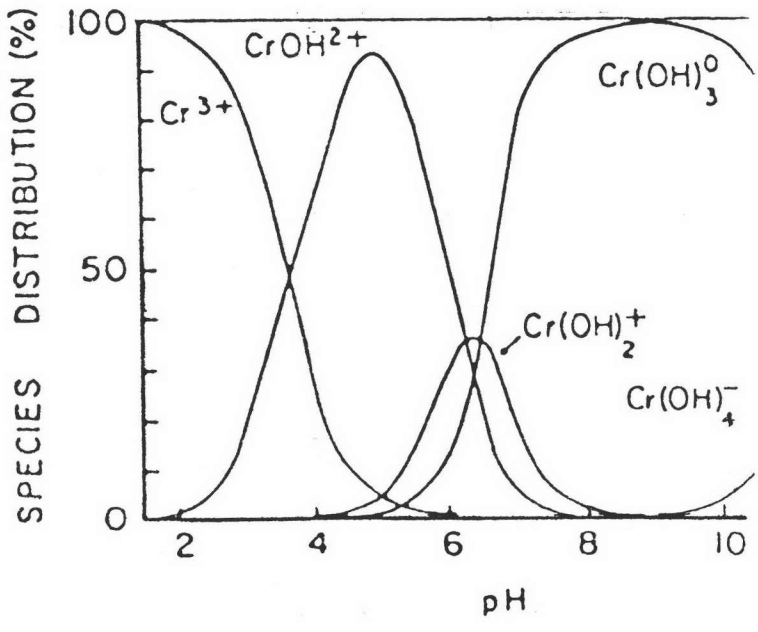
บทที่ 2

การทบทวนเอกสาร

2.1 เคมีของโครเมียม

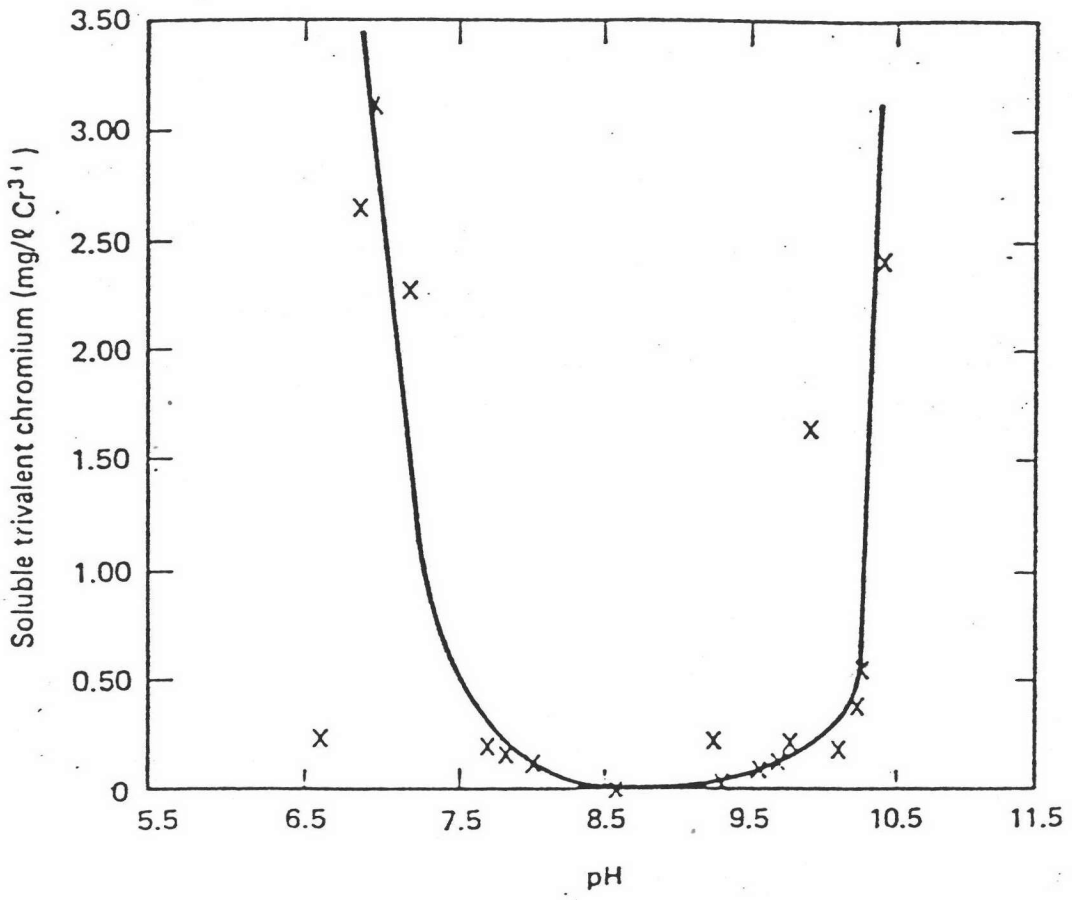
ในสภาพแวดล้อมตามธรรมชาติโครเมียมส่วนใหญ่คงตัวอยู่ในรูปโครเมียม (III) และโครเมียม (VI) สารประกอบของโครเมียม (III) จะไม่ปรากฏความเป็นพิษต่อร่างกาย แต่สารประกอบของโครเมียม (VI) จะทำให้เกิดอาการคันที่ผิวหนังเป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์ และเป็นพิษต่อแบคทีเรีย พืช และสัตว์ (Benoit, 1976)

สำหรับโครเมียม (III) ที่พบในน้ำจะอยู่ในรูปต่าง ๆ เช่น Cr^{3+}, $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_3^{\circ}$ และ $Cr^{(OH)}{}_4$ โดย Cr^{3+} จะพบที่พีเอชต่ำกว่า 3.6 เท่านั้น ตามรูปที่ 2.1 (Rai et al., 1987)



รูปที่ 2.1 โครเมียม (III) ที่พีเอชต่าง ๆ

การตกตะกอนโครเมียม (III) นิยมใช้สารเคมีปรับพีเอช ได้แก่ปูนขาว ($Ca(OH)_2$) โซดาไฟ (NaOH) เนื่องจากความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์จะมีผลต่อความเข้มข้นของโครเมียม (III) โดยตรง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ (เพิ่มพีเอช) จะทำให้เกิดการลดความเข้มข้นของโครเมียมละลายเพื่อรักษาสมดุล พีเอชที่เหมาะสมในการกำจัดโครเมียม (III) คือ 8.5 ซึ่งจะอยู่ในรูปตะกอนโครเมียม (III) ไฮดรอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 2.2 (Benefield, 1982) เนื่องจากตะกอนโครเมียม (III) ไฮดรอกไซด์ สามารถละลายน้ำได้น้อยมาก โดยค่าความสามารถในการละลายของสารประกอบโครเมียม (III) ไฮดรอกไซด์ แสดงตามสมการ



รูปที่ 2.2 การกำจัดโครเมียม (III) ด้วยไฮดรอกไซด์เทียบกับพีเอช

$$Cr(OH)_3(S) = Cr^{3+} + 3OH^- \quad K_{sp} = 6.7 \times 10^{-31}$$

มีผลทำให้สามารถกำจัดโครเมียม (III) ที่ละลายอยู่ในน้ำได้

2.2 การฟอกหนัง

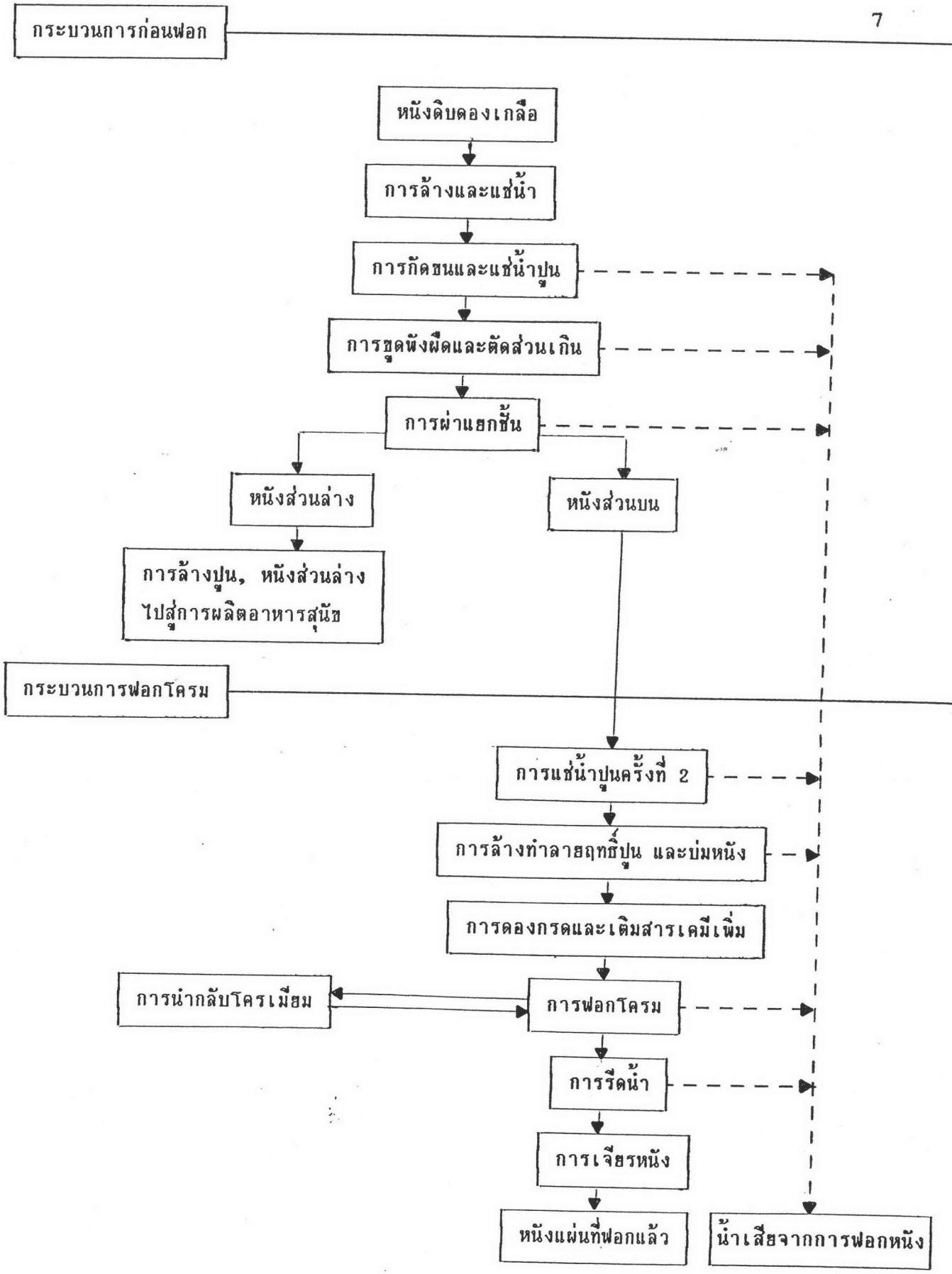
การฟอกหนัง คือ การเปลี่ยนสภาพหนังสัตว์ดิบซึ่งเน่าเปื่อยได้ไปเป็นหนังสำเร็จ ซึ่งคงตัวกว่าไม่เน่าเปื่อย มีความทนทานต่อสภาพอากาศและน้ำร้อน (Porst, 1991) เพื่อการใช้ประโยชน์ต่าง ๆ กัน เช่น รองเท้า กระเป๋า เข็มขัด เฟอร์นิเจอร์ เสื้อ โดยปกติหนังสัตว์ดิบจะประกอบไปด้วยขนและหนังกำพร้าหนังแท้และพังผืด เฉพาะส่วนหนังแท้จะประกอบด้วยคอลลาเจนโปรตีนเป็นส่วนใหญ่ การรักษาสภาพหนังแท้ไม่ให้เน่าเปื่อยจะอาศัยสารเคมีได้แก่ ฝาด โครเมียม สารส้ม หรือสารเคมีอื่นเข้าไปทำปฏิกิริยากับคอลลาเจนโปรตีนในหนัง

