บทที่ 3

ทบทวนเอกสาร

3.1 เคมีของโครเมียม

โครเมียมเป็นโลหะทรานซิชันชนิดหนึ่งซึ่งมีเลขออกซิเดชันหลายค่า เลขออกซิเดชันของโครเมียมแปรผันจากศูนย์ถึงหก สถานะที่เสถียรภาพที่สุดของโครเมียมในสภาพแวดล้อมตามธรรมชาติคือโครเมียมIIIและโครเมียมVI โครเมียมIIIที่อยู่ในรูปไอออน (Cr^{+3}) พบมากในธรรมชาติที่พีเอชต่ำกว่า 3.6 (Francoise,1991) สถานะของโครเมียมที่พบในธรรมชาติขึ้นอยู่กับกระบวนการรีดอกซ์ โดยโครเมียมIIIสามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปโครเมียมVIได้โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน และโครเมียมVIเปลี่ยนไปอยู่ในรูปโครเมียมIIIได้โดยปฏิกิริยารีดักชัน ในดินที่มีแมงกานีสIIออกไซด์และสารอินทรีย์สูงนั้นโครเมียมIIIจะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นโครเมียมVI ออกซิเจนละลายก็สามารถออกซิไดซ์โครเมียมIIIได้เช่นกัน แต่ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเกิดขึ้นช้ามาก เป็นผลให้โครเมียมIIIในดินตกตะกอนผลึกหรือเกิดการดูดติดไปก่อนได้ ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันโครเมียมIIIโดยออกซิเจนละลายจึงไม่ค่อยเกิดขึ้นในดิน (Francoise,1991)

สารประกอบที่สามารถรีดิวซ์โครเมียมVIไปเป็นโครเมียมIIIมีหลายชนิด ได้แก่ ซัลไฟด์ เหล็กII และสารอินทรีย์เช่น กรดฮิวมิก กรดฟัลวิก หรือกรดอะมิโน ซัลไฟด์ที่ละลายได้ในดินอาจมาจากการปล่อยของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม การย่อยสลายของสารอินทรีย์ และปฏิกิริยารีดักชันของซัลเฟต ซัลไฟด์ที่ละลายได้นี้สามารถรีดิวซ์โครเมียมVIไปเป็นโครเมียมIIIได้อย่างสมบูรณ์ภายใน1วัน (Francoise,1991) ปฏิกิริยารีดักชันโครเมียมVIโดยสารอินทรีย์นั้นเกิดขึ้นภายใต้สภาพที่เป็นกรด โดยจะเปลี่ยนไปเป็นโครเมียมVก่อน จากนั้นจึงเปลี่ยนไปเป็นโครเมียมIIIภายใน 2-3 วัน การเคลื่อนที่ในดินของโลหะหนักอาจเป็นการแพร่กระจายโลหะหนักที่มีพิษลงสู่ผิวดิน และเข้าไปสู่ระบบห่วงโซ่อาหารของสิ่งมีชีวิตได้ โครเมียมที่สามารถเคลื่อนที่ได้เร็วคือโครเมียมVIแต่ก็อาจถูกยับยั้งได้ถ้าดินมีเหล็กII หรือสารอินทรีย์มาก และพีเอชต่ำ โครเมียมIIIสามารถเคลื่อนที่ได้ในดินที่มีสภาพเป็นกรดและ/หรือมีสารอินทรีย์ละลายอยู่

โครเมียมเป็นสารฟอกหนังชนิดหนึ่งที่เป็นที่รู้จักและใช้กันอย่างแพร่หลายทั่วโลก โครเมียมที่ใช้ในการฟอกหนังเป็นโครเมียมIIIที่อยู่ในรูปโครเมียมIIIซัลเฟต($Cr_2(SO_4)_3$)

เหตุผลหลักในการใช้โครเมียมIIIเป็นสารฟอกโครมคือ (Dodangoda,1992)

1) เป็นแร่ที่มีคุณสมบัติในการฟอกหนัง

2) ทำให้หนังมีความคงตัวสูงต่อความชื้นและความร้อน

3) มีความเป็นเอนกประสงค์กล่าวคือหนังสำเร็จที่ฟอกได้มีหลายชนิดโดยใช้กระบวนการฟอกโครมเพียงกระบวนการเดียว

โครเมียมIIIมีพฤติกรรมคล้ายกับกรดแก่และสามารถรวมตัวกับลิแกนด์ต่าง ๆ เช่น ไฮดรอกซิล ซัลเฟต แอมโมเนีย ไซยาไนด์ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ ความสามารถในการละลายของโครเมียมIIIตามทฤษฎีสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$(Cr^{+3})(OH^{-1})^{3} = K_{sp} = 6 \times 10^{-31}$$

$$\text{Log } (Cr^{+3}) = \text{Log } K_{sp} - 3 \text{ Log } (OH^{-1})$$

เนื่องจาก Log (OH^{-1})เป็นฟังก์ชันของพีเอช

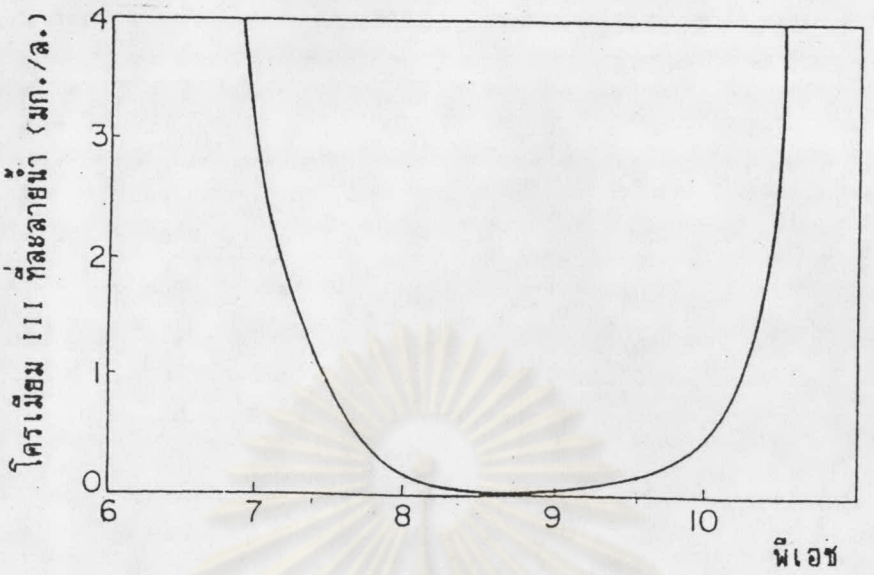
ดังนั้น Log (Cr^{+3}) = Log (6×10^{-31}) - 3 (pH-pK_w) ----3.1

จากสมการที่ 3.1 สามารถคำนวณความเข้มข้นโครเมียมที่แปรผันตามค่าพีเอชได้ดังแสดงในรูปที่ 3.1 (Islam,1992) การเพิ่มพีเอชเป็นผลให้ความสามารถในการละลายของโลหะลดลง โครเมียมIIIละลายได้น้อยที่สุดคือ 0.1 มก./ล.ที่พีเอช 8.5 แต่เมื่อพีเอชประมาณ 10 โครเมียมIIIจะกลับมาละลายได้อีก เนื่องจากได้เปลี่ยนไปเป็นโครไมต์ (CrO_2^-) ที่สามารถละลายน้ำได้ นอกจากนี้ความสามารถในการละลายของโครเมียมIIIยังขึ้นอยู่กับ สภาพด่าง สารประกอบเชิงซ้อน และประจุลบด้วย การเพิ่มขึ้นของสารประกอบเชิงซ้อนจะทำให้ความสามารถในการละลายของโครเมียมมากกว่าค่าที่คำนวณได้ทางทฤษฎี ในสภาพที่มีประจุลบเช่น ซัลเฟต คาร์บอเนต จะทำให้ความสามารถในการละลายของโครเมียมลดลงอย่างมาก (Butler,quoted in Islam 1992)

โครเมียมIIIซัลเฟตที่ใช้ในการฟอกหนังมีลักษณะเป็นผงสีเขียวและสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำให้ความเป็นกรดดังแสดงในสมการที่ 3.2

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O \text{ ------> } 2\ Cr(OH)_3 + 6\ H^+ + 3\ SO_4^{=} \text{------3.2}$$

ในการฟอกหนังจะมีโครเมียมที่ใช้ไม่หมดเหลือปนออกมากับน้ำเสียจำนวนมาก การกำจัดโครเมียมในน้ำเสียจากการฟอกโครมนั้นทำได้ไม่ยากนัก เนื่องจากโครเมียมIIIสามารถตกตะกอนผลิกได้ที่สภาพเป็นกลางหรือด่างเล็กน้อยดังกล่าวมาแล้ว การตกตะกอนผลิก (precipitation) ของโครเมียมเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนสมดุลของการละลาย



รูปที่ 3.1 ความสามารถในการละลายของโครเมียมตามทฤษฎีเทียบกับพีเอช (Islam , 1992)

