำงานโดยการนำไฟฟ้า (Conductivity control) กำหนดระดับความเข้มข้นสูงสุดของไทโอซัลเฟต ที่เรซินสามารถทำงานได้ อีกทั้งควบคุมสาหร่าย ฟันผุ ซึ่งจะทำให้เรซินอุดตัน (Barbo 1987)

2.4.5 รีเวอร์สออสโมซิส (Reverse osmosis)

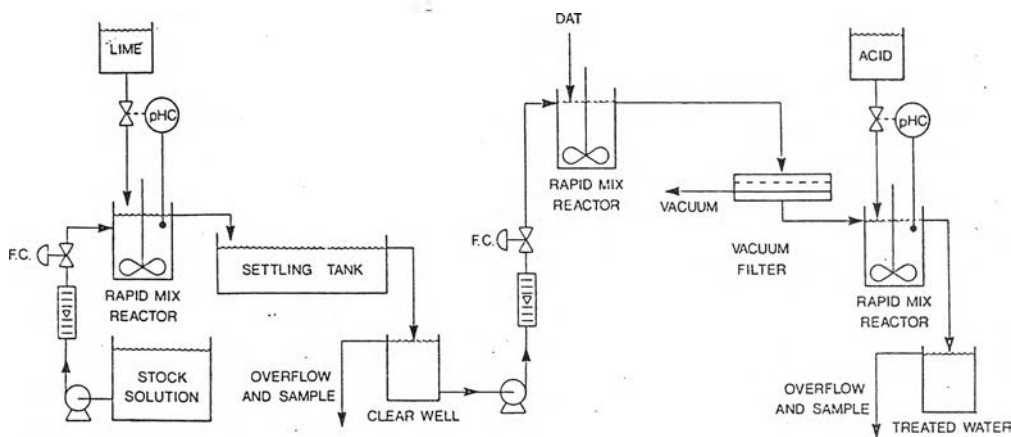
วิธีรีเวอร์สออสโมซิสนี้จะใช้เยื่อซึมผ่านเป็นตัวแยก ซึ่งเยื่อนี้มักจะทำจาก cellulose acetate เนื่องจากรูบนเยื่อซึมผ่านนี้มีขนาดเล็กมาก ดังนั้นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่าจะถูกแยกออกได้ซึ่งลักษณะการแยกแบบนี้คล้ายกับการแยกโดยใช้ตะแกรงร่อน เยื่อซึมผ่านนี้สามารถแยกสารพวกเกลือและสารอินทรีย์ออกได้เกือบ 100%

เมื่อนำน้ำยาหุคภาพมาผ่านเยื่อซึมผ่าน ความเข้มข้นของเงินในน้ำยาจะเพิ่มขึ้น ต้องนำน้ำส่วนนี้ไปแยกเงินโดยวิธีอื่นต่อไป ดังนั้นวิธีรีเวอร์สออสโมซิสจึงมีประโยชน์ในกรณีที่ต้องทำการสกัดเงินออกจากน้ำยาหุคภาพโดยวิธีการสกัดด้วยไฟฟ้า หรือการแทนที่โลหะ เมื่อความเข้มข้นของเงินน้อยกว่า 200 มิลลิกรัม/ลิตร แล้วจะไม่สามารถสกัดเงินออกมาได้อีกโดยวิธีการสกัดด้วยไฟฟ้า จึงนำน้ำยาที่มีความเข้มข้นของเงินต่ำนี้ไปทำรีเวอร์สออสโมซิสต่อ เพื่อทำให้น้ำยามีความเข้มข้นของเงินมากขึ้นพอที่จะสกัดเงินได้อีก ทำให้ปริมาณเงินที่หลงเหลืออยู่ในน้ำยาน้อยลง แต่เนื่องจากค่าลงทุนระบบค่อนข้างสูง อาจไม่คุ้มค่า จึงไม่เป็นที่นิยมนำมาใช้สกัดเงินจากน้ำยาหุคภาพ

2.5 การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

Netzer และคณะ (1974) ได้ทำการศึกษาการกำจัดโลหะหนักโดยใช้ปูนขาวและยางรถยนต์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว (Discarded Automobile Tires ,DAT) โลหะหนักที่ทำการศึกษาได้แก่ อลูมิเนียม แคลเซียม โครเมียม โคบอลต์ ทองแดง เหล็ก แมงกานีส แมอร์คิวรี ตะกั่ว นิกเกิล เงิน และสังกะสี การทดลองเริ่มจากการนำน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะแต่ละชนิด 100 พีพีเอ็ม มาเคมีสารเคมี คือ ปูนขาวเพื่อให้เกิดการตกตะกอนที่ค่าพีเอชต่าง ๆ จากนั้นจะนำไปผ่านกระบวนการดูดซับโดยใช้ยางรถยนต์ที่ผ่านการใช้งานแล้วบดให้เป็นชิ้นเล็ก ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ยางรถยนต์ที่บดแล้วมีส่วนประกอบ คือ ซัลเฟอร์ 0.75% คาร์บอน 30 % และที่เหลือเป็นสารอื่น ๆ เช่น สารต้านอนุมูลอิสระ เรยอน ไนลอน เป็นต้น