ขั้นตอนที่สำคัญของการฟอกหนัง ได้แก่กรรมวิธีเตรียมหนังก่อนฟอก การฟอก การย้อมสี และให้น้ำมัน ส่วนใหญ่ในโรงงานฟอกหนังของกลุ่มโรงงาน กม.30 จะทำการฟอกหนังโคและหนังกระบือโดยกรรมวิธีฟอกโครม โรงงานที่ทำการฟอกฝาดมีอยู่น้อยมาก

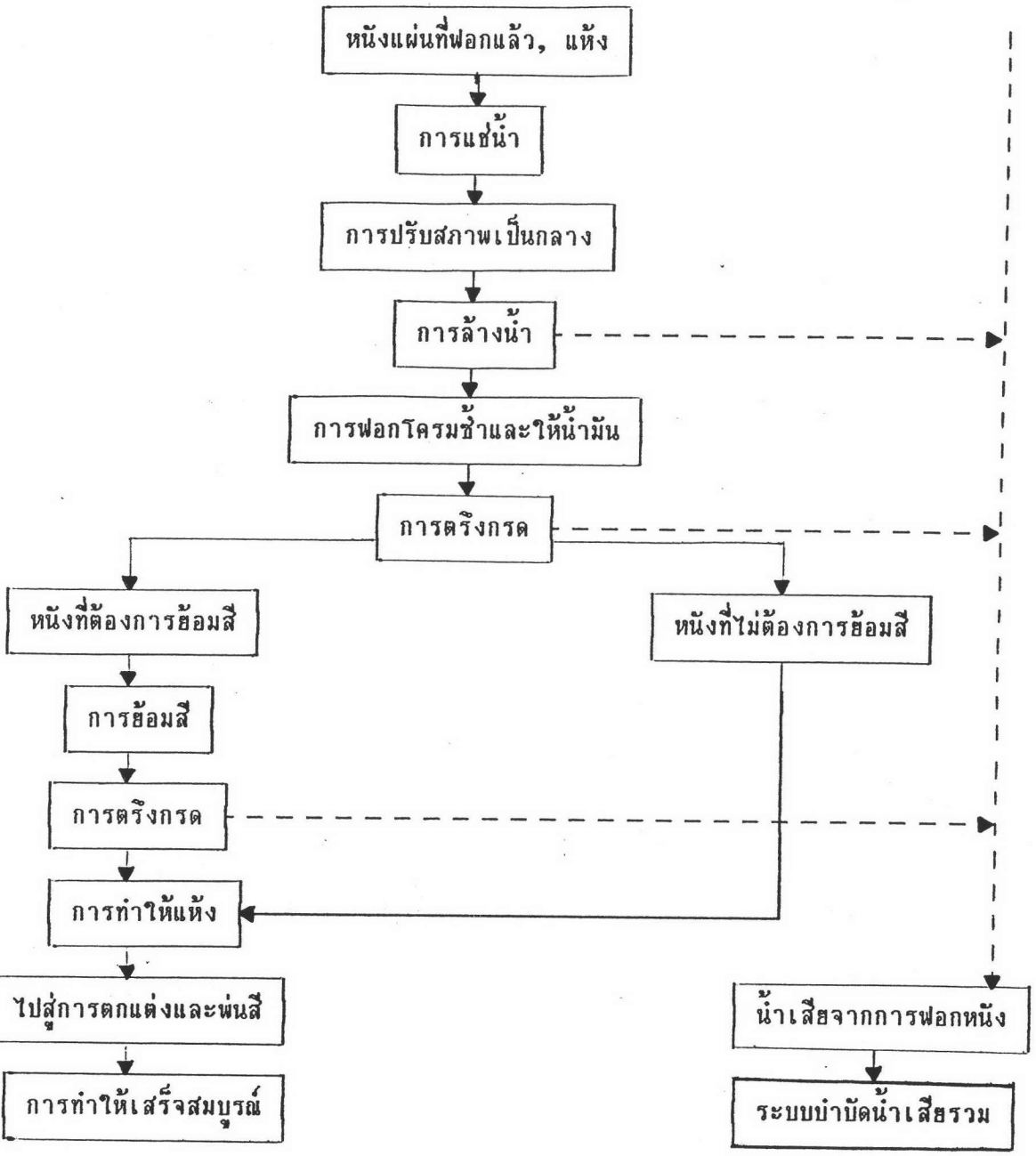
2.2.1 กรรมวิธีก่อนการฟอก

หนังดิบที่ทางโรงงานซื้อมามักจะเป็นหนังที่ได้รับการหมักเกลือมาแล้วจากโรงฆ่าสัตว์ หรือจากผู้นำส่ง จึงต้องนำหนังที่หมักเกลือแล้วไปกำจัดเกลือรวมทั้งส่วนที่ไม่ต้องการออก และเตรียมหนังให้พร้อมที่จะฟอกประกอบด้วย การล้างแช่ด้วยน้ำ การแช่น้ำปูน และขูดตัดผังผืด ผ่าล้าง ทำลายฤทธิ์ปูนและบ่ม ขั้นตอนเหล่านี้แสดงไว้ในรูปที่ 2.3 ซึ่งเป็นของโรงงานบุรารักษ์ อันเป็นมาตรฐานของโรงงานฟอกหนังขนาดกลางถึงใหญ่ในปัจจุบัน

เริ่มต้นจากการนำหนังดิบดองเกลือเสร็จมาเข้าโรงงาน หนังนี้จะถูกเคาะเอาเกลือออกก่อน (ถ้ามีเกลือเม็ดติดอยู่มาก) เกลือมีคุณสมบัติช่วยรักษาหนังไม่ให้เน่า ดังนั้นถ้าเคาะเกลือ แล้วจะต้องนำเข้าผลิตภายใน 1-2 วัน ขั้นตอนแรกคือ การล้างและแช่น้ำหนัง ทั้งหมดจะถูกนำไปหย่อนลงถังหมุนหรือถังใบพัดซึ่งมีน้ำอยู่เต็ม มีการเติมสบู่ลงไปเพื่อช่วยล้างเศษสิ่งสกปรก เลือดและอื่น ๆ ออกจากหนัง หลังจากนั้นจะมีการเติมโซเดียมซัลไฟด์และตาม



รูปที่ 2.3 กรรมวิธีก่อนฟอก, การฟอกโครมและย้อมสี (ธงชัย พรรณสวัสดิ์, 1992)



รูปที่ 2.3 กรรมวิธีก่อนฟอก, การฟอกโครมและย้อมสี (ต่อ) (ชงชัย พรรณสวัสดิ์, 1992)

- - - - -> เส้นทางการระบายน้ำเสีย ——→ เส้นทางของกระบวนการ

ด้วยปูนขาวลงไป สารเคมีทั้งสองจะทำปฏิกิริยากับขน หนังกำพร้า และพังผืด ซึ่งอยู่ภายนอก ทำให้เหลือแต่หนังแท้ ซึ่งทนกว่า ในช่วงระยะที่ล้างและแช่ปูนนี้ หนังจะค่อย ๆ ดูดซึมเอาน้ำกลับเข้าไปแทนส่วนที่สูญเสียระหว่างดองเค็ม ทำให้หนังนุ่มขึ้น พองขึ้น และมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นมาก