โดยการเติมสารเคมีซึ่งเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของคาร์บอเนตและไฮดรอกไซด์เพื่อปรับพีเอชให้สูงขึ้น ความเข้มข้นของโครเมียมละลายจะต่ำลงและโครเมียมจะไปอยู่ในรูปตะกอนผลึกที่มีความหนาแน่นมากกว่าน้ำและสามารถจมตัวได้ จากนั้นจึงนำมาแยกตะกอนผลึกออกจากน้ำโดยใช้กระบวนการตกตะกอน (sedimentation) สมการที่ 3.3 3.4 3.5 และ 3.6 แสดงปฏิกิริยาการตกตะกอนผลึกของโครเมียมIII เมื่อเติมแมกนีเซียมออกไซด์ โซเดียมคาร์บอเนต ปูนขาว และโซดาไฟตามลำดับ

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\ MgO \text{ ---------> } 3\ MgSO_4 + Cr_2O_{3(s)} \text{ ---------- } 3.3$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2CO_3 \text{ ------> } 3\ Na_2SO_4 + 3\ CO_2 + Cr_2O_{3(s)} \text{ --- } 3.4$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Ca(OH)_2 \text{ -----> } 3\ CaSO_4 + 2\ Cr(OH)_{3(s)} \text{ -------- } 3.5$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6\ NaOH \text{ -------> } 3\ Na_2SO_4 + 2Cr(OH)_{3(s)} \text{ -------- } 3.6$$

ในทางกลับกันการทำให้โครเมียมIIIละลายต้องทำให้พีเอชลดลง โดยการเติม

กรดซึ่งได้แก่ กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลฟุริก สมการที่ 3.7 3.8 และ 3.9 แสดงปฏิกิริยาการละลายตะกอนผลึกโครเมียมIII เมื่อเติมกรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลฟุริกตามลำดับ

$$Cr(OH)_3 + 3\ HNO_3 \longrightarrow Cr(NO_3)_3 + 3\ H_2O \qquad \text{-------- 3.7}$$

$$Cr(OH)_3 + 3\ HCl \longrightarrow CrCl_3 + 3\ H_2O \qquad \text{-------- 3.8}$$

$$2\ Cr(OH)_3 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O \qquad \text{-------- 3.9}$$

3.2 ความเป็นพิษของโครเมียม

โครเมียมเป็นธาตุอาหารที่จำเป็นสำหรับพืชและสัตว์รวมทั้งมนุษย์ด้วยโดยใช้ในกระบวนการกลูโคสเมตาโบลิซึม การสังเคราะห์กรดอะมิโน และกรดนิวคลีอิก แต่ถ้าสะสมในปริมาณมากก็ทำให้เกิดโรคเรื้อรังได้เช่น คลื่นไส้อาเจียน (nausea) ผิวหนังเป็นแผลพุพอง (skin ulcerations) มะเร็งปอด (lung cancer) และเมื่อมีความเข้มข้นสูงถึง 0.1 มก.ต่อกรัมน้ำหนักร่างกายก็ทำให้เกิดพิษเฉียบพลันได้ ค่าโครเมียมVIในน้ำที่เป็นพิษต่อปลาถึงตายได้อยู่ในช่วง 17-118 มก./ล.(Mearns , 1992) โครเมียมมีผลต่อระบบบำบัดน้ำเสียแบบแอกทิเวเต็ดสลัดจ์ไม่มากนัก โดยระดับของโครเมียมIIIและโครเมียมVIที่ไม่เป็นพิษต่อระบบบำบัดคือ 1-25 มก./ล. (Gokcay และ Yetis, 1990) และ 50 มก./ล.(WPCF และ ASCE, 1977)ตามลำดับ

เมื่อเปรียบเทียบความเป็นพิษของโครเมียมกับโลหะหนักชนิดอื่น ๆ เช่น ปรอท แคดเมียม ตะกั่ว นิเกิล และ สังกะสี พบว่าโครเมียมมีความเป็นพิษต่อสัตว์เลี้ยงลูกด้วยน้ำนมและสิ่งมีชีวิตในน้ำต่ำกว่าโลหะหนักอื่น ๆ เนื่องจากโครเมียมในรูปรีดิวซ์ (Cr III) สามารถละลายน้ำได้น้อย (Macchi, 1991) เคลื่อนที่ได้น้อยในดินและค่อนข้างไม่มีประโยชน์ต่อพืช การเคลื่อนที่ในดินของโลหะหนักอาจเป็นการแพร่กระจายโลหะหนักที่มีพิษลงสู่น้ำผิวดินและเข้าไปสู่ระบบห่วงโซ่อาหารของสิ่งมีชีวิตได้

กากตะกอนที่ได้จากการบำบัด
น้ำเสียจากโรงงานฟอกหนังมีปริมาณมาก มีสารประกอบไนโตรเจนสูงเหมือนปุ๋ย และโครเมียมIIIมีสภาพอยู่ตัว จึงได้มีการนำกากตะกอนไปปรับสภาพดิน จากการศึกษาภาคสนามเพื่อดูการเคลื่อนที่ของโครเมียมในดินที่ถมด้วยกากตะกอนจากโรงงานฟอกหนัง พบว่า

โครเมียมIIIมีการเคลื่อนที่น้อย (Macchi,1991) แต่อย่างไรก็ดียังไม่มีข้อมูลเกี่ยวกับค่าอัตราความเป็นพิษถึงกับชีวิตและผลระยะยาวของโครเมียม

3.3 การฟอกหนัง

3.3.1 เคมีของการฟอกหนัง

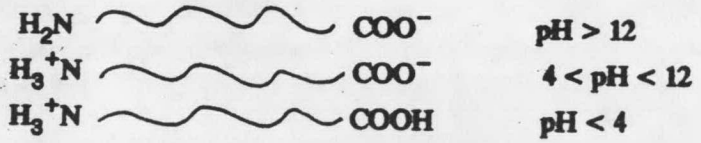
ผิวหนังสัตว์ประกอบไปด้วยโปรตีนที่ย่อยสลายได้และแบ่งออกเป็น 3 ชั้น คือชั้นนอกสุดเรียกว่าเอพิเดอร์มิส ชั้นกลางเป็นเนื้อเยื่อไขมัน และชั้นในสุดเรียกว่าโคเรียม หนังสำเร็จได้มาจากผิวหนังชั้นโคเรียมซึ่งมีส่วนประกอบหลักคือโปรตีนคอลลาเจน โปรตีนชนิดนี้สามารถทำปฏิกิริยากับแทนนิน โครเมียม สารส้ม หรือสารฟอกหนังอื่น ๆ ได้ รูปที่ 3.2 แสดงถึงโครงสร้างอย่างง่ายของคอลลาเจนที่พีเอชต่าง ๆ กัน โมเลกุลโลหะของสารฟอกหนังจะจับกับหมู่คาร์บอกซิลิกในคอลลาเจนดังแสดงในรูปที่ 3.4 (ก) เกิดเป็นสารประกอบโควาเลนท์ที่ซับซ้อน ทำให้หนังไม่เน่าเปื่อย มีความคงตัวต่อความชื้น ความร้อนและอากาศแห้ง ในการฟอกหนังควรปรับให้มีพีเอชต่ำกว่า 4.0 เนื่องจากโปรตีนคอลลาเจนจะอยู่ในรูปที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกที่สามารถสร้างพันธะกับโครเมียมได้ หมู่อื่นๆ ของคอลลาเจน เช่น กลุ่มอะมิโน ก็สามารถทำปฏิกิริยากับโครเมียมได้เช่นกัน แต่ในช่วงพีเอชของกระบวนการฟอกโครมนั้นปฏิกิริยาส่วนหลังนี้ถือว่ามีเพียงเล็กน้อย

ในปัจจุบันได้มีการเติมสารช่วยตริงที่มีชื่อทางการค้าว่าเฟอลิเดิร์มชีเอส มีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 3.3 เฟอลิเดิร์มชีเอสจะไปเพิ่มหมู่คาร์บอกซิลิกของหนังให้มากขึ้นจึงเป็นการเพิ่มโอกาสในการจับโครเมียมมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 3.4 (ข) และ(ค) การฟอกหนังแบบนี้จะใช้โครเมียมเริ่มต้นน้อยลง หนังที่ผ่านการฟอกแล้วจะมีโครเมียมมากกว่า เป็นผลให้หนังมีความนุ่มและความละเอียดกว่าการฟอกโดยใช้สารฟอกโครมเพียงอย่างเดียว

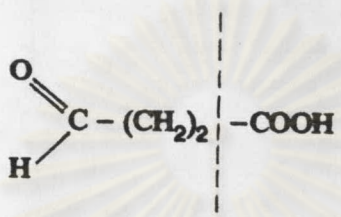
3.3.2 กระบวนการฟอกหนัง

การฟอกหนังเป็นการแปรรูปหนังสัตว์ให้กลายเป็นหนังสำเร็จเพื่อการใช้ประโยชน์ต่าง ๆ กัน การฟอกหนังมี 2 แบบคือแบบฟอกโครม (chrome tanning) และแบบฟอกฝาด (vegetable tanning) ในประเทศไทยโรงงานส่วนใหญ่ประมาณ 80 % ใช้การฟอกหนังแบบฟอกโครมและหนังที่ฟอกส่วนใหญ่เป็นหนังกระบือ (Porst,1991) ขั้นตอนการฟอกหนังที่ทำกันอยู่ในประเทศไทยประกอบด้วยหลายขั้นตอนดังรายละเอียดแสดงในรูปที่ 3.5