ซึ่งพบว่า การเคมี DAT นี้สามารถลดความเข้มข้นของโลหะหนักชนิดต่าง ๆ ให้เหลือต่ำกว่า 0.1 พีพีเอ็ม ที่พีเอชต่าง ๆ กัน ดังแสดงผลในตารางที่ 2.1 และการกำจัดโลหะหนักวิธีนี้ การเคมีช่วยลดปริมาณปูนขาวที่ต้องใช้ในการตกตะกอน ซึ่งจากตารางที่ 2.2 แสดงช่วงค่าพีเอชที่ลดปริมาณโลหะเหลือต่ำกว่า 0.1 พีพีเอ็ม โดยการใช้ ถ่านกัมมันต์ และ DAT แสดงให้เห็นว่า การใช้ถ่านกัมมันต์นั้น ต้องเคมีปูนขาวมากกว่าการใช้ DAT ข้อดีของ DAT คือ มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับถ่านกัมมันต์ แต่มีราคาถูกและเกิดตะกอนสลัดจ์ (Sludge) น้อย ทำให้จัดการต่อได้ง่าย



รูปที่ 2.8 แผนผังระบบบำบัดน้ำเสีย (Netzer และคณะ 1974)

ตารางที่ 2.1 ช่วงค่าพีเอชที่ลดความเข้มข้นของโลหะหนักชนิดต่าง ๆ ในน้ำเสียให้เหลือต่ำกว่า 0.1 พีพีเอ็ม (Netzer และคณะ 1974)

Metal \ pH	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Aluminum			████████	████████	████████	████████	████████		
Cadmium								████████	████████
Chromium				████████	████████	████████	████████	████████	████████
Cobalt								████████	████████
Copper			████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████
Iron		████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████
Lead						████████	████████	████████	████████
Manganese								████████	████████
Mercury		████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████
Nickel								████████	████████
Silver				████████	████████	████████	████████	████████	████████
Zinc								████████	████████

INDICATES LESS THAN 0.1 ppm METAL RESIDUAL, AFTER COMBINED TREATMENT WITH LIME AND DAT AS A FUNCTION OF pH.

ตารางที่ 2.2 ช่วงค่าพีเอชที่ลดความเข้มข้นของโลหะหนักชนิดต่างๆ ในน้ำเสียให้เหลือต่ำกว่า 0.1 พีพีเอ็ม โดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้อ่านกัมมันต์และ DAT (Netzer และคณะ 1974)

pH \ Metal	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Aluminum									
Cadmium									
Chromium									
Cobalt									
Copper									
Iron									
Lead									
Manganese									
Mercury									
Nickel									
Silver									
Zinc									

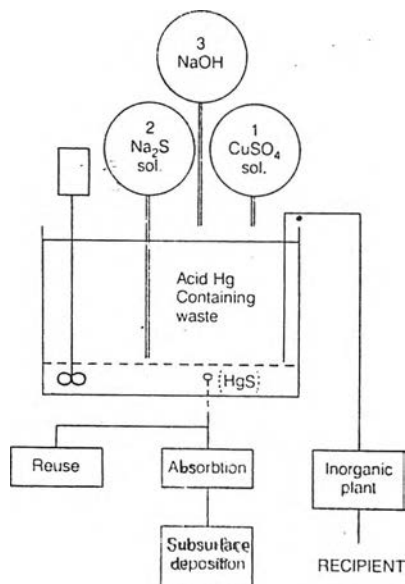
GREATER THAN 99% METAL REMOVAL, OR LESS THAN 0.1 ppm RESIDUAL METAL CONCENTRATION, IN THE pH RANGE SHOWN

■ BY TREATMENT WITH DAT

▨ BY TREATMENT WITH ACTIVATED CARBON

Sund (1986) ได้กล่าวถึงระบบบำบัดน้ำเสียรวมของประเทศเดนมาร์กซึ่งใช้น้ำบำบัดน้ำเสียจากแหล่งต่างๆ รวมทั้งโลหะหนักจากโรงงานอุตสาหกรรมและน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ

ในการบำบัดน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการทางวิทยาศาสตร์ ซึ่งมีโลหะหนักคือปรอทและเงินรวมอยู่ด้วย ได้ทำการบำบัดน้ำเสียโดยใช้โซเดียมซัลไฟด์ในปริมาณมากกว่าการคำนวณจากปฏิกิริยาของทั้งปรอท (Hg^{2+}) และ เงิน (Ag^+) 30% จากนั้นเติมคอปเปอร์ซัลเฟต โดยปริมาณที่เดิมมากกว่าโซเดียมซัลไฟด์ประมาณ 15% เพื่อป้องกันมิให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ แล้วเติมโซดาไฟเพื่อปรับพีเอชให้อยู่ในช่วงที่โลหะหนักจะตกตะกอนได้ ตะกอนของโลหะหนัก (HgS , Ag_2S และ CuS) แยกออกจากระบบโดยการกรองและนำไปกำจัดในพื้นที่ที่จัดไว้เฉพาะ ส่วนน้ำเสียที่ผ่านการกรองจะนำไปบำบัดขั้นสุดท้ายก่อนปล่อยทิ้ง ซึ่งแผนผังการบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีนี้แสดงในรูปที่ 2.9

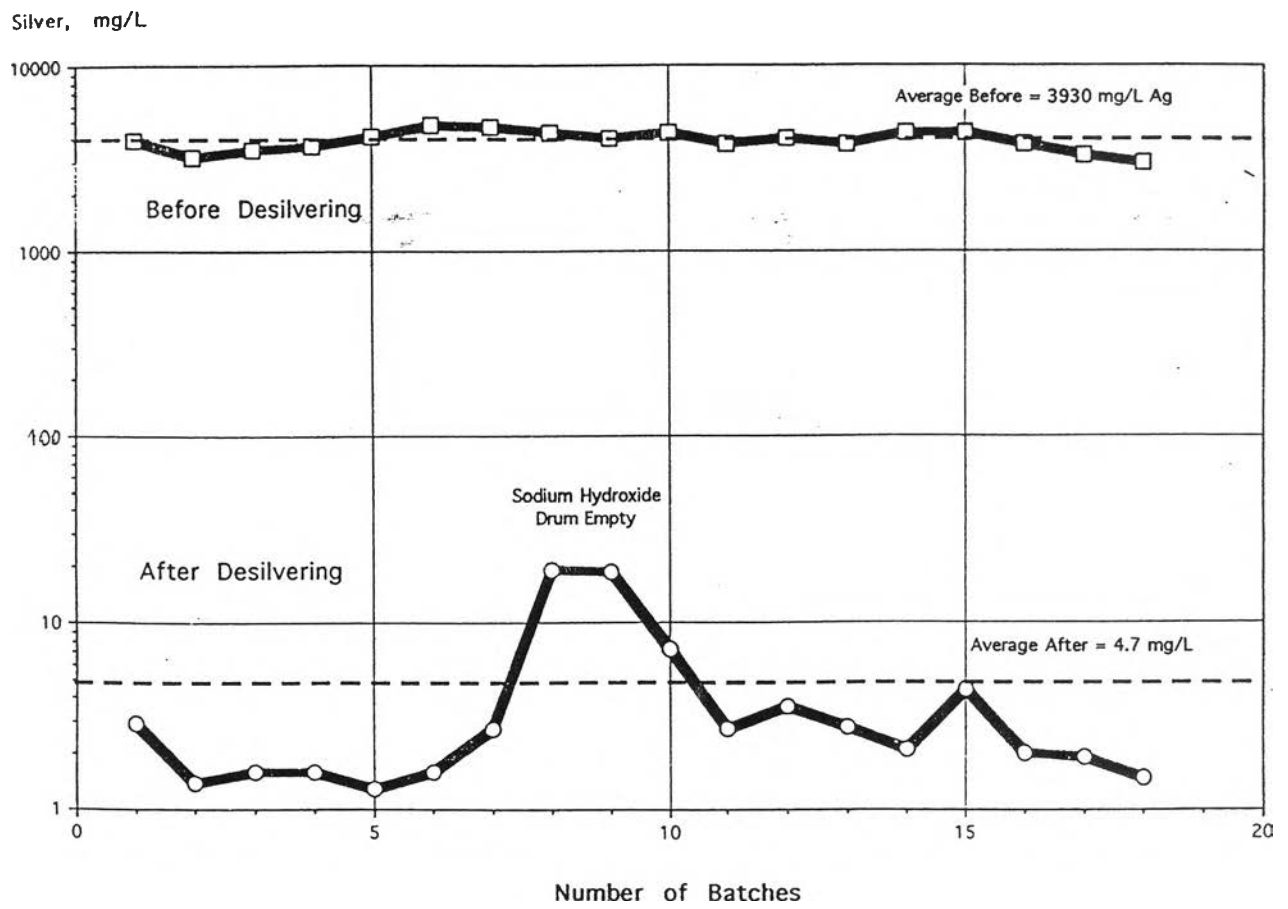


รูปที่ 2.9 แผนผังในการบำบัดน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการของประเทศเคนมาร์ก
(Sund 1986)