หนังที่ผ่านการแช่ปูนแล้ว จะถูกนำมาขูดพังผืดด้วยเครื่องขูดพังผืดซึ่งมีน้ำหล่อเลี้ยงอยู่ จากนั้นจะนำหนังไปเข้าเครื่องผ่าซึ่งอาศัยน้ำหล่อเลี้ยงเช่นกัน ปกติหนังกระบือจะสามารถผ่าได้เป็น 3-4 ชั้น ในสองชั้นด้านบนจะนำไปฟอกโครม ส่วนชั้นสามอาจฟอกหรือไม่ก็ได้ ชั้นสุดท้ายจะนำไปล้างทำลายฤทธิ์ปูนก่อนนำไปผลิตอาหารเคี้ยวเล่นของสุนัขและแมวต่อไป

หลังจากหนังถูกแยกออกจากกันแล้ว หนังที่จะฟอกต้องชั่งน้ำหนักก่อนใส่ลงในถังไม้ปั่น เพื่อจะได้คำนวณปริมาณสารเคมีที่จะใช้กับหนังได้อย่างถูกต้อง มีการใส่ปูนขาวอีกครั้งเพื่อกำจัด สิ่งสกปรกบนผิวหนัง หลังจากนั้นจะมีการเปิดน้ำสะอาดล้างปูนออกจากหนังอีกครั้งหนึ่ง

ก่อนที่จะฟอกหนัง จำเป็นต้องได้รับการปรับสภาพก่อน โดยการล้างทำลายฤทธิ์ปูนด้วยเกลือแอมโมเนียและกรดกำมะถันเจือจาง มีการเติมเอนไซม์พวกเบทหรือรำลงไปเพื่อลดการโป่งพองของหนังย่อยเส้นใยให้หนังเรียบและช่วยให้หนังมีคุณภาพดีขึ้น หลังจากบ่มหนังได้ที่แล้ว จะมีการล้างด้วยน้ำสะอาดจนหมดสีขาวของปูนขาว

2.2.2 <u>การฟอก</u>

การฟอกหนังที่นิยมใช้มีอยู่ 2 วิธี คือ การฟอกโครม (chrome tanning) ซึ่งอาศัยโครเมียม และการฟอกฝาด (vegetable tanning) ซึ่งอาศัยแทนนิน การฟอกโครมมักใช้กับหนังที่นำไปใช้ในงานเบา ๆ (light leather) เช่น ทำรองเท้า เฟอร์นิเจอร์ เสื้อหนัง เป็นต้น ส่วนการฟอกฝาดใช้สำหรับผลิตหนังที่ใช้กับงานหนัก (heavy leather) เช่น ใช้ทำพื้นรองเท้า เข็มขัด อานรถ เป็นต้น การฟอกโครมเป็นที่นิยมกว่าเนื่องจากใช้เวลาสั้น สารเคมีราคาถูก หนังที่ฟอกแล้วทนต่อความร้อนและความชื้นดีกว่า

ขั้นตอนการฟอกหนังทั้ง 2 วิธี จำเป็นต้องมีการดองกรด เพื่อปรับพีเอชให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาการฟอกหนัง และช่วยลดการตกตะกอนโครเมียม ระหว่างการฟอกโครมอาจมีการเติม สารเคมีเพิ่มลงไประหว่างการดองกรดเป็นการเพิ่มความสามารถในการช่วยตรึงโครเมียมของหนัง เพื่อให้มีการสูญเสียโครเมียมน้อยลง

ก) การฟอกโครม

ภายหลังจากการดองกรดและเติมสารเคมีเพิ่มเพื่อช่วยตรึงโครเมียมของหนัง (มีชื่อทางการค้าว่า "เฟลิเดิร์ม ซีเอส") แล้ว จะเติมสารฟอกโครมในถังหมุนซึ่งเป็นสารเคมี พวกเบสิคโครเมียม (III) ซัลเฟต มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 25 ในรูปโครม(III) ออกไซด์ (Cr_2O_3) โดยน้ำหนัก ใช้เวลาในการฟอกโครม 7-12 ชั่วโมง พีเอชเริ่มต้นควรเป็น 3.5 และสิ้นสุดที่พีเอช 4.2 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาอุณหภูมิในถังประมาณ 40 องศาเซลเซียส

โดยปกติประมาณร้อยละ 70 ของโครเมียมจะทำปฏิกิริยาหมดไปกับหนัง การตรึงโครเมียมให้อยู่กับหนังสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่มพีเอชและอุณหภูมิสิ้นสุด ดังนั้น หลังจากฟอกโครมเสร็จจะมีการเติมโซเดียมคาร์บอเนตลงไปเพื่อปรับพีเอชให้ได้ประมาณ 4.5 ปริมาณโครเมียมในน้ำทิ้งประมาณ 2,000-4,000 มิลลิกรัมต่อลิตร

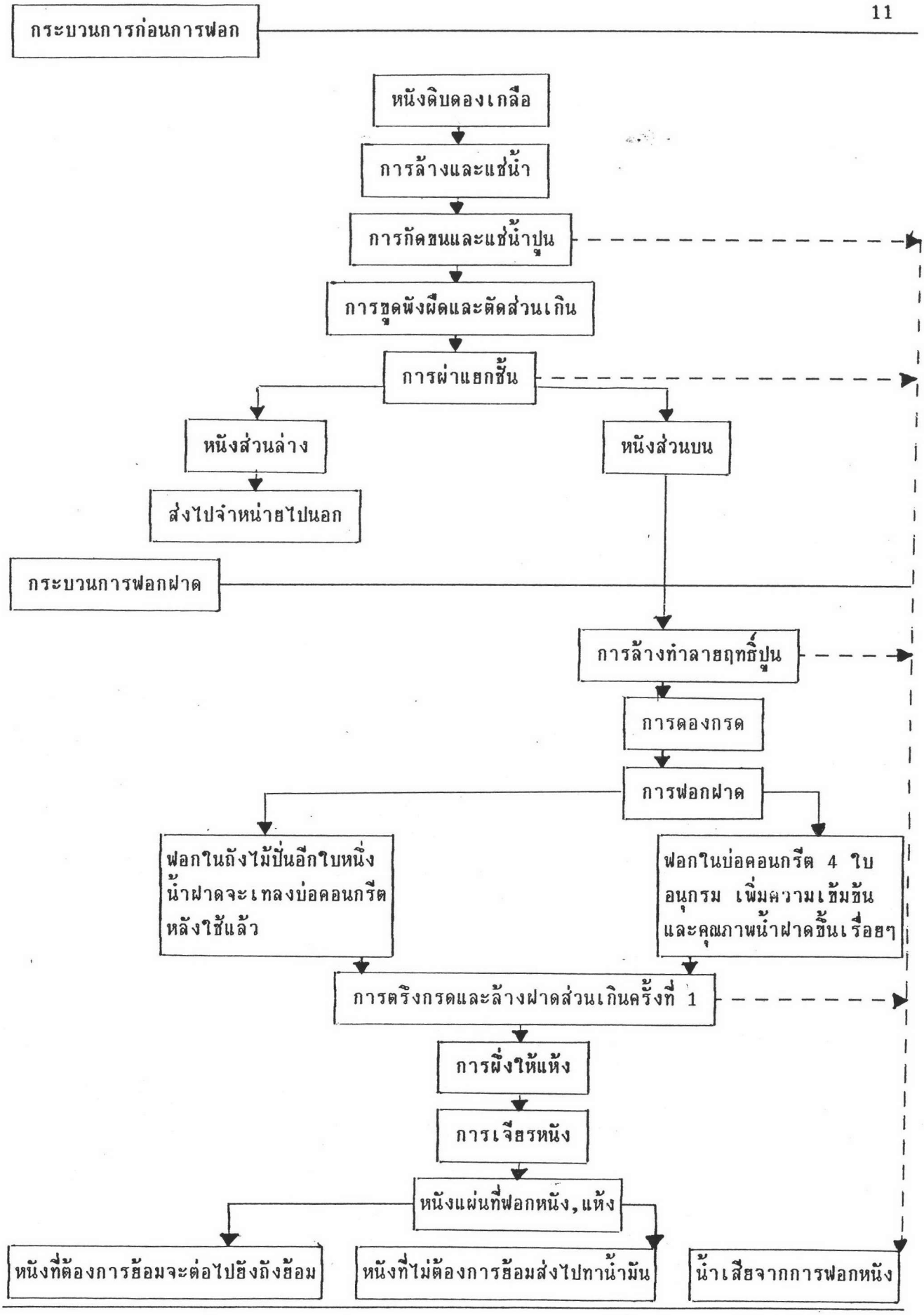
ข) การฟอกฝาด

การฟอกฝาดสามารถกระทำได้ในถังไม้ปั่นหรือบ่อคอนกรีตอนุกรม โดยจะใช้แทนนิน ซึ่งสกัดจากเปลือกไม้พวกยูคาลิปตัส ต้นควีบราโค และอื่น ๆ มาเป็นสารฟอก เนื่องจากสารเคมีราคาสูง น้ำฟอกที่ใช้แล้วจากถังปั่นไม้ที่ใช้แล้วจะนำมาใช้ซ้ำในบ่อคอนกรีตบ่อแรก ๆ จากทั้งหมด 4 บ่ออนุกรม รูปที่ 2.4 แสดงขั้นตอนการฟอกหนังของโรงงานซึ่งทำการฟอกหนังแบบฟอกฝาด