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.2 โครงสร้างอย่างง่ายของคอลลาเจนที่พีเอชต่าง ๆ (Dodangoda , 1992)



หมู่อัลดีไฮน์ หมู่คาร์บอกซิลิก

รูปที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของเฟอสิเดิร์ม ซีเอส (Oertel H , personal communication , 1993)

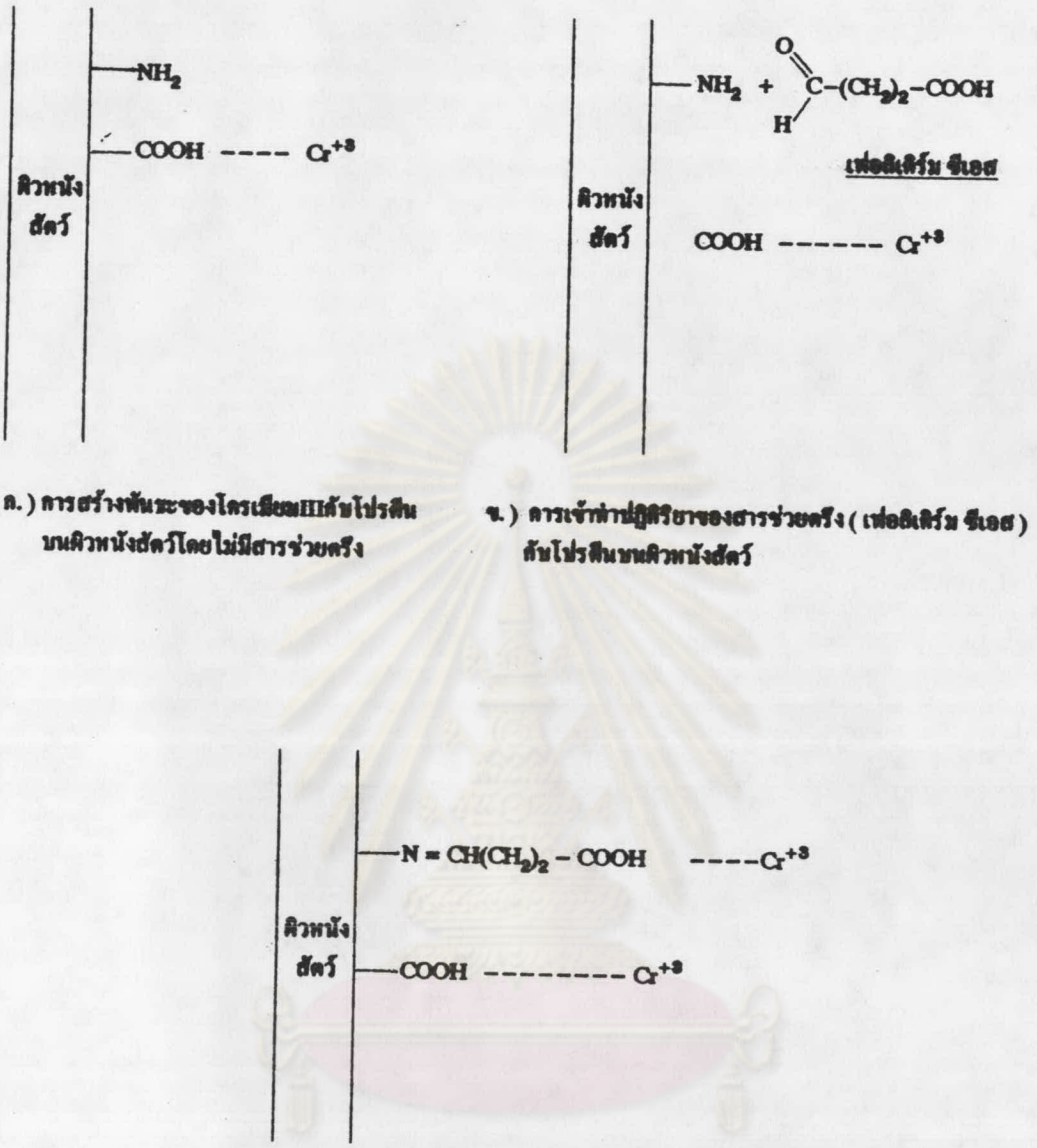
ก) ขั้นตอนก่อนการฟอก

หนังดิบถูกดองเกลือจากสถานที่ฆ่าเพื่อให้เก็บไว้ได้นาน เมื่อนำเข้าสู่กระบวนการฟอกหนังขั้นแรกคือการล้างเกลือและสิ่งสกปรกออกจากหนัง จากนั้นนำไปแช่น้ำปูนซึ่งมีการเติมสบู่ โซเดียมซัลไฟด์ และปูนขาว สารเคมีทำปฏิกิริยากับขน หนังกำพร้า และพังผืดซึ่งอยู่ภายนอกทำให้เหลือแต่หนังแท้ หนังที่ได้นุ่มขึ้น พองขึ้น และน้ำหนักเพิ่มมากขึ้น

หนังที่ผ่านการแช่น้ำปูนแล้วถูกนำมาขูดพังผืด จากนั้นนำหนังไปแล่ด้วยเครื่องจักร หนังผิวด้านบนนำไปผ่านการฟอก ส่วนหนังผิวด้านล่างนำไปล้างทำลายฤทธิ์ปูนก่อนนำไปผลิตอาหารเคี้ยวเล่นของสุนัขต่อไป ก่อนที่จะฟอกหนังจำเป็นต้องล้างทำลายฤทธิ์ปูนด้วยเกลือแอมโมเนียมและกรดซัลฟุริกเจือจาง ได้มีการเติมเอนไซม์พวกเบทหรือรำลงไปเพื่อลดการโป่งพองของหนัง ย่อยเส้นใยให้หนังเรียบ และช่วยให้หนังมีคุณภาพดีขึ้น หลังจากบ่มหนังได้ที่แล้วจะมีการล้างด้วยน้ำสะอาดจนหมดสีขาวของปูนขาว ข้อควรระวังในการล้างปูนขาว คือ อย่าปล่อยให้หนังสัมผัสกับอากาศนาน ๆ เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศจะทำปฏิกิริยาที่ผิวของหนัง เกิดเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่ไม่ละลาย (Wood,et al, 1992) ซึ่งทำลายเนื้อของหนังอย่างชนิดที่แก้ไขไม่ได้เลย

ข) ขั้นตอนการฟอก

การฟอกหนังที่นิยมใช้มี 2 แบบคือแบบฟอกฝาดซึ่งใช้แทนนินเป็นสารฟอกหนัง และแบบฟอกโครมซึ่งใช้เบสิกโครเมียมIIIซัลเฟต (BCS) เป็นสารฟอกหนัง