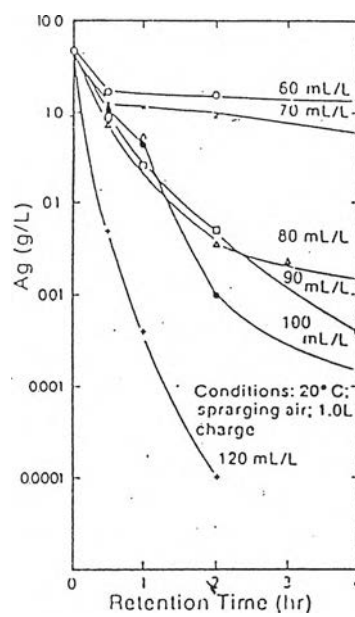
Branch D.A. (1988) ศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อการสกัดเงินด้วยไฟฟ้า พบว่าช่วงพีเอชที่เหมาะสม คือ พีเอช 5-7 โดยสามารถลดความเข้มข้นของเงินในน้ำทิ้งเหลือต่ำกว่า 5 มิลลิกรัมต่อลิตร

Gray J.L. (1988) ทำการทดลองแบบBatch ที่ Mayo Clinic ในRochester MN. โดยใช้ Kodak Hickman Cell แยกเงินจาก Kodak X-omat Fixer ที่พีเอช 6.3 ทั้งหมด 18 ครั้ง พบว่าลดเงินได้เหลือเฉลี่ย 4.7 มิลลิกรัมต่อลิตร จากค่าเฉลี่ยของน้ำเสียก่อนเข้าเครื่องบำบัดที่ 3,930 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังแสดงในรูปที่ 2.10

Kunda และคณะ (1988) ศึกษาการบำบัดน้ำยาหยุดภาพฟิล์มเอ็กซ์เรย์เพื่อสกัดเงินโดยใช้สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 15.7 โมลาร์ ในปริมาณ 60-120 มิลลิลิตรต่อน้ำยา 1 ลิตร ดังแสดงผลในรูปที่ 2.11 พบว่าเมื่อใช้สารละลายกรดไนตริกมากขึ้นจะตกตะกอนผลึกเงินได้มากขึ้น คือ ใช้สารละลายกรดไนตริก 100 มิลลิลิตรต่อน้ำยา 1 ลิตร จะลดความเข้มข้นของเงินเหลือเพียง 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายในเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง และแสดงลักษณะสมบัติของน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดในตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.10 ผลการทดลองใช้ Kodak Hickman Cell (Gray J.L. 1988)



รูปที่ 2.11 ผลการสกัดเงินโดยใช้กรดไนตริก (Kunda และคณะ 1988)

ตารางที่ 2.3 แสดงลักษณะสมบัติน้ำยาหุคภาพฟิล์มหลังจากสกัดเงินแล้ว(Kunda และคณะ 1988)

Stripping of Silver from Fixer Solutions with Nitric Acid; Effect of (a) Nitric Acid, (b) Temperature and (c) Agitation on Silver Recovery under Various Operating Conditions												
Investigated Variables	Conditions			Charge (L)		Filtrate		Products				Silver Recovery (%) ³
	Time (hr)	Temp. (°C)	Agitation	Fixer	HNO ₃ (15.7 M)	Ag (g/L)	pH	Silver Residue		Comp. (%)		
								Dried	Calcined ¹	Ag ₂ S ²	S ⁰	
Fixer-Head						4.78	5.1					
HNO ₃ addition	6	20	Air	1.0	0.06	0.96	2.8	13.1	3.84	29.1	70.6	80.0
	6	20	Air	1.0	0.07	0.47	2.5	15.7	4.58	29.2	70.8	90.2
	4	20	Air	1.0	0.08	0.016	1.8	18.3	4.35	23.8	76.3	99.7
	6	20	Air	1.0	0.09	0.002	1.4	19.6	5.21	26.6	73.4	99.9
	6	20	Air	1.0	0.10	0.023	0.9	19.7	2.96	15.0	85.6	99.5
	6	20	Air	1.0	0.12	0.001	0.5	19.7	5.28	26.8	73.2	99.9
Temperature	4	20	Air	1.0	0.08	0.016	1.8	18.3	4.35	23.8	76.3	99.7
	2	35	Air	1.0	0.08	0.038	2.2	17.4	2.80	16.1	83.9	99.2
	6	50	Air	1.0	0.08	0.003	2.3	17.9	5.21	29.1	72.3	99.9
Agitation	96	20	No	1.0	0.08	0.265	0.9	15.5	5.28	24.1	77.3	94.5
	4	20	Air	1.0	0.08	0.016	1.8	18.3	4.35	23.8	76.3	99.7