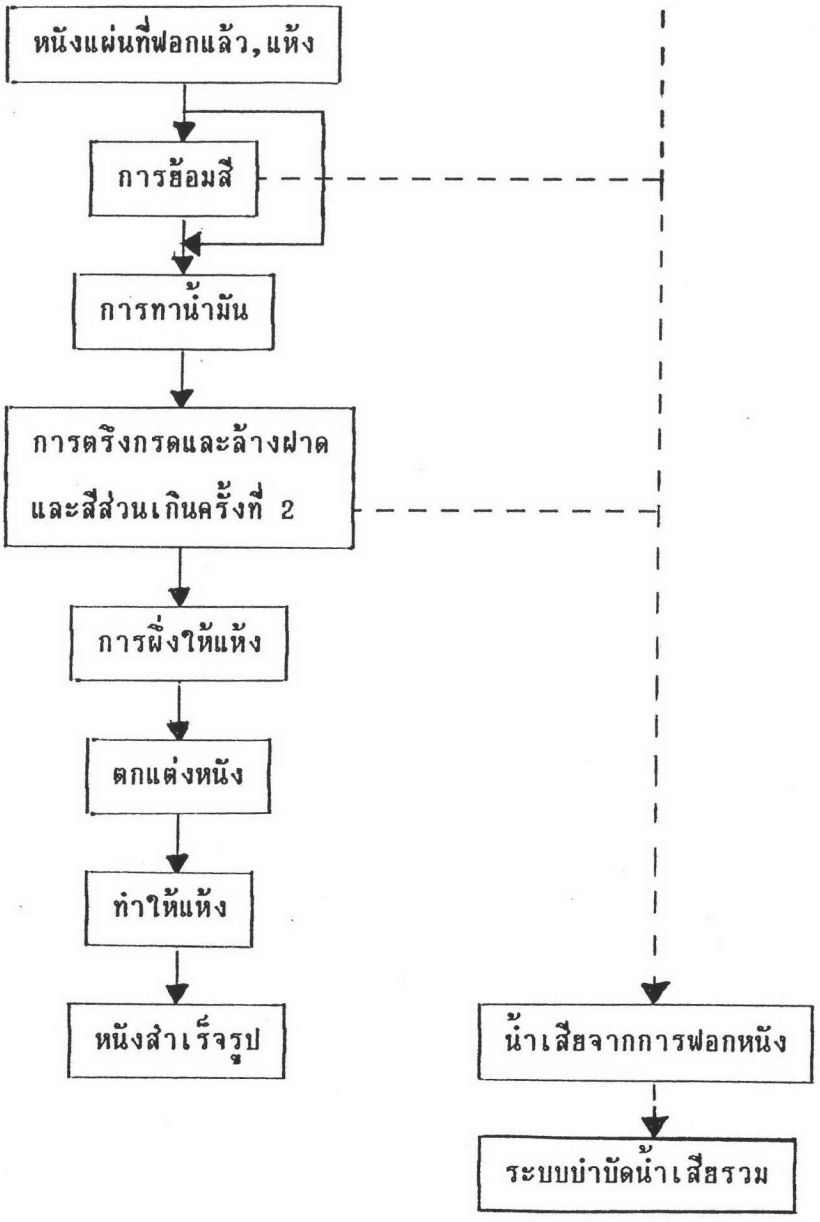
ขั้นตอนที่สำคัญคือ การล้างฝาดส่วนเกินครั้งที่ 1 และ 2 โดยเฉพาะครั้งที่ 1 จะมีผลอย่างมากต่อคุณภาพของหนังที่ใช้ฟอกฝาด กรดออกซาลิกจะช่วยล้างฝาดออกจากหนัง ซึ่งจะต้องอาศัยความเข้มข้นและระยะเวลาที่เหมาะสม การล้างฝาดส่วนเกินครั้งที่ 2 จะมีผลต่อคุณภาพหนังได้และต้องเข้มงวดเช่นกัน

หนังสำเร็จรูปที่เกิดจากการฟอกฝาดจะมีน้ำหนักมากกว่าการฟอกโครม มักใช้เป็นพื้นรองเท้า เข็มขัด และมีต้นทุนการผลิตสูงกว่าการฟอกโครมประมาณสองเท่า

หลังจากการฟอกแล้วหนังจะถูกรีดน้ำทำให้แห้ง เจียรผิวด้วยเครื่องตัดแต่งและคัดเลือกเพื่อเก็บไว้รอจำหน่ายหรือแปรรูปต่อไป



รูปที่ 2.4 กรรมวิธีการฟอก, การฟอกฝาด และการย้อมสี (ธงชัย พรรณสวัสดิ์, 1992)



รูปที่ 2.4 กรรมวิธีการฟอก, การฟอกฝาดและการย้อมสี (ต่อ) (ชงชัย พรรณสวัสดิ์, 1992)

- - - - - - > เส้นทางการระบายน้ำเสีย ——————→ เส้นทางของกระบวนการ

2.2.3 การฟอกซ้ำ การย้อมสีและให้น้ำมัน

การฟอกซ้ำมักจะกระทำกับการฟอกโครม เพื่อปรับปรุงคุณภาพหนังให้เหมาะสมกับความต้องการ ในการนี้สารเคมีที่ใช้อาจเป็นโครม แทนนิน หรือซินแทน (ซึ่งเป็นส่วนสังเคราะห์ขึ้น) ก็ได้ ในหลายโรงงานมีการใช้สารเคมีแตกต่างกัน ปกติจะมีการฟอกจางสีหนังในขั้นตอนนี้โดยใช้โซเดียมไบคาร์บอเนตและกรดซัลฟุริก

การย้อมสีกระทำได้ตามที่ตลาดต้องการและอาจไม่ย้อมสีก็ได้ ขั้นตอนของการย้อมสี แตกต่างกันตามแต่ละชนิดของสีที่ใช้ย้อม ปกติจะใช้กรดฟอร์มิกปรับสภาพก่อนการย้อมด้วยสี และการตรึงให้สีติดหนังซึ่งอาศัยอุณหภูมิสูงที่ได้จากไอน้ำ

หนังที่จะนำไปใช้งานจำเป็นต้องมีความอ่อนนุ่มอยู่ตัว ดังนั้นจำเป็นต้องมีการทาน้ำมันให้แก่หนังที่ฟอกแล้ว การทาน้ำมันอาจทำพร้อมการฟอกซ้ำหรือการย้อมสี หรืออาศัยการทาต่างหาก ก็ได้ หนังที่ผ่านขั้นตอนนี้แล้วจะนำไปผ่านการพ่นสี พิมพ์ลายและอื่น ๆ เพื่อให้ตรงกับความต้องการของตลาดต่อไป

2.3 งานวิจัยในต่างประเทศ

การนำกลับโครเมียมในอุตสาหกรรมฟอกหนังมีมาแล้วกว่า 60 ปี (Meyhoefer, 1992) โดยวิธีการ 3 แบบคือ

1. การนำน้ำเสียจากการฟอกโครมกลับมาใช้ใหม่ โดยนำน้ำยาฟอกโครมที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ โดยมีการเพิ่มกรดหรือเกลือหรือโครมใหม่ลงไปในสารละลายเดิม

2. การนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ หมายถึง การแยกโครเมียมจากน้ำเสียจากการฟอกโครมโดยการตกตะกอนผลึก แล้วละลายโครเมียมในตะกอนผลึกเพื่อนำกลับไปใช้ในการฟอกหนังใหม่

3. เผาตะกอนจากระบบบำบัดน้ำเสียที่มีโครเมียม และนำโครเมียมในขี้เถ้าจากเตาเผากลับมาใช้ใหม่

วิธีที่ 1 เป็นวิธีที่ง่าย เทคนิคไม่ซับซ้อน แต่การใช้งานจะทำให้หนังมีคุณภาพด้อยลงได้ ส่วนวิธีที่ 2 เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการใช้โครเมียมสูงและไม่ยุ่งยากมาก รวมทั้งไม่มีผลต่อคุณภาพหนังผลิต (Rajamani, 1992) ส่วนวิธีที่ 3 ค่อนข้างยุ่งยากและอาจมีผลต่อภาวะมลพิษ

อากาศ ประเทศต่าง ๆ จึงใช้วิธีที่ 2 ซึ่งมีการศึกษาและพัฒนามาก (Wood, 1992; Rajamani, 1992; Block, 1992; Boast, 1988; Daigle, 1986; Langerwerf, 1978)

การศึกษาการนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ ในช่วงแรกได้เน้นความสำคัญของการละลายตะกอนผลึกโครเมียมในกรดอย่างสมบูรณ์ก่อนนำกลับไปฟอกหนังอีก ทั้งนี้มีข้อสังเกตว่าการตกตะกอนผลึกที่นานเกินไปและการสะสมของตะกอนผลึกสามารถทำให้มีผลต่อการละลายตะกอนผลึกด้วยกรด ซึ่งมีผลต่อเนื่องไปยังการฟอกโครมอีกด้วย (Wood, 1992) ในการศึกษาการนำกลับเริ่มแรกในน้ำเสียจากการฟอกหนังวัวโดย Convington (1979) ในรายงานของ Wood 1992 ได้จัดตารางเวลาในการฟอกโครมดังนี้คือ

1) ในช่วงเช้า น้ำเสียจากการฟอกโครมได้ถูกเก็บในถังไม้กลม สารแขวนลอยถูกกำจัดโดยการกรองหรือทิ้งให้ตกตะกอน แล้วรินน้ำส่วนบนมาทดลองต่อโดยการบำบัดด้วยสารละลายแมกนีเซียม