ก.) การสร้างพันธะของโครเมียมIIIกับโปรตีนบนผิวหนังสัตว์โดยไม่มีสารช่วยตรึง

ข.) การเข้าทำปฏิกิริยาของสารช่วยตรึง (เพอลิเทิร์ม ซีเอส) กับโปรตีนบนผิวหนังสัตว์

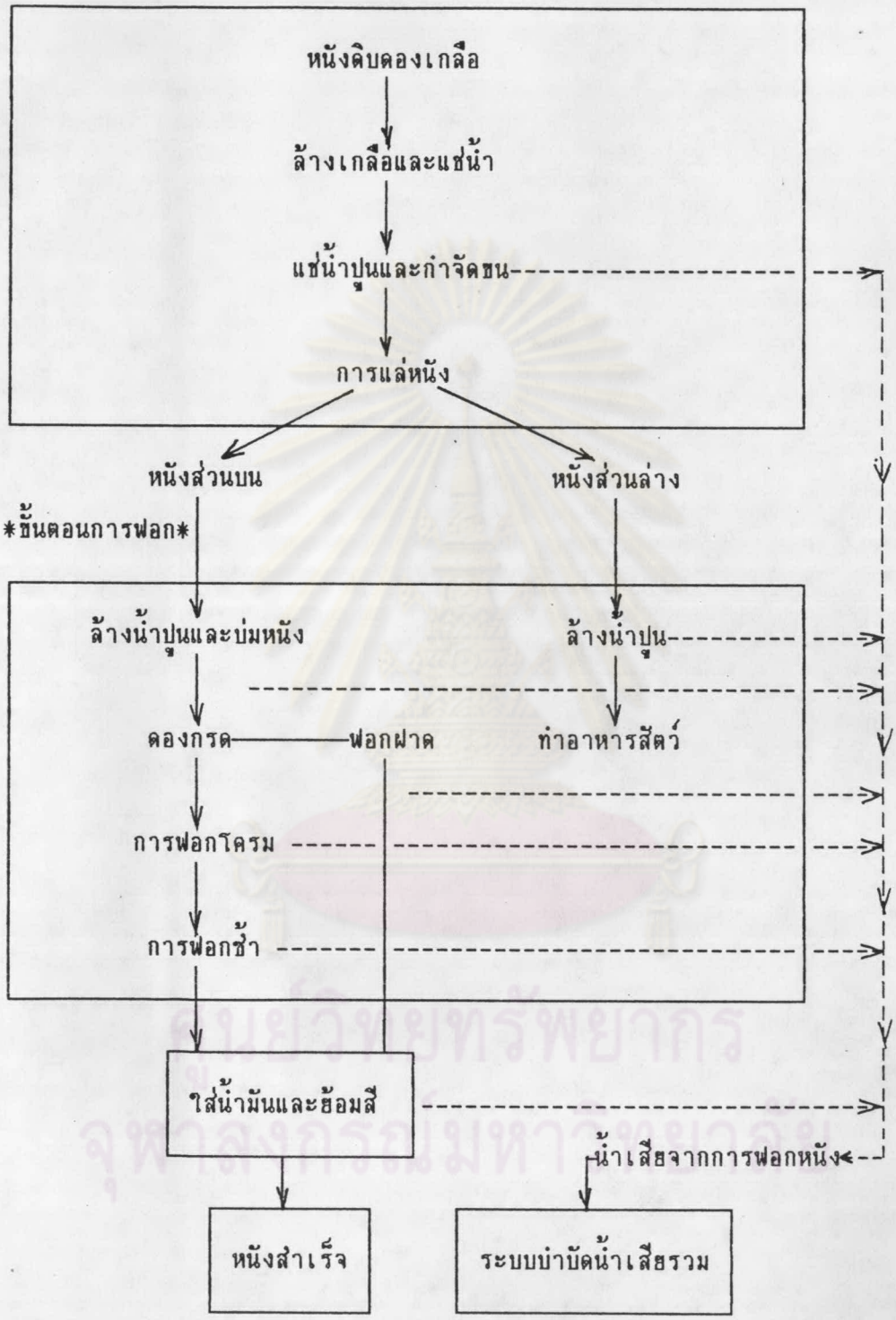
ค.) โปรตีนบนผิวหนังสัตว์ภายหลังทำปฏิกิริยากับสารช่วยตรึงแล้ว

รูปที่ 3.4 การทำปฏิกิริยาของโครเมียมกับผิวหนังสัตว์แบบไม่มีสารช่วยตรึงและมีสารช่วยตรึง (Oertel H, personal communication , 1993)

หนังที่ได้จากการฟอกฝาดเป็นหนังที่นำไปใช้กับงานที่ต้องการความทนทานสูง เช่น พื้นรองเท้า อานรถ เครื่องจักร เป็นต้น ส่วนหนังประเภทพื้นบนของรองเท้า หนังทำเฟอร์นิเจอร์ และเสื้อหนัง มักใช้การฟอกแบบโครม

ในกระบวนการฟอกโครมจะนำหนังที่ผ่านการกำจัดปูนขาวแล้วไปดองด้วยกรดซัลฟุริกและกรดฟอร์มิก เพื่อทำลายฤทธิ์ด่างและให้มีพีเอชเหมาะสมคือประมาณ 3.8

ขั้นตอนก่อนการฟอก



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการฟอกหนังในประเทศไทย (ธงชัย พรรณสวัสดิ์ และปธาน บรรจงปรุ, 2536)

——— ทางเดินของกระบวนการ ------- ทางเดินของน้ำเสีย

โดยใช้น้ำ 1 ลบ.ม.ต่อหนังดิบ 1 ตัน จากนั้นจึงเติมสารฟอกโครมได้แก่เกลือของโครเมียม เช่น โครเมียมIIIซัลเฟต ($Cr_2(SO_4)_3$) โซเดียมไดโครเมต ($Na_2Cr_2O_7$) สารฟอกหนังที่นิยมใช้เป็นเบสิกโครเมียมIIIซัลเฟตที่มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 25 ในรูปโครเมียมIIIออกไซด์ โดยใช้สารฟอกหนังประมาณ 5 % ของน้ำหนักหนังดิบและใช้เวลาในการฟอกประมาณ 8-10 ชั่วโมงในถังปั่น การเพิ่มพีเอชอย่างช้า ๆ ทำให้พันธะโครเมียมแข็งแรงขึ้น อย่างไรก็ตามไม่ควรเพิ่มพีเอชให้สูงกว่า 3.8 - 4.0 มิฉะนั้นจะเกิดการตกผลึกของโครเมียมในผิวชั้นนอกสุดของหนังได้

ในปัจจุบันได้มีการให้ความสนใจในการปรับปรุงความสามารถในการตรึงโครเมียมของหนัง เพื่อให้มีการสูญเสียโครเมียมและทิ้งลงสู่สิ่งแวดล้อมน้อยลง การเพิ่มความสามารถในการตรึงโครเมียมของหนังทำได้โดย ใช้อุณหภูมิสูงขึ้น ใช้เวลาในการฟอกโครมนานขึ้น หรือเจือจางน้ำโครมโดยการเติมสารช่วยตรึงซึ่งเป็นสารประกอบประเภทอะลิฟาติก และอะโรมาติก ไดคาร์บอกซิลิก เอซิด สารช่วยตรึงที่นิยมใช้คือสารที่มีชื่อทางการค้าว่าเฟอลิเดิร์มซีเอส ซึ่งมีการใช้งานทั่วไป (Specification of Felidern CS, 1989) ดังนี้ ขั้นแรกเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ประมาณ 5 - 6 % ในช่วง 10 - 20 นาทีแรก จากนั้นเติมเฟอลิเดิร์มในอัตรา 0.9 - 1.2 % ในช่วง 1 - 3 ชั่วโมงแรกที่พีเอชประมาณ 4.0-4.5 แล้วจึงเติมสารฟอกโครม 1-1.3 % เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 8 - 12 ชั่วโมง ทั้งนี้หน่วยเปอร์เซนต์ที่กล่าวมาทั้งหมดคิดเทียบกับน้ำหนักหนังดิบ เวลาและปริมาณสารที่ใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของหนังที่นำมาฟอก อัตราส่วนเฟอลิเดิร์ม : โครเมียมIIIออกไซด์ที่แนะนำคือ 1 : 1 น้ำสุดท้ายจากการฟอกโดยวิธีนี้มีอุณหภูมิประมาณ 40 °C โครเมียมIIIออกไซด์เหลือน้อยกว่า 100 มก./ล.และมีพีเอชประมาณ 4.3-4.4

หลังจากการฟอกโครมแล้วจะนำหนังมาฟอกซ้ำเพื่อปรับปรุงคุณภาพหนังให้เหมาะสมตามต้องการ สารเคมีที่ใช้อาจเป็นเกลือของโครเมียม แทนนิน หรือซินแทนก็ได้ จากนั้นจึงนำหนังมาใส่น้ำมันและย้อมสี ขัด และตกแต่งผิวเพื่อให้สวยงามเหมาะสมกับการใช้งานเพื่อจำหน่ายต่อไป

3.3.3 ลักษณะน้ำเสียจากโรงงานฟอกหนัง

น้ำเสียจากโรงงานฟอกหนังเป็นแหล่งสำคัญแหล่งหนึ่งในการปนเปื้อนต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากปริมาณน้ำเสียและกากตะกอนที่เกิดขึ้นมีปริมาณมาก เฉพาะประเทศอิตาลี สหรัฐอเมริกา และรัสเซียซึ่งผลิตหนังได้มากที่สุดในโลก พบว่ามีน้ำเสียจากการฟอกหนังสูงถึงปีละ 40 ล้านลบ.ม.(Macchi,1991) ในประเทศอินเดียซึ่งมีการฟอกหนังถึง

019134

500,000 ตันหนังดิบ/ปี (Rajamani,Gupta,et al,1992) พบว่ามีน้ำเสียเกิดขึ้นปีละ 18 ล้านลบ.ม. หรือประมาณ 36 ลบ.ม./ตันหนังดิบ และเป็นน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกโครมประมาณ 1.5 ล้านลบ.ม.