1. Calcined at 500°C in an air atmosphere to remove S⁰

2. Residue left after calcining was Ag₂S with some impurities

3. Recovery calculated on solution basis

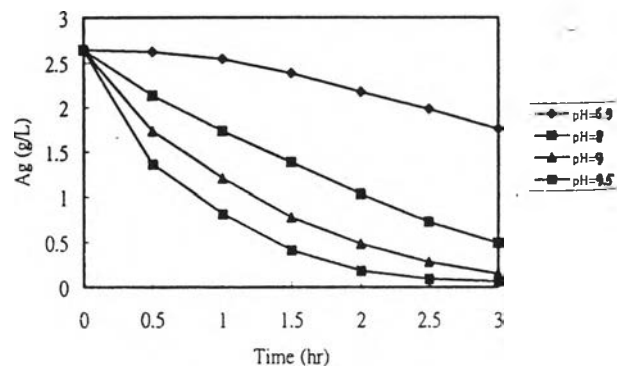
Zouboulis (1995) ได้ทำการศึกษากระบวนการ Ion Flootation เพื่อสกัดเงินจากสารละลายไฮโอซัลเฟต เจือจาง โดยระบบ Dispersed-air Flootation(DAF) ที่เติม dodecylamine ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวประจุบวก ตัวแปรทางกายภาพ-เคมีที่มีผลต่อการทดลองได้แก่ พีเอชของสารละลาย, ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว, ความเข้มข้นของ ไฮโอซัลเฟต และความเข้มข้นของเงิน ตัวแปรจลน์ ได้แก่ เวลาของการลอยตัว (Floation time), อัตราไหลของอากาศ(Gas flowrate) เมื่อประเมินผลภายใต้สภาวะที่เหมาะสม พบว่าการสกัดเงินมีประสิทธิภาพสูงเกือบ 100% ซึ่งวิธีที่ทำการศึกษานี้เหมาะกับการบำบัดน้ำที่ล้างน้ำยาออกจากฟิล์ม (Rinse)

Lin Shin-Min และ Yang Hann-Ming (1997) ทำการศึกษาการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการล้างอัดภาพโดยใช้วิธีทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งน้ำเสียที่ใช้คือ น้ำยาหยุดภาพภาพฟิล์มและ น้ำยาฟอกฟิล์มผสมน้ำยาหยุดภาพฟิล์ม โดยนำมาสกัดเงินโดยใช้เครื่องกำเนิดไฟฟ้าขนาด 5 แอมแปร์ 18 โวลท์ และมีขั้วแอโนดที่ทำจาก $\text{IrO}_2 + \text{RuO}_2 / \text{Ti}$ ส่วนขั้วแคโทดนั้นทำจากสแตนเลส โดยมีพื้นที่ผิว 100 ตารางเซนติเมตร ผลการทดลองพบว่า

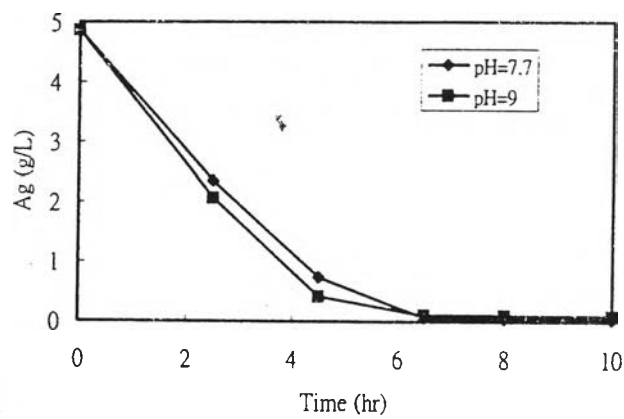
1. การสกัดเงินจากน้ำยาฟอก/หยุดภาพฟิล์ม โดยใช้กระแสไฟฟ้า 4 มิลลิแอมแปร์ต่อ ตารางเซนติเมตร เปลี่ยนค่าพีเอชในช่วง 6.9-9.5 พบว่าเมื่อพีเอชสูงขึ้นจะสกัดเงินได้มากขึ้น โดยมีประสิทธิภาพการสกัดเงิน 1.54 กรัมของเงินต่อแอมแปร์-ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 2.12