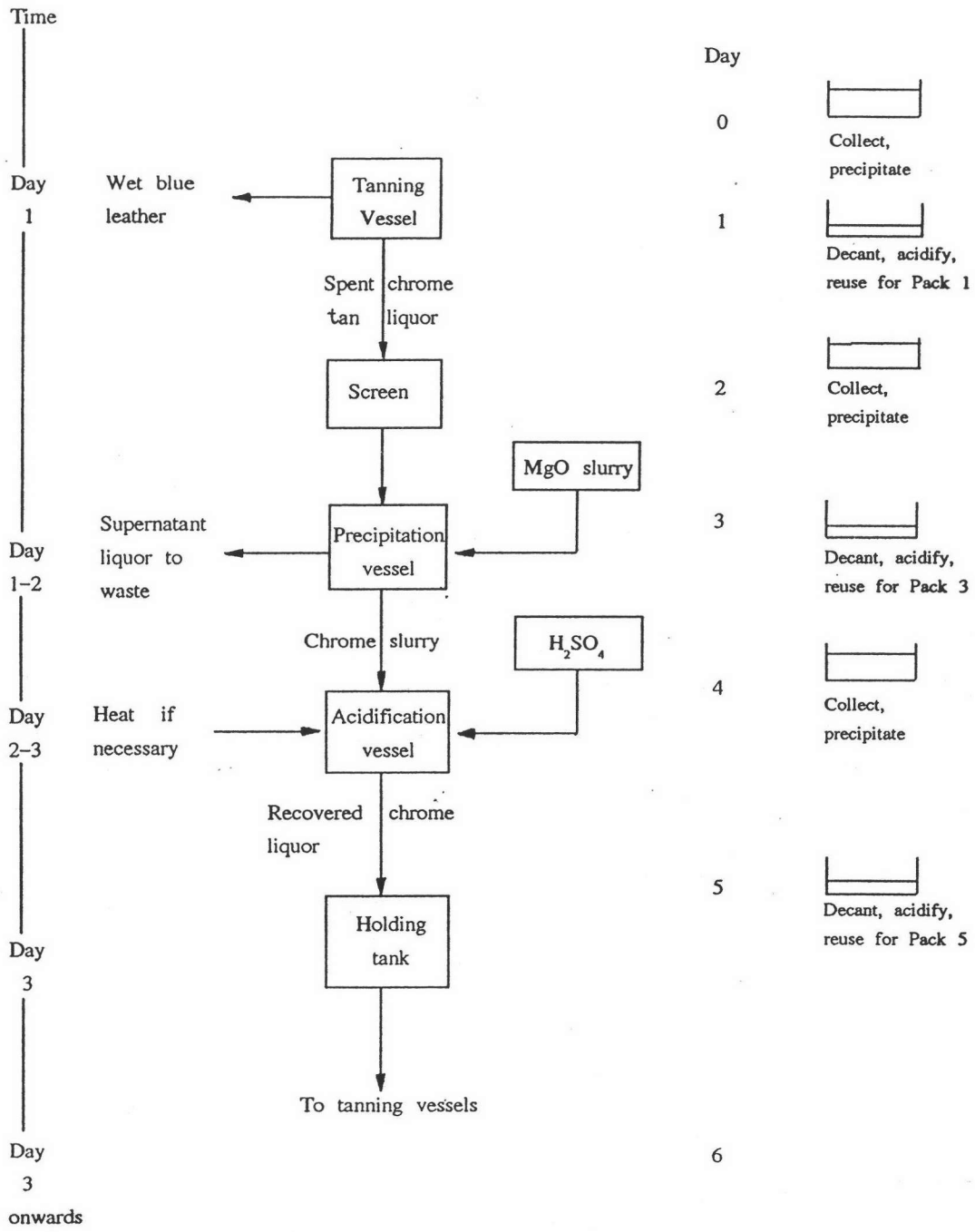
2) กวนด้วยการอัดอากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วทิ้งให้ตะกอนผลึกโครเมียม (III) ไฮดรอกไซด์จมตัว

3) เช้าวันรุ่งขึ้นดูดน้ำส่วนบนทิ้ง เติมกรดซัลฟุริก (50%) อย่างช้า ๆ แล้วกวนให้เข้ากัน

4) ในตอนเที่ยงตะกอนผลึกละลายอย่างสมบูรณ์ ซึ่งโครเมียมในสารละลายนี้สามารถนำกลับไปใช้ในการฟอกหนังได้

ขั้นตอนนี้ใช้ในการฟอกหนึ่งชุดต่อวัน โดยนำน้ำเสียจากการฟอกโครมจากถังฟอกโครมเดียวกันและนำกลับไปใช้ใหม่ในถังเดิม โดยมีขั้นตอนการทดลองแสดงในรูปที่ 2.5

ค่าตัวแปรต่าง ๆ ในการฟอกหนังสำหรับการทดลองอย่างต่อเนื่องแสดงอยู่ในตารางที่ 2.1 ค่าเฉลี่ยของหนังแท้ (pelt) คือ 3.4 ตัน และโครม (Cr_2O_3) ที่ใช้เท่ากับ 1.875% ของน้ำหนักหนัง ในแต่ละวันได้ทดลองเปรียบเทียบหนังการฟอกแบบปกติและจากการฟอกโดยใช้โครมที่ได้จากการนำกลับ หนังที่ฟอกแล้วจำนวน 12 ชุด ถูกนำไปทดสอบโดยต้มในน้ำ พบว่าไม่มีหนังผลิตจากการทดลองใดเกิดรอยด่าง แต่มีสิ่งแตกต่างกันคือสีของหนังฟอกโครมอ่อนลงเล็กน้อยเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณแมกนีเซียม โซเดียม และเหล็ก (จากสารละลาย Mg) ตามจำนวนการนำกลับมาใช้ใหม่ที่เพิ่มขึ้น แต่ไม่พบรอยบกพร่องของลักษณะทางกายภาพของหนัง ทั้งนี้



รูปที่ 2.5 แผนภาพการไหลการนำกลับโครเมียม (Wood, 1992)

ตารางที่ 2.1 ผลการวิเคราะห์คุณภาพหนังผลิตเมื่อใช้และไม่ใช้โครเมียมน่ากลับ (Wood, 1992)

Analysis	Wet Blue Leather		Dyed Crust Leather	
	Control	Trial	Control	Trial
Shrinkage Temperature (°C)			106± 1	105 ± 2
Cr_2O_3 (%)				
Whole leather	5.4 ± 0.5	5.3 ± 0.1	4.3 ± 0.2	3.9 ± 0.2
Grain			4.4 ± 0.2	4.2 ± 0.2
Flesh			4.0 ± 0.2	3.8 ± 0.2
Magnesium (%)	0.0004	0.006	0.003	0.003
Calcium (%)	0.009	0.011	0.020	0.018
Sodium (%)	2.4	3.1	0.15	0.11
Iron (%)	0.009	0.027	0.013	0.012

ระบบนำกลับโครเมียมที่ใช้เงินลงทุนประมาณ 38,000 ปอนด์ถูกสร้างขึ้นดังรูปที่ 2.6

กระบวนการนำกลับโครเมียมกระทำได้ง่าย โดยมีขั้นตอนที่สำคัญดังนี้

1) น้ำเสียจากการฟอกโครมต้องกรองหรือทิ้งให้ตกตะกอน เพราะโปรตีนที่เป็นของแข็งในน้ำเสียอาจเกิดการไหม้ขณะเติมกรด และเมื่อนำสารละลายโครมไปใช้ใหม่ อาจทำให้หนังมีรอยด่างได้

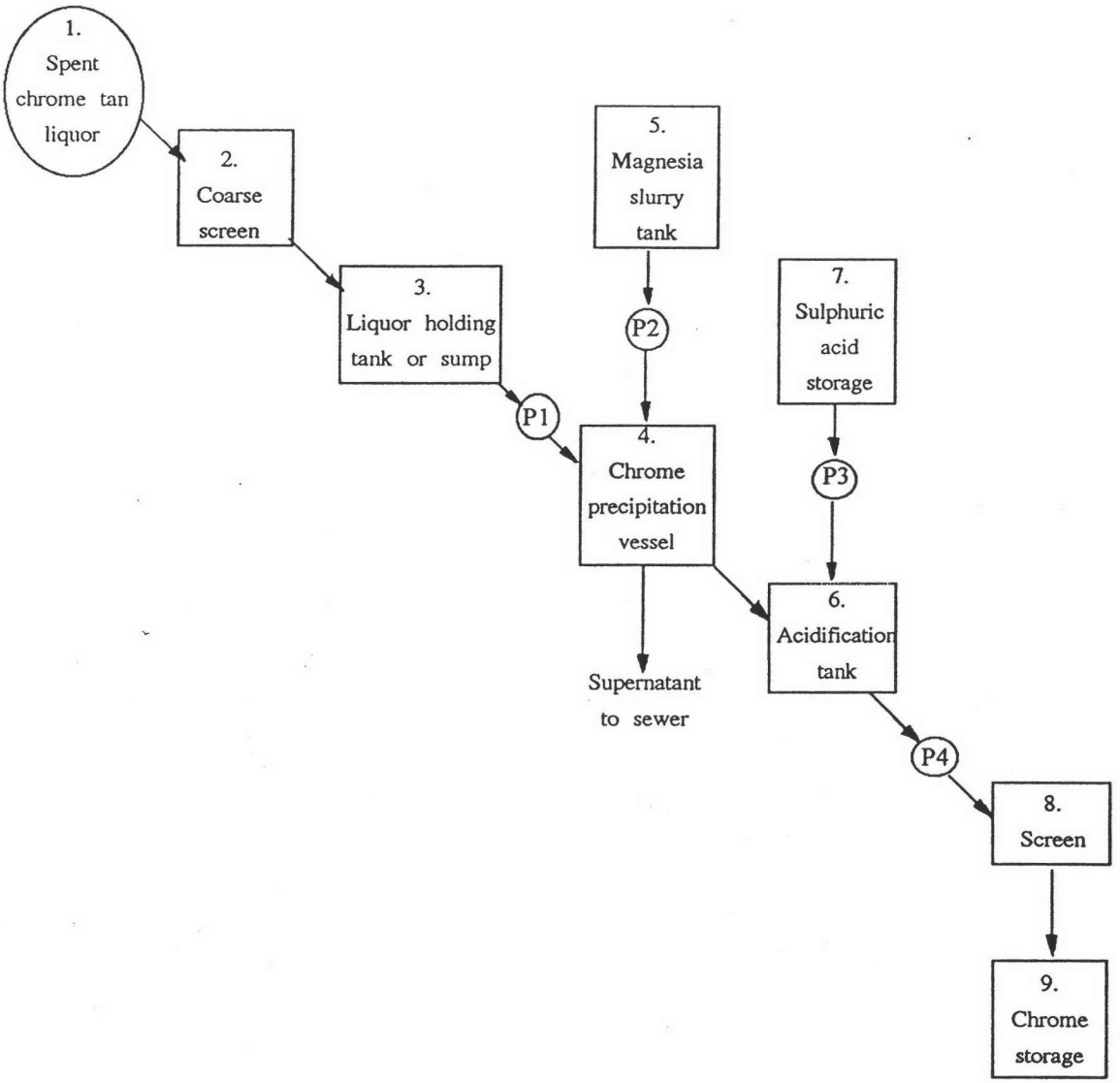
2) ละลายแมกนีเซียมออกไซด์ก่อนเติมลงในน้ำเสีย