สำหรับประเทศไทยมีโรงงานฟอกหนังอยู่ทั่วประเทศประมาณ 150 โรง (Porst,1991) ส่วนใหญ่ตั้งอยู่ในจังหวัดสมุทรปราการซึ่งมีอัตราการฟอกหนังประมาณ 140,000 ตัน/ปี (Porst,1991) และกว่า 90 % (Win,1992) มีการฟอกหนังแบบฟอกโครมมีการประมาณการไว้ว่าการฟอกหนังดิบ 1 ตันก่อให้เกิดน้ำเสีย 18.2 ลบ.ม. (ธงชัย พรรณสวัสดิ์ และ ปธาน บรรจงปรุ , 2536) ดังนั้นจึงคำนวณได้ว่าเฉพาะจังหวัดสมุทรปราการมีน้ำเสียเกิดขึ้นประมาณ 2.55 ล้านลบ.ม./ปี

ลักษณะน้ำเสียจากโรงงานฟอกหนังมีองค์ประกอบซึ่งแปรผันมาก ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบ กระบวนการ และผลผลิตสุดท้าย วัตถุดิบที่พบได้ในน้ำเสียจากโรงงานฟอกหนังคือ ขน เศษหนัง พังผืด เกลือ ปูนขาว โปรตีนทั้งที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำ ซัลไฟด์ เกลือโครเมียม แทนนิน เป็นต้น ลักษณะที่สำคัญที่สุดคือ บีโอดี ซีโอดี ทีเคเอ็น แอมโมเนีย เอสเอส โครเมียม ซัลไฟด์ พีเอช ค่าศักย์รีดอกซ์ ลักษณะของน้ำเสียจากโรงงานฟอกหนังในประเทศต่าง ๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.1

3.4 กระบวนการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียฟอกหนัง

การนำกลับโครเมียมในน้ำเสียจากการฟอกโครมกระทำได้ 3 วิธีคือ การนำกลับมาใช้โดยตรง (direct reuse) การนำกลับมาใช้ทางอ้อม (indirect reuse) และการแยกสารประกอบโครเมียม (seperating chromium compounds) (Rajamani, Gupta,et al,1992)

1) การนำกลับมาใช้โดยตรงเป็นการนำน้ำเสียจากการฟอกหนังกลับมาใช้ในการฟอกหนังครั้งต่อไปโดยตรง โดยเติมโครเมียมเพิ่มขึ้นให้มีปริมาณเพียงพอเพื่อชดเชยปริมาณที่ขาดไป วิธีนี้สามารถประหยัดโครมได้ถึง 10-30 % ซึ่งเป็นผลให้สามารถลดระดับน้ำที่ต้องใช้ในการฟอกหนังได้ครึ่งหนึ่งหรือหนึ่งในสามเมื่อเทียบกับการฟอกหนังที่ไม่มีการนำโครมมาใช้ประโยชน์ (Wood, et al, 1992) แต่วิธีนี้มีข้อเสียคือไม่สามารถได้น้ำฟอกโครมที่มีความเข้มข้นสูงได้ นอกจากนี้เกลือและสารต่าง ๆ จะสะสมอยู่ในน้ำฟอกโครม เมื่อนำกลับมาใช้ใหม่มีผลต่อคุณภาพหนัง

2) การนำกลับมาใช้ทางอ้อม วิธีนี้จะแยกโครเมียมกลับมาโดยการตกตะกอนผลึกในรูปโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์โดยใช้สารประเภทด่าง แล้วนำตะกอนผลึกมาละลายด้วย

ตารางที่ 3.1 ลักษณะของน้ำเสียจากโรงงานฟอกหนังในประเทศต่าง ๆ

ลักษณะ	ประเทศอินเดีย *		ประเทศสหรัฐอเมริกา **	ประเทศไทย ***
	น้ำเสียจากการฟอกโครม	น้ำเสียรวมจากการฟอกหนัง	น้ำเสียรวมจากการฟอกหนัง	น้ำเสียรวมจากการฟอกหนัง
พีเอช	3.2	8.6	11–12	7.88
บีโอดี$_5$	0.5	55	1,000	27.54
ซีโอดี	2.5	135	–	–
ปริมาณของแข็งทั้งหมด	81	700	8,000	–
ปริมาณของแข็งละลาย	80	600	–	217.72
ปริมาณของแข็งแขวนลอย	1	100	–	40.27
คลอไรด์ ในรูป Cl^-	20	150	3,000–4,000	–
ซัลเฟต ในรูป $SO_4^{=}$	10	50	–	–
ซัลไฟด์ ในรูป $S^{=}$	–	2	–	–
โครเมียม ในรูป Cr	4.0	4.5	30–70	1.41

หมายเหตุ :–

* (Rajamani , Gupta ,et al, 1992) ทุกค่ามีหน่วยเป็น กก./ตันหนังดิบ ยกเว้นพีเอช

** (Islam , 1992) ทุกค่ามีหน่วยเป็น มก./ล. ยกเว้นพีเอช

*** (ปราน บรรจงปรุ ,2536) ทุกค่ามีหน่วยเป็น กก./ ตันหนังดิบ ยกเว้นพีเอช

กรดซัลฟุริกซึ่งสารละลายที่ได้นี้สามารถนำกลับมาใช้ในการฟอกหนังได้ วิธีนี้ได้สารละลายที่สะอาดกว่าและสามารถนำโครเมียมกลับมาใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพและไม่มีผลต่อคุณภาพของหนัง

3) การแยกสารประกอบโครเมียม วิธีนี้จะแยกสารประกอบโครเมียมออกจากเกลืออื่น ๆ ในน้ำเสีย แล้วจึงนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ซึ่งได้น้ำฟอกโครมที่สะอาดกว่าวิธีการนำกลับมาใช้โดยตรง แต่วิธีนี้ต้องใช้เครื่องมือและเทคนิคซับซ้อนซึ่งไม่เป็นที่ต้องการของโรงฟอกหนังเช่น อิเล็กโทรไดอาไลซิส การแยกด้วยเมมเบรน การแลกเปลี่ยนไอออน เป็นต้น

หลายประเทศเลือกพัฒนาและใช้วิธีการนำกลับมาใช้ทางอ้อมเนื่องจากเทคนิคการปฏิบัติและค่าใช้จ่ายเหมาะสมสำหรับโรงงานฟอกหนัง ในการนำกลับมาใช้ทางอ้อมสารละลายต่างทุกชนิดเช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โซเดียมไบคาร์บอเนต ($NaHCO_3$) ปูนขาว ($Ca(OH)_2$) สามารถตกตะกอนผลิกโครเมียมได้ สาร

เคมีเหล่านี้ส่วนใหญ่มีราคาถูกแต่สารบางชนิดให้ตะกอนมาก (มากกว่า 25% โดยปริมาตร) ซึ่งทำให้ต้องใช้เครื่องอัดกรอง (filter press) เพื่อลดปริมาตรตะกอนลง อนึ่งปูนขาวสามารถตกตะกอนผลึกโครเมียมและแคลเซียม ($CaSO_4$) ลงมาด้วยกันทำให้การนำกลับมาใช้ทำได้ยาก สำหรับโซเดียมไฮดรอกไซด์ต้องให้ความร้อนแก่สารละลายก่อนเพื่อให้โครเมียมตกตะกอนผลึกได้ (Rajamani,Gupta,et al,1992)

3.4.1 การศึกษาที่ผ่านมา

ก) <u>การตกตะกอนผลึก</u>

เยาวนุช สุจริตธรรม (2536)ได้ศึกษาการตกตะกอนผลึกโครเมียมในน้ำเสียจากการฟอกโครมด้วยสารเคมีประเภทต่าง 3 ชนิด คือ แมกนีเซียมออกไซด์ โซเดียมออกไซด์ และปูนขาวใช้ร่วมกับแมกนีเซียมออกไซด์ และสารช่วยตกตะกอนผลึก 3 ชนิด คือ โพลีเมอร์ประจุลบ โพลีเมอร์ประจุบวก และโพลีเมอร์ไร้ประจุ โดยใช้น้ำเสียจากการฟอกโครม 2 ประเภท คือ น้ำเสียที่ไม่มีสารช่วยตริงและน้ำเสียที่มีสารช่วยตริง พบว่าการตกตะกอนผลึกโครเมียมจากน้ำเสียที่ไม่มีสารช่วยตริงใช้สารตกตะกอนผลึกน้อยกว่า และไม่ต้องใช้สารช่วยตกตะกอน ปริมาณสารที่ใช้ในการตกตะกอนผลึกโครเมียมคิดเป็นจำนวนเท่าของค่าความต้องการทางทฤษฎีของสารเคมีแต่ละชนิด ปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์อุ่น และโซเดียมคาร์บอเนตที่ใช้ในการตกตะกอนผลึกเท่ากันคือ 2 เท่า การตกตะกอนผลึกด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ร่วมกับปูนขาวใช้อัตราส่วน 0.5 ต่อ 0.8 เท่า

สำหรับการตกตะกอนผลึกโครเมียมในน้ำเสียที่มีสารช่วยตริง ด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ และแมกนีเซียมออกไซด์อุ่นนั้นใช้ปริมาณสารเคมีเท่ากันคือ 4 เท่า การตกตะกอนผลึกด้วยโซเดียมคาร์บอเนตใช้ 3 เท่า และแมกนีเซียมออกไซด์ร่วมกับปูนขาวใช้อัตราส่วน 1 ต่อ 1 เท่า ประสิทธิภาพการตกตะกอนผลึกของโครเมียมด้วยสารเคมีทั้ง 3 ชนิด มีค่าใกล้เคียงกันคือ 98-100 % ปริมาณตะกอนผลึกเรียงจากมากไปหาน้อยคือตะกอนผลึกจากโซเดียมคาร์บอเนต แมกนีเซียมออกไซด์ร่วมกับปูนขาว และแมกนีเซียมออกไซด์ พีเอชที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของแมกนีเซียมออกไซด์ โซเดียมคาร์บอเนต และแมกนีเซียมออกไซด์ร่วมกับปูนขาวกับโครเมียมในน้ำเสียที่ไม่มีสารช่วยตริงคือ 8.4-8.5 ,8.9 ,8.2 และ 7.4-7.5 ตามลำดับ ส่วนน้ำเสียที่มีสารช่วยตริงพีเอชที่เหมาะสม คือ 8.5 ,8.6 8.6 และ 7.8 ตามลำดับ การใช้แมกนีเซียมออกไซด์ร่วมกับปูนขาวเสียค่าใช้จ่ายน้อยที่สุด กล่าวคือสำหรับน้ำเสียที่ไม่มีสารช่วยตริงเสียค่าใช้จ่าย 18 บาท/กก.โครเมียมหรือ