2. การสกัดเงินจากน้ำยาหยุดภาพฟิล์ม ใช้กระแสไฟฟ้า 1.25 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่าประสิทธิภาพการสกัดเงิน 3.74 กรัมของเงินต่อแอมแปร์-ชั่วโมง และมีแนวโน้มเดียวกันคือ พีเอชสูงขึ้นจะสกัดเงินได้มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.13

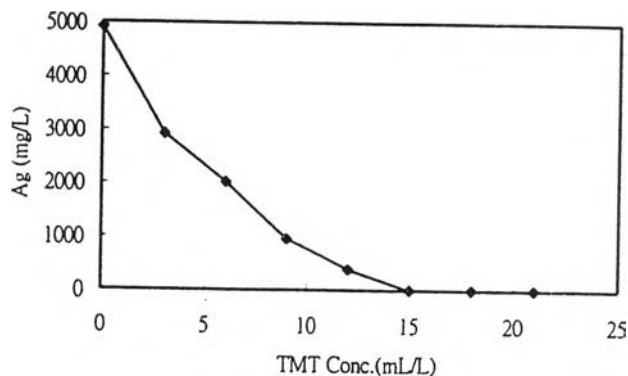
3. นำทิ้งหลังจากการสกัดเงินด้วยกระแสไฟฟ้าแล้ว เหลือเงินละลายอยู่ประมาณ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เนื่องจากผู้ทดลองใช้กระแสไฟฟ้าต่ำ จึงเติมเกลือโซเดียมของ trimercapto-s-triazine (TMT) เพื่อตกตะกอนเงินที่เหลือ โดยพบว่ายังเติม TMT มากขึ้น ยิ่งกำจัดเงินได้มากขึ้นดังแสดงผลในรูปที่ 2.14 ซึ่งจะเห็นได้ว่า เงินถูกกำจัดได้หมดเมื่อเติม TMT เข้มข้น 15% ในปริมาณ 18 มิลลิลิตรต่อน้ำยา 1 ลิตร



รูปที่ 2.12 การสกัดเงินจากน้ำยาฟอกฟิล์มผสมน้ำยาหยุดภาพฟิล์มด้วยไฟฟ้า
(Lin Shin-Min และ Yang Hann-Ming 1997)



รูปที่ 2.13 การสกัดเงินจากน้ำยาหยุดภาพฟิล์มด้วยไฟฟ้า
(Lin Shin-Min และ Yang Hann-Ming 1997)

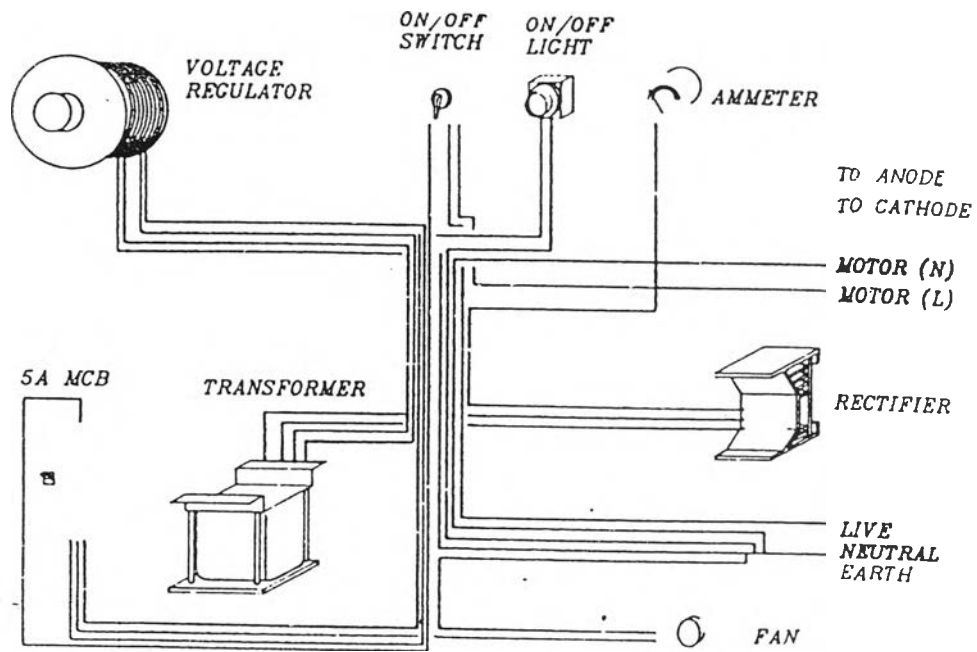


รูปที่ 2.14 ผลการเติม trimercapto -s- triazine (TMT) ในน้ำยาหยุดภาพฟิล์มที่สกัดเงินด้วยไฟฟ้าแล้ว
(Lin Shin-Min และ Yang Hann-Ming 1997)