3) ไม่ควรเติม MgO ให้มากเกินจำเป็น น้ำเสียที่มี Cr_2O_3 1 กก. ต้องการ MgO 0.25-4 กก. ขึ้นกับการทำให้เป็นด่างและเกลือที่มีอยู่ ค่าพีเอชของสารละลายควรอยู่ระหว่าง 7-8 ซึ่งที่ 7 เหมาะสมกว่า

4) เติมกรดเข้มข้นอย่างช้า ๆ เพื่อกันการไหม้ หรือเจือจางกรดก่อนเติม โดยเติมกรด H_2SO_4 1.3 กก.ต่อ Cr_2O_3 ที่ต้องการตกตะกอน 1 กก. เพื่อลดความเป็นกรดลง 33%

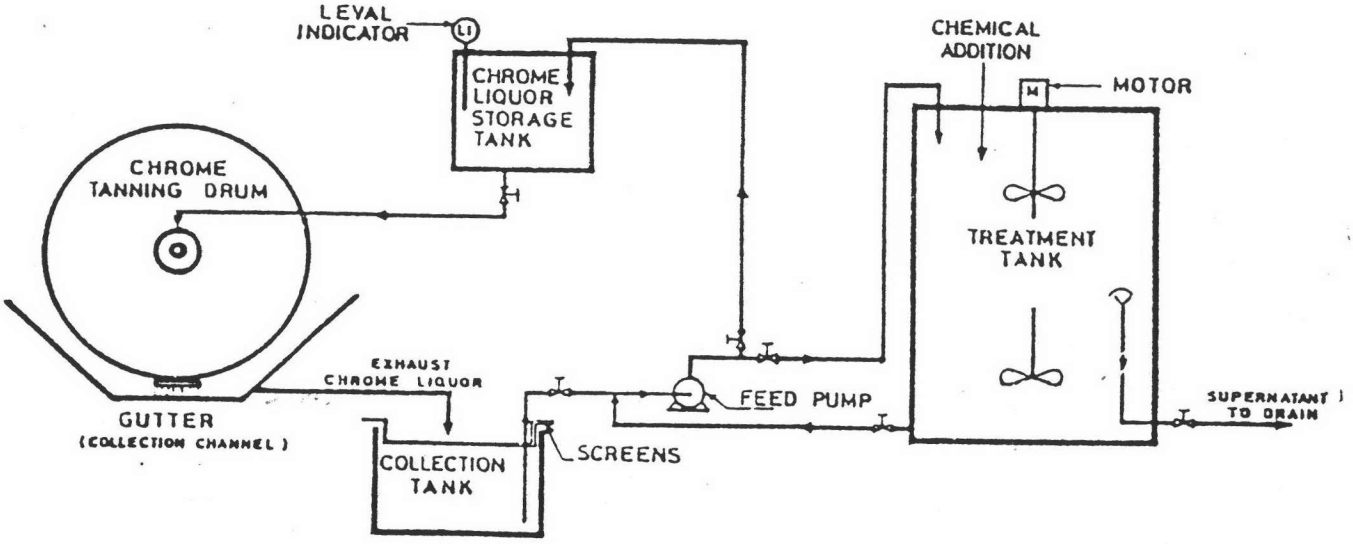
5) อุ่นสารละลายโครเมียมที่นำกลับได้ก่อนนำไปใช้ เพื่อประกันว่าโครมที่ตกตะกอนจะละลายอย่างสมบูรณ์ และทำให้เกิดสมดุลระหว่าง Cr (III) และซัลเฟต-ไอออน และแยกโปรตีน ที่ตกตะกอนออก

6) เติมสารละลายโครเมียมที่นำกลับได้ลงในถังฟอกก่อนเติมโครมใหม่



รูปที่ 2.6 ระบบนำกลับโครเมียมจากน้ำฟอกโครมที่มีการฟอกหนัง ซึ่งผ่านการแช่ปูนขาว น้ำหนัก 20 ตัน/วัน (Wood, 1992)

Rajammani (1992) ได้ศึกษากับโรงทดลองนำร่อง เพื่อนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ในโรงงานฟอกหนังในกานเพอร์ประเทศอินเดีย โดยใช้เวลาในการทดสอบทั้งสิ้น 3 เดือน ใช้น้ำเสียจากการฟอกหนัง 41 ครั้ง แต่ละครั้งฟอกหนัง 1,000 กิโลกรัม โดยใช้โครเมียมซัลเฟตใหม่ 70% ผสมกับโครเมียมที่นำกลับมาได้อีก 30% โรงทดลองนำร่องของการนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่แสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แผนภาพการไหลของโรงงานนำร่องของการนำกลับโครเมียม ที่กานเพอร์ ประเทศอินเดีย (Rajammani, 1992)

ขั้นตอนการศึกษาดังนี้คือ

- น้ำเสียที่มีโครเมียมทั้งหมดรวมทั้งน้ำล้างโครม ถูกนำมากรองผ่านตะแกรงแล้วเก็บในโรงบำบัด
- คำนวณปริมาณ MgO ที่ใช้ แล้วเติมลงในน้ำเสีย จากนั้นกวนจนกระทั่งพีเอชถึง 8 และคงที่ จึงหยุดกวน
- ทิ้งให้ตกตะกอน 1 ชั่วโมง จะได้ตะกอนแน่น (6%-8% โดยปริมาตร)
- เทน้ำส่วนบนทิ้ง
- เติมกรดซัลฟุริก เพื่อละลายโครเมียมให้อยู่รูปโครเมียมซัลเฟต ซึ่งสามารถนำกลับไปใช้ในกระบวนการฟอกโครมได้ใหม่

จากการศึกษา พบว่าในการควบคุมและบำรุงรักษาโรงทดลองนำร่องนี้ ทำได้ดีตั้งแต่เริ่มเดินระบบ ปริมาณโครเมียมที่มีในน้ำเสียอยู่ในช่วง 3,000-5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิตแต่ละครั้ง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องวิเคราะห์ปริมาณโครเมียมในน้ำเสียเพื่อคำนวณปริมาณสารเคมี (MgO) และกรดซัลฟุริกที่ต้องใช้ในกระบวนการนำกลับนี้ทุกครั้ง ส่วนคุณภาพของหนังผลิตที่ฟอกโดยกระบวนการนี้เมื่อเปรียบเทียบกับที่ฟอกโดยใช้โครเมียมใหม่ 100% พบว่ามีคุณภาพเหมือนกันแทบทุกประการ

Bongaerts (1989) รายงานว่าสามารถนำกลับโครเมียมได้ประมาณวันละ 35 กิโลกรัม จากกำลังผลิตหนังดิบ 10 ตันต่อวัน โดยใช้ MgO 40 กิโลกรัม และกรดซัลฟุริก (98%) 90 กิโลกรัม ในกระบวนการนำกลับโครเมียมเขาพบว่าการใช้ MgO ดีกว่าปูนขาว เนื่องจากทำให้ เกิดตะกอนน้อยกว่า

การศึกษาการนำกลับโครเมียมมาใช้ใหม่นี้ เขาใช้น้ำทิ้งจากการฟอกโครม ซึ่งมีสารอินทรีย์ต่ำและใช้วิธีการตกตะกอนผลึกโครเมียม เพื่อแยกโครเมียมออกจากสิ่งเจือปนที่ละลายน้ำอื่น ๆ การใช้ MgO จะทำให้ตะกอนผลึกที่ได้ จมตัวเร็ว (250 มม./ชม.) และแน่น (7-10% Cr) ซึ่งถ้าใช้ NaOH จะทำให้ตะกอนผลึกที่ได้ตกช้ากว่ามาก (มากกว่า 10 ชั่วโมง)

ขั้นตอนการทดลองมีดังนี้ คือ

1. กรองน้ำเสียจากกระบวนการฟอกโครม เพื่อแยกของแข็งขนาดใหญ่ที่ไม่ละลายน้ำออก และรวบรวมน้ำเสียลงบ่อ เติมดินขาว (kaolin) 1 กิโลกรัม/ลบ.ม. ผสมให้เข้ากันด้วยการสูบเวียน (circulation pump) เพื่อตกตะกอนไขมัน