55 บาท/ลบ.ม.น้ำเสีย และสำหรับน้ำเสียที่มีสารช่วยตริงเสียค่าใช้จ่าย 30 บาท/กก. โครเมียม หรือ 46 บาท/ลบ.ม.น้ำเสีย

Popa (1975) พบว่าน้ำเสียจากการฟอกหนังเมื่อนำมากำจัดโครเมียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ 10-25 % ที่อุณหภูมิสูงและความดัน 1-3 บรรยากาศ โดยใช้เวลาหลายชั่วโมงจึงได้ตะกอนผลิกโครเมียมIII ไฮดรอกไซด์ และแยกตะกอนผลิกได้โดยการกรอง สามารถนำกลับโครเมียมได้ 97%

Khavroshin (1987) ศึกษาการตกตะกอนตะกอนผลิกโครเมียมจากน้ำเสียฟอกโครมโดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 10% ได้ตะกอนผลิกซึ่งส่วนใหญ่อยู่ในรูปโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ ซึ่งต้องใช้เครื่องอัดกรองดึงน้ำออกจากตะกอนผลิก พบว่าวิธีนี้รีดน้ำออกจากตะกอนผลิกได้มากกว่าที่ได้จากการตกผลิกด้วยแอมโมเนีย (NH_3) และปูนขาว ($Ca(OH)_2$)

Langerwerf (1978) ทดสอบการตกตะกอนผลิกโครเมียมIII จากน้ำทิ้งจากการฟอกโครมโดยใช้แมกนีเซียมออกไซด์ พบว่าได้ตะกอนผลิกโครเมียมIII ไฮดรอกไซด์ซึ่งสามารถตกตะกอนได้เร็ว (ปริมาณตะกอนผลิกที่ได้ 250 มม./ชม.) และได้ตะกอนผลิกแน่น (มีโครเมียมออกไซด์ถึง 10 % ต่อน้ำหนักตะกอนเปียก) และสามารถแยกจากน้ำใสได้โดยการระบายน้ำส่วนบนทิ้ง น้ำส่วนบนมีโครเมียมเหลือน้อยกว่า 2 มก./ล. ตะกอนผลิกที่ได้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย

Langerwerf และ de Wijs (1977) ศึกษาการตกตะกอนผลิกโครเมียมIIIจากน้ำเสียฟอกหนัง พบว่าแมกนีเซียมออกไซด์ให้ผลดีที่สุด เนื่องจากได้ตะกอนผลิกโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ที่แน่นและตกตะกอนได้เร็ว น้ำส่วนบนมีพีเอชค่อนข้างต่ำ (พีเอชประมาณ8-9) และมีโครเมียมต่ำกว่า 5 มก./ล. ถึงแม้มีฟอสเฟตและฟอร์เมตแต่การนำตะกอนผลิกโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ไม่มีปัญหากับการฟอกหนังและคุณภาพหนัง

Boast (1988) ศึกษาโรงงานฟอกหนังแบบเว็ทบลูในอาฟริกาใต้ ซึ่งแต่เดิมได้ทิ้งน้ำเสียจากการฟอกโครมที่เกินพอลงในท่อน้ำทิ้งรวมเพื่อไปบำบัดที่ระบบบำบัดน้ำเสียรวม โดยได้ศึกษาการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียการฟอกโครม (ได้แก่น้ำฟอกโครม น้ำล้างหลังฟอกโครม และน้ำทิ้งจากการปรับแต่งหนัง) และใช้แมกนีเซียมออกไซด์เป็นสารเคมีเพื่อตกตะกอนผลิกโครเมียม น้ำส่วนบนมีปริมาณโครเมียมต่ำกว่า 100 มก./ล. เมื่อติดตั้งระบบนำกลับโครเมียมแล้วสามารถลดปริมาณโครเมียมในน้ำทิ้งจากเดิมเฉลี่ย 508 มก./ล.เหลือเพียง 54 มก.ของโครเมียมIIIออกไซด์ต่อลิตรโดยเฉลี่ย

Block และคณะ (1989) ศึกษาการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสีย

ฟอกโครมที่มีโมโนหรือโพลีฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกเอซิดจับอยู่กับโครเมียม โดยตกตะกอนผลิกโครเมียมด้วยสารละลายแมกนีเซียมออกไซด์ หรือ แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์อุ่นที่ 50 ° C ที่พีเอช 8.2-9.0 (พีเอชที่เหมาะสมคือ 8.3-5.7) การตกตะกอนผลิกนี้ถ้าใช้สารช่วยตกตะกอนหรือสารช่วยกรอง พบว่ามีโครเมียมเหลือในน้ำใสส่วนบน 0.1-1 มก./ล.

Dobrescu (1978) ศึกษาการตกตะกอนผลิกโครเมียมออกไซด์จากน้ำเสียฟอกโครม โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) 2-5 % ที่พีเอช 7.2 กรองตะกอนผลิกที่ได้ ทำให้แห้ง และนำไปกำจัดแคดเซียม โครเมียมออกไซด์ที่นำกลับมาได้มีความบริสุทธิ์ 92-98% ประมาณ 9-10 กก.ต่อน้ำเสีย 1 ลบ.ม.

Svancer (1973) ทดลองตกตะกอนผลิกโครเมียมIIIจากน้ำเสียโดยใช้ก๊าซแอมโมเนียได้ตะกอนผลิกโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ น้ำส่วนบนมีแอมโมเนียมซัลเฟต $(NH_4)_2SO_4$ ซึ่งอาจนำไปใช้ในการล้างน้ำปูนของหนังดองได้ ปริมาณก๊าซแอมโมเนียที่ใช้คือ 0.655 กก./กก.โครเมียม การตกตะกอนผลิกด้วยก๊าซแอมโมเนียเกิดขึ้นที่พีเอช 5.5-6.0 เมื่อกรองตะกอนผลิกออกพบว่าน้ำใสมีแอมโมเนียมซัลเฟต 10 ก./ล. ถ้าไม่นำไปใช้ล้างน้ำปูนก็สามารถใช้เป็นแหล่งไนโตรเจนให้กับระบบบำบัดน้ำเสียได้

ข) <u>การตกตะกอนผลิกและการละลายตะกอนผลิก</u>

Simoncini (1977) ศึกษาการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียการฟอกโครม โดยตกตะกอนผลิกโครเมียมแล้วนำตะกอนผลิกมาละลายด้วยกรดซัลฟุริก พบว่าน้ำเสียที่มีโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3)เข้มข้น 8 ก./ล. ต้องใช้สารเคมีต่าง ๆ คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 6.5 - 12.5 ก./ล. โซเดียมคาร์บอเนตปริมาณ 8.5 - 16.8 ก./ล. และแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ปริมาณ 3.1-6.1 ก./ล. เพื่อให้ได้พีเอชเท่ากับ 9 นำตะกอนผลิกที่ได้มาละลายด้วยกรดซัลฟุริกความบริสุทธิ์ 96 % ปริมาณ 10.7 ก./ล. ซึ่งค่าใช้จ่ายคุ้มค่าและมีประสิทธิภาพดี

Nikolov และ Papozov (1970) ได้ศึกษาการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียฟอกโครม (ความเข้มข้นโครเมียมในน้ำเสียอยู่ในช่วง 3,000 - 10,000 มก./ล.) น้ำเสียที่ใช้ทดสอบมีโครเมียม 3,000 มก./ล. ใช้ปูนขาว 1 มก.ต่อโครเมียม 1 มก. พบว่าโครเมียม 99.6 - 100 % ตกตะกอนผลิกในรูปโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ ($Cr(OH)_3$) ในเวลา 24 ชั่วโมง ตะกอนผลิกที่ได้มีความชื้น 94.1 % สำหรับน้ำเสียที่มีโครเมียม 10,000 มก./ล.ได้ตะกอนผลิกมีความชื้น 87.11 % นำตะกอนผลิกที่ได้มาละลายด้วยกรดซัลฟุริก 1.9 กรัมต่อโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ 1 กรัม สารละลายที่ได้นำกลับมาใช้ในกระบวนการฟอกหนังได้

Mamakov (1973) รายงานว่าน้ำเสียที่มีโครเมียม 130 มก./ล. เมื่อปรับพีเอชด้วยปูนขาว ($Ca(OH)_2$) ความเข้มข้น 300 มก./ล.ให้มีพีเอช 7.0 - 8.8 น้ำของเหลวผสมที่ได้ไปผ่านกระบวนการอิเลคโตรโฟลเตชันจะได้ตะกอนผลิกโครเมียมลอยอยู่ด้านบน แยกตะกอนผลิกออกมาละลายด้วยกรดซัลฟุริกเจือจาง 1:1 ที่อุณหภูมิ 300 ° C กรองตะกอนผลิกที่เหลือทิ้ง สารละลายที่ได้สามารถนำกลับไปใช้ในกระบวนการผลิตได้ใหม่ โดยปรับความเข้มข้นของโครเมียมให้เหมาะสม