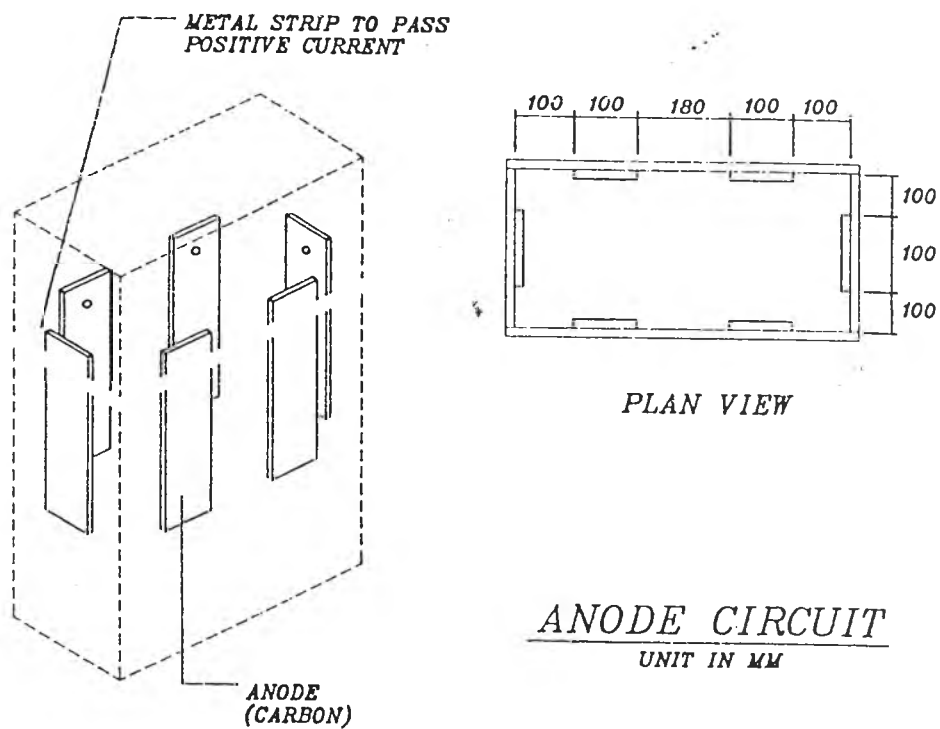
Jeyaseelan S. และ Sathananthan S. (1997) ทำการศึกษากระบวนการสกัดเงินจากน้ำยาล้างอัดรูปที่ใช้แล้ว ด้วยวิธีการสกัดด้วยไฟฟ้า และบำบัดน้ำที่ผ่านการสกัดเงินให้ได้มาตรฐานก่อนการจัดการขั้นต่อไป มีวิธีการศึกษาดังนี้

1. Recovery Unit เป็นชุดการสกัดเงินด้วยไฟฟ้า ขั้วบวกทำจากแท่งคาร์บอน ขั้วลบทำจากสแตนเลส 316 ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ให้กระแสไฟฟ้าช่วง 7.5-9.0 แอมแปร์ ทดลองที่พีเอชช่วง 4.2-5.0 และผลการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมคือ ใช้กระแสไฟฟ้า 9.0 แอมแปร์ และที่ค่าพีเอช 4.5

2. สำหรับระบบบำบัดน้ำเสียที่สกัดเงินแล้ว เพื่อลด COD และ TDS นั้นจะใช้โอโซน จากเครื่องกำเนิดโอโซนรุ่น RXO-4 ที่มีความสามารถในการผลิตโอโซน 20,000 มิลลิกรัม/ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่า ภายในเวลา 30 นาที สามารถลด COD ได้ 90% ลด TDS ได้ 50% แต่ถ้าใช้เวลาเพิ่มขึ้นเป็น 60 นาที จะลด COD ได้ใกล้เคียงมาตรฐานน้ำทิ้งของสิงคโปร์ ส่วนการลดสีทำได้เพียง 25%



CIRCUIT LAYOUT



ANODE CIRCUIT
UNIT IN MM

รูปที่ 2.15 แผนผังอุปกรณ์ที่ใช้ใน Recovery Unit
(Jeyaseelan S. และ Sathananthan S. 1997)