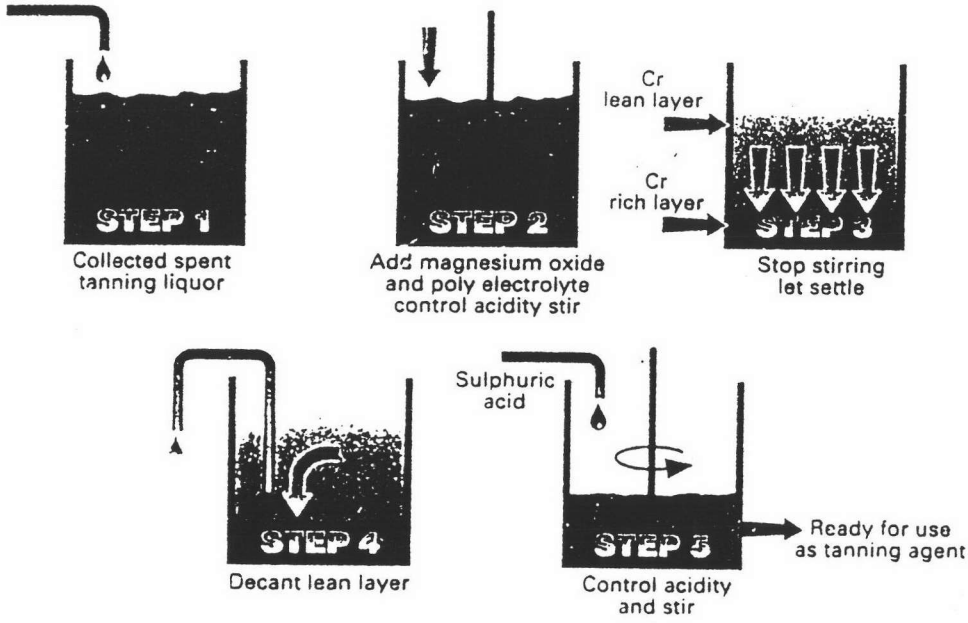
และเส้นใยโปรตีนในน้ำเสีย แล้วปล่อยให้น้ำส่วนบนไหลเข้าสู่ถังบำบัด

2. เติม MgO ปริมาณ 80-90% ของทฤษฎีที่คำนวณได้ แล้วกวน 1 ชั่วโมงแล้วจึงเติม NaOH ช้า ๆ เพื่อปรับพีเอชเป็น 8.5 แล้วปล่อยทิ้งไว้ให้ตกตะกอนข้ามคืน

3. หลังจากตกตะกอนแล้ว น้ำส่วนบนมีโครเมียมละลายเหลือ 2 กรัม Cr/ลบ.ม. ซึ่งปล่อยทิ้งออกทางท่อระบาย ส่วนตะกอนผลึกจะถูกละลายด้วยกรดซัลฟุริกได้เป็นของเหลวฟอกโครม (chrome liquor) ซึ่งถูกเจือจางลงแล้วนำไปเก็บในถังพักเพื่อนำไปใช้ในกระบวนการฟอกโครมใหม่ ปริมาณกรดซัลฟุริกที่ใช้เป็นสัดส่วน โดยตรงกับแมกนีเซียมออกไซด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการตกตะกอน ซึ่งสัดส่วนนี้ขึ้นกับกระบวนการฟอกของแต่ละโรงงาน

UNEP (1993) รายงานว่าได้มีการศึกษาการนำกลับโครเมียมในโรงงานฟอกหนัง Germanakos tannery ในประเทศกรีก ในปี 1988-1990 โดยศึกษาการนำกลับ Cr^{3+} จากน้ำเสียจากการฟอกโครมและการนำกลับมาใช้ การฟอกโครมโดยเบสิกโครเมียมซัลเฟต ($Cr(OH)SO_4$) ที่ค่าพีเอช 3.5-4.0 น้ำเสียหลังการฟอกโครมถูกเทลงในบ่อเก็บน้ำเสีย โดยกรองผ่านตะแกรงเพื่อแยกของแข็งและเส้นใยที่หลุดจากหนัง น้ำเสียนี้ถูกสูบไปที่ถังบำบัดและเติมแมกนีเซียมออกไซด์ในปริมาณที่ได้คำนวณไว้ กวนจนกระทั่งพีเอชสูงกว่าหรือเท่ากับ 8 จึงหยุดกวน ปล่อยให้ $Cr(OH)_3$ ตกตะกอน ซึ่งได้ตะกอนแน่น ดูดน้ำส่วนบนทิ้ง ละลายสลัดจ์ที่เหลือโดยเติม กรดซัลฟุริกเข้มข้น (H_2SO_4) ปริมาณที่คำนวณไว้จนกระทั่งพีเอชเท่ากับ 2.5 สารละลายที่มี $Cr(OH)SO_4$ ถูกสูบไปเก็บในถังเพื่อนำกลับไปใช้ (รูปที่ 2.8)

ในกระบวนการฟอกโครมปกติ โครมที่ใช้ฟอกหนังประมาณ 20-40% ถูกทิ้งออกมากับน้ำเสียแต่ในกระบวนการใหม่นี้ Cr^{3+} 95-98% ที่ถูกทิ้งถูกนำกลับมาใช้ใหม่ ข้อดีของกระบวนการนี้คือการเปลี่ยนแปลงกระบวนการผลิตมีน้อยมาก สะดวกในการตรวจสอบปริมาณน้ำและสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการ และสามารถลดปริมาณโครเมียมในน้ำทิ้งได้มาก



รูปที่ 2.8 ขั้นตอนกระบวนการนำกลับโครเมียมแบบแบตช์ (UNEP, 1993)

2.4 เศรษฐศาสตร์ของการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียของอุตสาหกรรมฟอกหนัง

โครเมียมเป็นโลหะที่มีราคาและเป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิต ทว่าทุกวันนี้ยังมีการทิ้งโครเมียมออกไปพร้อมกับน้ำเสียของการฟอกหนัง, กากหนังหลังเจียรและตัดแต่ง รวมทั้งตะกอนของระบบบำบัด จึงน่าจะหาวิธีนำกลับโครเมียมมาใช้ ในกระบวนการฟอกโครมจะใช้เกลือโครเมียม (basic chromium sulphate) ประมาณ 40-80 กิโลกรัมต่อตันหนังดิบ ราคาของสารฟอกโครมประมาณกิโลกรัมละ 20 บาท แต่โครเมียมเพียงประมาณ 70-80% ถูกใช้ไปกับหนังจึงมีโครเมียมเหลือในน้ำฟอกโครมประมาณ 20-30% ที่ถูกปล่อยออกไปกับน้ำทิ้ง(Porst, 1991) จากการสำรวจน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกหนังในประเทศไทย พบว่ามีโครเมียมถูกทิ้งไปในน้ำเสียประมาณ 197.4 เมตริกตัน/ปี เทียบเป็นมูลค่าของสารฟอกโครมเท่ากับ 27.75

ล้านบาท (ธงชัย, 2535) ดังนั้นถ้าสามารถนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียมาใช้ในกระบวนการฟอกหนังได้ใหม่จะเป็นการประหยัดค่าใช้จ่าย และลดการปนเปื้อนของโครเมียมต่อสิ่งแวดล้อม การวิเคราะห์ต้นทุนและผลประโยชน์จะเน้นไปที่การลงทุน ค่าดำเนินการและการประหยัดสารเคมี ดังมีผู้ศึกษาไว้ดังนี้

Rajamani (1992) รายงานว่าสำหรับโรงงานฟอกหนังที่มีกำลังผลิต 10 ตันหนังดิบต่อวันค่าใช้จ่ายในการนำกลับโครเมียมประมาณ 6,000 รูปี/ตัน คิดเป็นราคาเพียง 30% ของสารฟอกโครมเท่านั้น ขณะที่สารฟอกโครมมีราคามากกว่า 20,000 รูปี/ตัน ระยะเวลาที่สามารถคืนทุนอยู่ในช่วง 1-2 ปี และประโยชน์อีกอย่างหนึ่งที่ได้รับคือลดปัญหาการกำจัดกากตะกอนโครเมียมหลังออกจากระบบบำบัดน้ำเสียซึ่งมีประมาณ 100,000 ตัน

Wood (1992) รายงานว่าสามารถนำกลับโครเมียมได้ 20-30% ของโครมที่ใช้ขึ้นกับวิธีการเก็บน้ำเสีย ราคาของโครมที่นำกลับได้ 33,000-50,000 ปอนด์ต่อปี ขึ้นกับราคาโครมในปี 1981 ราคาลงทุนของระบบนำกลับประมาณ 38,000 ปอนด์ ซึ่งสามารถคืนทุนในเวลา 14-22 เดือน หลังจากนั้นจะสามารถประหยัดเงินได้ 23,000-38,000 ปอนด์ต่อปี

Bongaerts (1989) รายงานว่าในการฟอกหนังดิบ 2,000 ตัน/ปี สามารถนำกลับโครเมียมมาใช้ใหม่ได้ 35 กก./วัน (เพียงพอสำหรับฟอกหนังที่แล่แล้ว 2,500 กก.) ซึ่งประหยัดเงินในการซื้อโครมได้ 25,000 เหรียญสหรัฐ/ปี (ประมาณ 6 แสนบาทต่อปี) หักค่าใช้จ่ายด้านสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการนำกลับโครเมียมไป 10,500 เหรียญสหรัฐ/ปี ดังนั้นสามารถประหยัดเงินไปได้สุทธิ 14,500 เหรียญสหรัฐ/ปี (ประมาณ 4 แสนบาท/ปี) โดยไม่รวมค่าใช้จ่ายในการดำเนินการบำรุงรักษา และค่าเสื่อมสภาพ

UNEP (1993) รายงานการศึกษาระบบการนำกลับโครเมียมในโรงงานฟอกหนังประเทศกรีก (Germanakos SA tannery) พบว่าโรงงานมีอัตราการฟอกหนัง 2,200 ตัน/ปี สามารถนำกลับโครเมียมได้ มีมูลค่า 73,750 เหรียญสหรัฐ/ปี จากระบบที่ใช้เงินลงทุน 40,000 เหรียญและเสียค่าใช้จ่ายในการเดินระบบทั้งหมด 30,200 เหรียญสหรัฐ/ปี ดังนั้นจึงสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายได้ 43,550 เหรียญสหรัฐ/ปี ซึ่งการวิเคราะห์ต้นและทุนผลประโยชน์ของกระบวนการนำกลับโครเมียมมาใช้ใหม่นี้โดยนักวิจัยหลายคนได้แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การวิเคราะห์ต้นทุน–ผลประโยชน์ของกระบวนการนำกลับโครเมียมมาใช้ใหม่