Stanik และคณะ (1987) รายงานว่าการแยกโครเมียมIIIออกจากน้ำฟอกโครมทำได้โดยใช้ปูนขาว โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 20-90°C และพีเอช 4-8 (พีเอชที่เหมาะสมคือ 5-7) ตะกอนผลิกที่ได้อยู่ในรูปโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ เมื่อนำตะกอนผลิกมาละลายด้วยกรดซัลฟุริกได้สารละลายกลับมาในรูปโครเมียมIIIซัลเฟต ($Cr_2(SO_4)_3$) ซึ่งอาจนำกลับไปใช้ในการฟอกโครมได้ใหม่

Andres (1985) รายงานว่าการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียโรงงานฟอกหนังกลับมาใช้ใหม่ทำได้โดยนำน้ำเสียมาแยกโครเมียมให้อยู่ในรูปตะกอนผลิกของโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และดึงน้ำออกจากตะกอนผลิกโดยใช้การกรองสูญญากาศ กากตะกอนที่ได้นำไปละลายด้วยกรดซัลฟุริกต่อ

Tibaldi (1984) รายงานว่าการนำกลับเกลือของโครเมียมจากน้ำเสียฟอกโครมมาใช้ใหม่ ทำได้โดยเปลี่ยนเกลือโครเมียมเป็นโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ โดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 15-30 % ที่พีเอช 6.9-7.2 ที่อุณหภูมิ 22-26 °C แล้วแยกตะกอนผลิกที่ได้ด้วยการกรองเพื่อให้ได้เนื้อตะกอนผลิก 20% แล้วละลายตะกอนผลิกด้วยกรดซัลฟุริกที่พีเอช 1.8-2.0 ที่อุณหภูมิ 70°C

Daigle และคณะ (1986) รายงานว่าการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียโรงงานฟอกหนัง ทำได้โดยเพิ่มพีเอชเป็น 8.7-9.0 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 30 % กับโพลิเมอร์จะได้ตะกอนผลิกโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ น้ำใสส่วนบนมีโครเมียมน้อยกว่า 0.5 มก./ล. ส่วนตะกอนผลิกจะนำมาผ่านเครื่องอัดตะกอนเพื่อดึงน้ำออกและเพิ่มความเข้มข้นตะกอนผลิกเป็น 5-30 % แล้วนำตะกอนผลิกมาทำให้เป็นกรดและนำไปใช้ใหม่โดยผสมกับสารฟอกโครมใหม่ในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน

Costas (1985)ศึกษาการปรับปรุงค่าใช้จ่ายของโรงงานฟอกหนังและลดปัญหามลพิษสิ่งแวดล้อมลง โดยการนำสารประกอบโครเมียมจากน้ำเสียฟอกโครมกลับมาใช้ใหม่ ทำได้โดยนำน้ำเสียที่มีโครเมียมในรูปของโครเมียมIIIออกไซด์ 4-10 ก./ล. มาตกตะกอนผลิกด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) แมกนีเซียมคาร์บอเนต

($MgCO_3$) และชีโอไลท์ที่พีเอช 9 จะได้ตะกอนผลึกโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ ซึ่งนำมาละลายด้วยกรดซัลฟุริกจะได้เกลือโครเมียม นำสารละลายที่ได้ที่มีความเข้มข้นในรูปของโครเมียมIIIออกไซด์ 0.6 % มาผสมสารฟอกโครมใหม่ที่มีความเข้มข้น 1.9 % พบว่าหนังที่ฟอกได้มีคุณภาพน่าพอใจ

Bongaerts อ้างถึงใน Islam (1992)รายงานว่ามีความเป็นไปได้ในการนำกลับโครเมียมประมาณ 35 กก./ว. (เพียงพอสำหรับฟอกหนังที่แล่แล้ว 2,500 กก.) ซึ่งได้จากการฟอกหนังดิบ 10 ตันต่อวัน โดยใช้แมกนีเซียมออกไซด์ 40 กก./ว. และกรดซัลฟุริกความบริสุทธิ์ 98 % จำนวน 90 กก./ว. แมกนีเซียมออกไซด์ได้รับความนิยมกว่าปูนขาว เนื่องจากได้ตะกอนผลึกน้อยและประหยัดเงินได้มาก โดยในการฟอกหนังดิบ 2,000 ตัน/ปีสามารถนำกลับโครเมียมมาใช้ใหม่ ซึ่งประหยัดเงินในการซื้อโครมไปได้ 25,000 เหรียญสหรัฐ/ปี (ประมาณ 6 แสนบาท/ปี) หักค่าใช้จ่ายของสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการนำกลับโครเมียมไป 10,500 เหรียญสหรัฐ/ปี ดังนั้นสามารถประหยัดเงินไปได้สุทธิ 14,500 เหรียญสหรัฐ/ปี (ประมาณ 4 แสนบาท/ปี) โดยไม่รวมค่าใช้จ่ายในการดำเนินการ บำรุงรักษา ค่าเสื่อมสภาพ และรายได้จากการขายหนังสำเร็จที่ฟอกได้ และยังได้กล่าวอีกว่า ในการกำจัดโครเมียมIIIจากน้ำเสียทำได้โดยเพิ่มพีเอชของน้ำเสีย เพื่อให้มีการตกตะกอนผลึก ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าโครเมียมIIIละลายน้ำได้น้อยที่สุดในช่วงพีเอช 6-10 เนื่องจากมีการสร้างโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ ลักษณะของตะกอนผลึกโครเมียมIIIไฮดรอกไซด์ คือ มีน้ำเป็นส่วนประกอบอยู่มาก ทำให้ตะกอนผลึกที่ได้มีปริมาตรมาก

Camino(1980) ศึกษาการตกตะกอนผลึกโครเมียมจากน้ำเสียฟอกหนัง โดยใช้ด่างแก่ปรับพีเอชของน้ำเสียเป็น 7-8 และอุ่นที่อุณหภูมิมากกว่า 35°C แล้วกรองตะกอนผลึกด้วยเครื่องกรองสูญญากาศชนิดหมุน นำตะกอนผลึกที่กรองได้ไปปรับพีเอชด้วยกรดซัลฟุริกจนมีพีเอชเท่ากับ 2 จะได้โครเมียมIIIซัลเฟตที่สามารถนำกลับมาใช้ได้อีก

Donati(1978)ศึกษาการแยกโครเมียมและโปรตีนจากน้ำเสียฟอกโครมโดยปรับพีเอชเป็น 10-14 ที่อุณหภูมิห้อง นำตะกอนผลึกโครเมียมที่ได้มาทำให้เป็นกรดและกรองโปรตีนออกซึ่งสามารถนำกลับไปใช้เป็นอาหารสัตว์ได้

Woodและคณะ (1992) รายงานว่าการนำกลับโครเมียมทำได้โดยการตกตะกอนผลึกแล้วแยกโครมออกมาเพื่อใช้ใหม่ การใช้แมกนีเซียมออกไซด์มีความโดดเด่นมากในแง่การลดปริมาตรตะกอนผลึกให้น้อยที่สุด จากการพัฒนาระบบนำกลับโครเมียมมีข้อสังเกตเกี่ยวกับปริมาณสารเคมีที่ต้องเติมดังนี้

1) ไม่ควรเติมแมกนีเซียมออกไซด์เกินความจำเป็น โดยทั่วไปน้ำเสียจากการฟอกโครมที่มีโครเมียมIIIออกไซด์ 1 กก. ต้องการแมกนีเซียมออกไซด์ 0.25-0.4 กก. ขึ้นอยู่กับความเป็นด่างและเกลือที่มีอยู่

2) การเติมกรดอาจทำให้โปรตีนที่ตกค้างในตะกอนผลิกไหม้ได้จึงควรเติมกรดเข้มข้นอย่างช้า ๆ หรือทำการเจือจางกรดเสียก่อน ตะกอนผลิกโครเมียมIII ออกไซด์ 1 กก. ต้องการกรดซัลฟุริก 1.3 กก.