Pavlosthathis และคณะ (1998) ทำการศึกษากระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพของน้ำเสียจากกระบวนการล้างอัตรูป โดยใช้ถังปฏิกรณ์แอคทีเวเต็ดสลัดจ์ (Activated Sludge) แบบ เติมเข้า-ถ่ายออก (Fill and Draw) และวัดผลการกำจัดเงินโดยการป้อนน้ำยาหยุดภาพฟิล์มเข้าระบบ พบว่ากระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ทางชีวภาพไม่ได้รับผลกระทบจากน้ำเสีย และสารไซโอซัลเฟตถูกออกซิไดซ์เป็นซัลเฟตโดยสมบูรณ์ ผลการทดลองยังพบว่า เงินจะรวมอยู่ในตะกอน โดยมีความเข้มข้น 1.84 มิลลิกรัม/กรัม MLSS และเมื่อทดสอบความเป็นพิษของตะกอนด้วยวิธี TCLP test (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) พบว่าความเข้มข้นของเงินในน้ำชะต่ำกว่าข้อกำหนดของ RCRA (Resource Conservation Recovery Act) และเมื่อกรองน้ำที่ผ่านการบำบัดด้วย เมมเบรนขนาด 0.2 ไมครอน พบว่าความเข้มข้นของเงินในน้ำที่กรองแล้วต่ำกว่า 0.1 มิลลิกรัม/ลิตร

2.6 วิธีการสกัดเงินของผู้ประกอบการในไทย

ในปัจจุบัน ผู้ที่ทำการสกัดเงินจากน้ำยาหยุดภาพมักใช้วิธีสกัดด้วยไฟฟ้า หรือการสร้างตะกอนผลึกด้วยโซเดียมซัลไฟด์ โดยการรับซื้อจะติดต่อกับแผนกรังสีวิทยา เพื่อทำการประมูลแข่งขันกัน โดยน้ำยานั้นจะมีความเข้มข้นของเงินสูงประมาณ 5,000 มก./ล. ซึ่งมีราคาซื้อประมาณ 20-30 บาทต่อลิตร เมื่อสกัดเงินได้แล้ว จะต้องหลอมให้ได้เงินบริสุทธิ์ เพื่อนำไปขายต่อให้ร้านที่รับทำเครื่องประดับในราคาประมาณ 6,800 บาทต่อกิโลกรัม ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของเงิน

สำหรับการหลอมตะกอนผลึกเงิน ที่ได้จากการสร้างตะกอนผลึกด้วยโซเดียมซัลไฟด์นั้น มีขั้นตอนดังนี้ (ปริดา จารุวัฒน์ชัย และ สันติชัย ศิลปงามเลิศ 1996)

1. นำตะกอนไปผสมกับผงโซเดียมคาร์บอเนตในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนักในถ้วยหลอมอะลูมินาที่ทนไฟ
2. นำถ้วยหลอมที่ใส่ของผสมดังกล่าว ใส่ในเตาเผาตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 1,500-1,800 °ซ
3. เเผาที่อุณหภูมิที่ตั้งไว้ 20 นาที
4. เมื่อครบ 20 นาทีแล้ว นำถ้วยหลอมออกจากเตาเผา แล้วรอให้เย็น
5. ตะกอนที่หลอมเหลวในถ้วยหลอมจะมีลักษณะเป็นของเหลวหนืด และเมื่อดึงเงินที่เกิดขึ้นจะกระจายตัวกันแล้วรวมตัวกันเป็นเม็ดที่ใหญ่ขึ้น

ซึ่งกรรมวิธีการหลอมตะกอนนี้ ต้องมีอุปกรณ์พิเศษ และควรทำด้วยความชำนาญ ดังนั้นในการทดลองครั้งนี้ผู้วิจัยจึงได้วิเคราะห์ปริมาณเงินในตะกอนผลึกที่ได้จากการสร้างตะกอนผลึกด้วย

โซเดียมซัลไฟด์และกรดไนตริก โดยการใช้เครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer เพื่อวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุต่างๆ ในตะกอน

จากการสอบถามเบื้องต้นทราบว่า อุตสาหกรรมประเภทนี้เป็นที่นิยมมาก เนื่องจากทำรายได้ดี ไม่ต้องใช้ความรู้สูง และไม่มีค่าใช้จ่ายมาก แต่ต้องอาศัยความชำนาญและประสบการณ์เพื่อที่จะสกัดเงินได้ปริมาณมาก นอกจากนี้ยังพบว่าแทบทุกรายจะไม่มีงบดำเนินงานที่แยกเงินออกไปแล้ว เพราะไม่เคยตรวจวัดลักษณะสมบัติน้ำเสียดังกล่าว ซึ่งในอนาคต หากกฎหมายมาตรฐานน้ำทิ้งเกี่ยวกับเงิน หรือน้ำเสียจากกระบวนการล้าง-อัดภาพ เข้มงวดขึ้น การให้ความรู้และการจัดการน้ำเสียประเภทนี้ให้ครบทุกขั้นตอน แก่ผู้ประกอบการจึงเป็นสิ่งจำเป็น