รายการ	Rajamani,1992	wood,1992	Bongaerts,1989	UNEP,1993
อัตราการฟอกหนัง, ตันหนังดิบต่อปี	1,250	5,200	2,000	2,200
ปริมาณสารฟอกโครมที่ใช้, ตันต่อปี	100	–	–	–
เงินลงทุนสำหรับกระบวน การนำกลับโครเมียม, บาท	400,000	1,500,000	–	1,000,000
โครเมียมที่นำกลับได้	33 ตัน/ปี	20–30 %	–	–
รวมค่าใช้จ่ายประจำปีทั้งหมด, บาท	255,000		265,000	760,000
รายได้ : มูลค่าของโครเมียมที่ นำกลับได้, บาท	660,000	1,300,000–1,900,000	632,000	1,860,000
กำไรสุทธิ, บาท	405,000	870,000–1,500,000	365,000	1,100,000
ระยะเวลาคืนทุน, ปี	1–2	1–2	–	–

หมายเหตุ : ค่าต่าง ๆ เหล่านี้คำนวณจากเอกสารอ้างอิงข้างต้น

2.5 สารเคมีที่เหมาะสมในการนำกลับโครเมียมในการทดลองในห้องปฏิบัติการ

ตารางที่ 2.3 แสดงสภาวะที่เหมาะสมในการนำกลับโครเมียมโดยสารเคมีต่าง ๆ ในน้ำเสีย 2 ชนิด ซึ่งได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ (ธงชัยและอรทัย, 2536) และสรุปได้ดังนี้

2.5.1 น้ำเสียที่ไม่มีสารช่วยตริงโครเมียม

สารเคมีที่เหมาะสม ในการตกตะกอนผลิกโครเมียมจากน้ำเสียที่ไม่มีสารช่วยตริงโครเมียม คือ MgO ที่ความเข้มข้น 2 เท่าของค่าสตอยชิโอเมตริก โดยตะกอนที่ได้จมตัวเร็ว และแน่นสามารถแยกจากน้ำส่วนบนโดยเพียงการรินน้ำส่วนบนทิ้ง และสามารถนำสลัดจ์มาละลาย ด้วยกรดซัลฟุริกเข้มข้นได้ง่ายที่สภาวะมีการกวนที่อุณหภูมิห้องปกติ สารละลายสุดท้ายที่พีเอช ประมาณ 2.9 จะสามารถนำกลับโครเมียมได้ถึง 92.7% มีปริมาณโครเมียมในสารละลาย เท่ากับ 13.4 ก./ล. ซึ่งเข้มข้นพอที่จะสามารถนำกลับไปใช้ในการฟอกโครมได้โดยตรง โดยอาจเติมน้ำเพื่อเจือจางหรือเติมโครมใหม่เพิ่ม เพื่อปรับความเข้มข้นโครเมียมและพีเอชให้เหมาะสม (ในการฟอกโครมปกติใช้โครเมียม 8.9-17.8 ก./ล. และพีเอช = 3.8) ค่าใช้จ่ายด้านสารเคมีทั้งหมดเท่ากับ 61.87 บาท/กก. โครเมียม

ส่วนการใช้ Na_2CO_3 ที่ความเข้มข้น 2 เท่าฯ สามารถนำกลับโครเมียมได้เพียง 88.6% มีปริมาณโครเมียมเท่ากับ 4.6 และ 36.1 ก./ล. ในสลัดจ์และกากตะกอนตามลำดับ การละลายสลัดจ์นี้ได้โครเมียมในสารละลายเข้มข้นต่ำเกินไป ไม่เพียงพอในการนำกลับมาใช้ฟอกใหม่ ส่วนกรณีกากตะกอนได้ปริมาณโครเมียมในสารละลายสูงมาก สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการเจือจางด้วยน้ำ และเสียค่าใช้จ่ายด้านสารเคมีเท่ากับ 59 บาท/กก. Cr ซึ่งต่ำกว่า โครเมียมใหม่ถึง 57.9% แต่ต้องเพิ่มค่าใช้จ่ายด้านการติดตั้งและดำเนินการของเครื่องรีดน้ำจากตะกอน เพื่อแยกของแข็ง (โครเมียม) จากน้ำเสีย

2.5.2 น้ำเสียที่มีสารช่วยตริงโครเมียม

กรณีนี้ต้องเสียค่าใช้จ่ายด้านสารเคมีเพื่อนำกลับโครเมียมสูงกว่ากรณีน้ำเสียที่ไม่มีสารช่วยตริงโครเมียมมาก เนื่องจากต้องใช้สารเคมีที่ใช้ในการตกตะกอนและละลายตะกอน

ตารางที่ 2.3 สรุปผลการทดสอบในระดับโต๊ะทดลองสำหรับการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียจากการฟอกโครม (ธงชัยและอรทัย, 2536)

ตัวอย่างน้ำเสีย		การตกตะกอนผลึก						ตะกอน		การละลายตะกอน			สารละลายที่ได้		% การนำกลับโครเมียม	ค่าใช้จ่าย		
สารช่วยตรึงโครเมียม	โครเมียมละลาย มก./ล.	พีเอช	สารเคมี	ความเข้มข้น (เท่า)*	พีเอช	เวลาตกตะกอน ชม.	ปริมาณสลัดจ์ มล.	ชนิดตะกอน	โครเมียม มก./ล. มก./ก.*	ความเข้มข้นกรดซัลฟุริก	อัตราการเติมกรดที่เหมาะสม (เท่า)*	เวลาที่ใช้ นาที	พีเอช	โครเมียม มก./ล.		ราคาสารเคมี บาท/กก.Cr	ราคากรดซัลฟุริก บาท/กก.Cr	รวม บาท/กก.Cr
ไม่มี	3053	3.1	MgO	2X	9.1	1	232	สลัดจ์	15208	เข้มข้น	1.5	60	2.9	13380	92.7	41.43	21.18	61.87
						1	232	กากตะกอน	53.6*	เจือจาง (1+4)	1.4	60	3.5	46220	99.3	41.43	19.88	61.31
ไม่มี	2637	2.8	Na2CO3	2X	8.0	15	545	สลัดจ์	5041	เข้มข้น	1.8	60	2.2	4610	88.6	44.95	25.37	70.32
						-	1067	กากตะกอน	36.8*	เจือจาง (1+4)	1.0	60	2.3	36110	88.6	44.95	14.15	59.1
มี	1526	3.3	MgO	4X	8.7	1	146	สลัดจ์	11404	เข้มข้น	3.8	60	2.1	12040	106.0	83.89	52.67	136.56
						1	146	กากตะกอน	29.4*	เจือจาง (1+4)	2.7	60	2.7	22080	87.6	83.89	37.43	121.32
มี	1327	3.3	Na2CO3	3X	8.6	15	335	สลัดจ์	4087	เข้มข้น	1.8	60	2.6	4000	92.8	69.05	25.36	94.41
						-	1066	กากตะกอน	35.0*	เจือจาง (1+4)	1.2	90	2.9	25460	83.6	69.05	16.96	86.01

หมายเหตุ : * หมายถึงจำนวนเท่าของความต้องการทางสตอยชิโอเมตริก

1)ราคาโครเมียม (as Cr) ซื้อจากตลาดในประเทศประมาณ 140 บาท

2)การละลายตะกอนผลึกทำที่อุณหภูมิห้องโดยการกวนต่อเนื่องตลอดเวลา

3) % การนำกลับบางกรณีอาจได้มากกว่า 100 เพราะโครเมียมในเศษหนังที่ปนอยู่ในสลัดจ์ถูกละลายออกมาด้วยกรดซัลฟุริก

ผลิกโครเมียมในปริมาณที่มากกว่าคือ ใช้ MgO 4 เท่าของค่าสตอยชิโอเมตริก และ Na_2CO_3 3 เท่าของค่าสตอยชิโอเมตริก ซึ่งมีผลทำให้มีการใช้กรด H_2SO_4 เพื่อละลายตะกอนโครเมียมสูงขึ้นด้วย การตกตะกอนผลิกโครเมียมโดยใช้ MgO 4 เท่าฯ แยกตะกอนโดยการรินน้ำส่วนบนทิ้งและละลายตะกอนด้วยกรดซัลฟุริกเข้มข้น 3.8 เท่าฯ จะสามารถนำกลับโครเมียมได้ 100% แต่เสียค่าใช้จ่ายด้านสารเคมีเท่ากับ 136.50 บาท/กก. โครเมียม ซึ่งมีราคาใกล้เคียงกับราคาโครมใหม่

แต่ถ้าตกตะกอนผลิกโครเมียมด้วย Na_2CO_3 3 เท่าฯ จะสามารถนำกลับโครเมียมได้ 92.8 และ 83.6% ในสลัดจ์และกากตะกอนตามลำดับ สารละลายที่ได้มีโครเมียม 4.0 และ 25.5 ก./ล. ตามลำดับ ซึ่งในกรณีของสลัดจ์ได้โครเมียมเข้มข้นไม่เพียงพอที่จะนำกลับมาใช้ ใหม่ส่วนกรณีของกากตะกอนสามารถนำกลับมาใช้ฟอกหนังได้อีกโดยตรง โดยเสียค่าใช้จ่าย ด้านสารเคมีเท่ากับ 86.01 บาท/กก. โครเมียม ซึ่งมีมูลค่าต่ำกว่าราคาโครเมียมใหม่เพียง 38.6% โดยยังไม่รวมค่าใช้จ่ายด้านการติดตั้งและดำเนินการเครื่องรีดจากน้ำตะกอน

ดังนั้นการนำกลับโครเมียมในน้ำเสียที่มีสารช่วยตรึงโครเมียม จึงไม่เหมาะสมในด้านราคาค่าใช้จ่าย แต่เมื่อคำนึงถึงด้านผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมแล้ว อาจมีความจำเป็นต้องใช้เทคโนโลยีนี้เพื่อนำกลับโครเมียม