3) ควรอุ่นสารละลายที่นำกลับมาใช้ใหม่เพื่อให้แน่ใจว่าตะกอนผลิกละลายได้อย่างสมบูรณ์

ค) <u>การละลายกากตะกอนจากโรงบำบัดน้ำเสีย</u>

การละลายกากตะกอนทำได้โดยเติมกรดลงในกากตะกอนทำให้โลหะหนักในกากตะกอนละลายออกมา กรดที่ใช้ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดไนตริก (HNO_3) หรือ กรดซัลฟุริก (H_2SO_4) ซึ่งจะให้ผลเหมือนกัน ความสามารถในการละลายของโลหะต้องใช้ปริมาณกรดที่สมดุลกันและขึ้นกับปัจจัย 3 ประการคือ ปริมาณของแข็ง เวลาที่ทำปฏิกิริยา และพีเอช ทั้งนี้ปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงเป็นสมการได้ดังนี้

$$\text{M-Sludge} + \text{acid} \longrightarrow \text{Sludge} + M^{2+} + \text{acid}$$

LO และคณะ (1990) ทดสอบการละลายกากตะกอนโลหะชนิดต่าง ๆ (ทองแดง แคดเมียม นิเกิล สังกะสี ตะกั่ว และ โครเมียม) โดยแปรผันพีเอชและเวลา พบว่าประสิทธิภาพการละลายของโลหะดีขึ้นที่พีเอช 1.5 หรือ 2 และเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นเป็น 3 หรือ 4 เปอร์เซนต์การละลายจะลดลง ตัวอย่างตะกอนที่นำมาศึกษามี 3 ประเภท ได้แก่ กากตะกอนจากโรงบำบัดน้ำเสียบ้านเรือน (Min-Sheng plant) กากตะกอนจากโรงบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม (Tu-Cheng Plant) และกากตะกอนที่สังเคราะห์ขึ้น โครเมียมที่นำกลับได้เรียงตามลำดับคือ 69 % 97 % และ 40-60%

Macchi (1991) ศึกษาการนำโครเมียมIIIจากกากตะกอนโรงงานฟอกหนังกลับมาใช้ใหม่ การศึกษาแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนคือ

1) การสกัดโครเมียมIIIด้วยกรดซัลฟุริกที่พีเอช 1

2) การออกซิเดชั่นโครเมียมIIIเป็นโครเมียมVIด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) แล้วแยกโครเมียมVIจากไอออนบวกอื่น ๆ

3) การรีดักชั่นโครเมียมVIเป็นโครเมียมIII

สรุปผลการทดลองได้ดังนี้คือ

1. การสกัดโครเมียมด้วยกรดชนิดต่าง ๆ (HCl, HNO_3 และ H_2SO_4) ที่นอร์มัลลิตีเดียวกันและที่อุณหภูมิห้องพบว่าไม่มีความแตกต่างกันจึงเลือกใช้กรดซัลฟุริกเป็นตัวสกัด เพราะว่ามีราคาถูกที่สุดและละลายแคลเซียมออกมาในสารละลายได้น้อย

2. การสกัดโครเมียมด้วยกรดซัลฟุริกโดยกวนตะกอนหนัก 1 กก. ในน้ำ 1 ล. 1 คืนเติมกรดซัลฟุริกจนได้สารละลายพีเอช 1 จะสามารถสกัดโครเมียมออกมาได้ประมาณ 90% โดยปริมาณกรดที่ใช้ประมาณ 1.6 เท่าของค่าความต้องการทางทฤษฎีของความเป็นด่างทั้งหมดของตะกอน การใช้กรดเพิ่มขึ้นไม่ทำให้ประสิทธิภาพการนำกลับเพิ่มขึ้น และทำให้ค่าใช้จ่ายสูงขึ้นด้วย

ง) <u>การนำกลับโครเมียมจากเศษหนัง</u>

Kumar(1992)ศึกษาการนำกลับโครเมียมจากเศษหนังที่มีโครเมียมได้แก่ หนังถาก หนังตัด-เจียน และหนังผ่า โดยนำเศษหนัง 100 ก. ผสมกับกรดซัลฟุริกเข้มข้น 5 มล.และน้ำ 600 มล. ต้มนาน 1 ชั่วโมงจะได้ส่วนประกอบที่มีสารละลายสีเขียวเป็นส่วนใหญ่ นำส่วนประกอบนี้ไปกรองเพื่อให้ได้สารละลายสีเขียวใส ทำการวิเคราะห์ปริมาณโครเมียมพบว่ามีโครเมียมIIIซัลเฟต 12 % ของน้ำหนักหนังแห้ง สารละลายนี้สามารถนำไปใช้ในการดองหนังได้เป็นอย่างดี โครมจะซึมเข้าไปในหนังภายใน 2 ชั่วโมงในเครื่องเขย่า

Zhuanh และคณะ (1992) ได้ทำการศึกษาการนำกลับโปรตีนและโครเมียมจากเศษหนังเหลือทิ้งที่ได้จากการตัดแต่ง การสกัดโปรตีนทำได้โดยนำเศษหนังซึ่งมีโปรตีนและโครเมียมมาย่อยด้วยสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์และให้ความร้อน โปรตีนส่วนใหญ่ในเศษหนังจะละลายออกมาและแยกออกจากโครเมียมซึ่งยังอยู่ในกากที่ย่อยไม่ได้นำส่วนประกอบที่ได้มากรองจะได้สารละลายที่มีโปรตีน เมื่อนำไปปรับพีเอชด้วยกรดซัลฟุริกแล้วสามารถนำไปใช้เป็นส่วนผสมในอาหารสัตว์ได้ กากที่เหลือจากการกรองนำมาสกัดโครเมียมโดยการเติมกรดซัลฟุริกในอัตราส่วนการเจือจางแตกต่างกันคือ 1:4 1:6 1:8 1:10 และ 1:12 พบว่าอัตราส่วน 1:4 มีความเหมาะสมสูงสุดในการสกัดโครเมียม เวลาที่เหมาะสมคือ 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง

จากการศึกษาที่ผ่านมาสรุปว่าการตกตะกอนผลิกโครเมียมIIIทำได้โดยใช้สารประเภทต่างต่าง ๆ ได้แก่ ปูนขาว โซเดียมคาร์บอเนต โซดาไฟ แมกนีเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมคาร์บอเนต แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และ แอมโมเนีย โดยพีเอชที่ทำให้เกิด

การตกตะกอนผลึกคือช่วง 7-9 ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตกตะกอนผลึก พบว่าการตกตะกอนผลึกด้วยแมกนีเซียมออกไซด์จะได้ตะกอนผลึกที่มีความเหมาะสมในการนำกลับโครเมียม กล่าวคือ ได้ตะกอนผลึกแน่น (ความเข้มข้นโครเมียมสูง) และตกตะกอนได้เร็ว ส่วนสารด่างอื่นเช่น โซเดียมคาร์บอเนต โซดาไฟ และปูนขาวสามารถตกตะกอนผลึกโครเมียมได้ดี คือ มีโครเมียมเหลืออยู่ในน้ำส่วนบนในช่วง 0.5-5 มก./ล. แต่ตะกอนผลึกที่ได้มีปริมาณมากจำเป็นต้องรีดน้ำออกจากตะกอนผลึก โดยใช้เครื่องอัดกรองเพื่อให้ได้ตะกอนที่มีความเข้มข้นโครเมียมสูง ตะกอนผลึกที่ได้ส่วนใหญ่นำไปละลายด้วยกรดซัลฟุริก พีเอชที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 1-2

3.4.2 <u>การวิเคราะห์ ต้นทุน-ผลประโยชน์</u>

การติดตั้งกระบวนการนำกลับไม่ส่งผลกระทบกับกระบวนการฟอกหนังทั้งช่วงก่อนฟอกโครมและหลังฟอกโครม และคุณภาพของหนังที่ฟอกได้ยังเหมือนเดิม ดังนั้นการวิเคราะห์ต้นทุน-กำไรจึงเน้นไปที่ค่าลงทุน ค่าดำเนินการ และการประหยัดสารฟอกโครม ดังตัวอย่างในประเทศอินเดียที่มีรายละเอียดแสดงในตารางที่ 3.2 พบว่าโครเมียมที่นำกลับมาได้ราคา 7,700 รูปี/ตัน ในขณะที่สารฟอกโครมมีราคามากกว่า 20,000 รูปี/ตัน กำไรจะเพิ่มมากขึ้นสัมพันธ์กับอัตราการฟอกหนังที่เพิ่มขึ้น กำไรสุทธิ/ปี คือ 405,000 รูปี ดังนั้นการติดตั้งระบบนำกลับนี้จะคุ้มทุนได้ภายใน 1 ปี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.2 การวิเคราะห์ต้นทุน–ผลประโยชน์ของกระบวนการนำกลับโครเมียมมาใช้ใหม่ (Rajamani,Suthantharajan ,et al,1992)

อัตราการฟอกหนัง	1,250	ตันหนังดิบ/ปี
ปริมาณสารฟอกโครมที่ใช้ (BCS)	100	ตัน/ปี
เงินลงทุนสำหรับกระบวนการนำกลับโครเมียม	400,000	รูปี
ค่าใช้จ่ายประจำปี	มูลค่า (รูปี)	
–ค่าบำรุงรักษา	10,000	
–ค่าแรงงาน	10,000	
–ค่าสารเคมี	90,000	
–ค่าไฟฟ้า	5,000	
–เบ็ดเตล็ด	10,000	
รวมค่าใช้จ่ายในการดำเนินการประจำปี		125,000
ค่าดอกเบี้ย		70,000
ค่าเสื่อมสภาพ		60,000
รวมค่าใช้จ่ายทั้งหมดประจำปี		255,000
รายได้		
มูลค่าของสารฟอกโครมในรูปของสารฟอกโครม ที่นำกลับมาได้ 33 ตัน @ 20,000 รูปี/ตัน		660,000
กำไรสุทธิ		405,000

หมายเหตุ : 1 เหรียญสหรัฐ = 26 รูปี โดยประมาณ (อัตราการเงินในเดือนกุมภาพันธ์ 2536)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย