บทที่ 2

การตรวจสอบเอกสาร

โครเมียมเป็นโลหะหนักชนิดหนึ่งซึ่งถูกใช้เป็นสารฟอกหนังในอุตสาหกรรมหนังอย่างกว้างขวางและเป็นแหล่งสำคัญของการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม เนื่องจากปริมาณน้ำเสียและกากตะกอนที่เกิดขึ้นมีปริมาณมาก เฉพาะประเทศอิตาลี อเมริกาและรัสเซียซึ่งผลิตหนังได้มากที่สุดของโลกพบว่ามีน้ำเสียจากการฟอกหนังสูงถึงปีละ 40 ล้านลูกบาศก์เมตร (LO and CHEN, 1990) ในประเทศไทยอุตสาหกรรมฟอกหนังเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่เก่าแก่และมีการเติบโตอย่างรวดเร็ว โรงงานเหล่านี้มีการฟอกหนังอยู่ 2 แบบ คือ แบบฟอกโครม (chrome tanning)และแบบฟอกฝาด (vegetable tanning) โรงงานส่วนใหญ่ใช้การฟอกแบบโครมและหนังที่ฟอกส่วนใหญ่เป็นหนังกระบือ โครเมียมที่ใช้ในกระบวนการฟอกหนังอยู่ในรูปโครเมียม(III)ซัลเฟต ซึ่งจะถูกดูดติดกับหนังไม่สมบูรณ์ ที่เหลือจะถูกทิ้งปนออกมากับน้ำเสีย ในแต่ละปีพบว่ามีปริมาณเกลือโครเมียมถูกทิ้งออกมากับน้ำเสียและกากตะกอนในปริมาณมาก (ปธาน บรรจงปรุ, 2536)ซึ่งโครเมียมที่ถูกทิ้งออกมานี้ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม

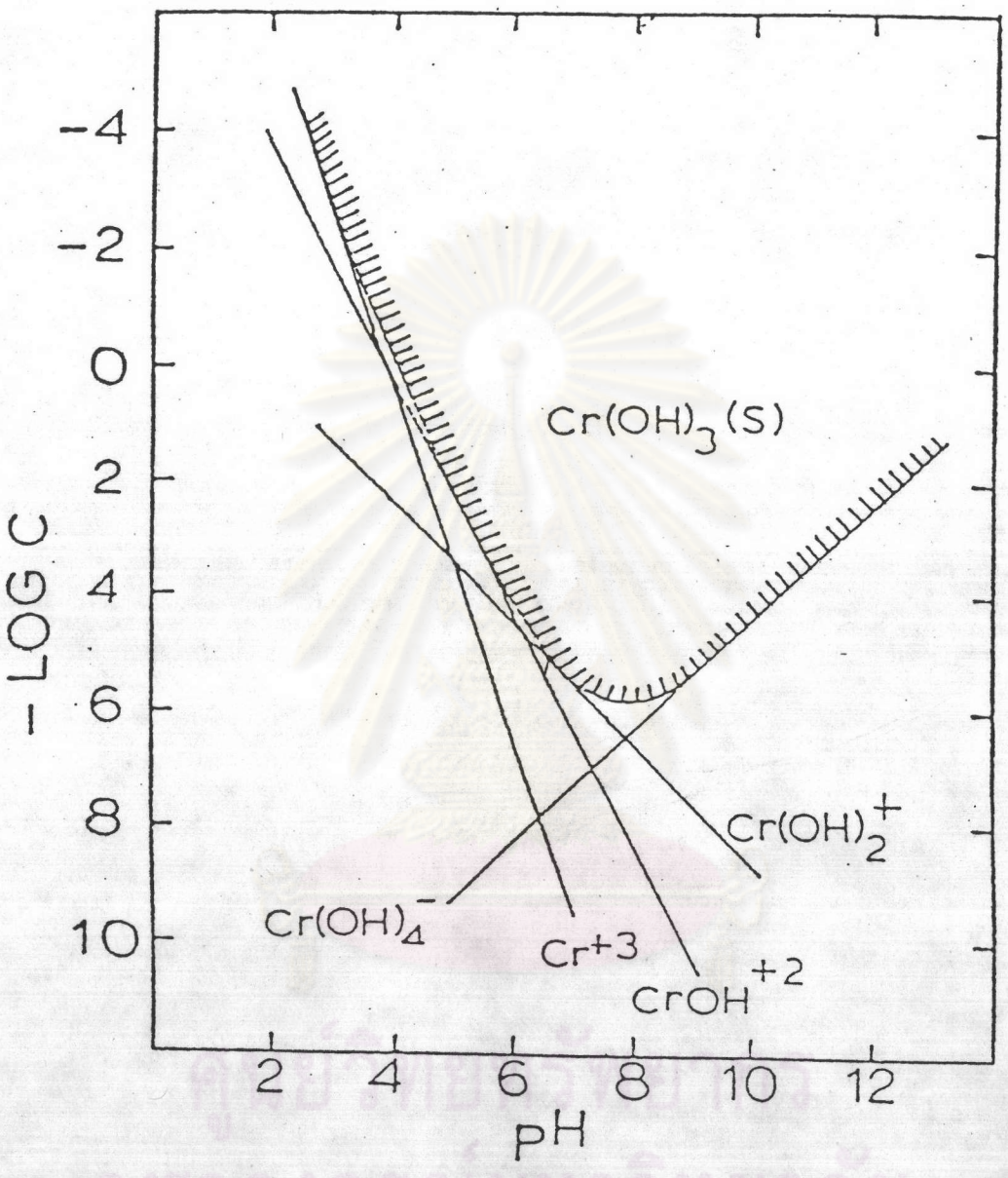
2.1 เคมีของโครเมียม

ความสามารถในการออกซิเดชั่นของCr(III)เป็นCr(VI)ขึ้นอยู่กับพีเอช Cr(III)จะมีเสถียรภาพดีกว่า Cr(VI) ที่ค่าความเป็นกลาง และกรด คือจะไม่เปลี่ยนไปอยู่ในรูป Cr(VI) จนกระทั่งพีเอชเป็นด่าง ที่พีเอชมากกว่า 12 Cr(VI)จะเสถียรภาพมากขึ้น Cr(III)โดยทั่วไปจะตกตะกอนที่สภาพเป็นกลางหรือด่างเล็กน้อย ด้วยความสามารถในการละลายประมาณ 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตรที่พีเอชประมาณ 8.5 SHINSKEY(1973)ความสามารถในการละลายของโครเมียม(III)ไฮดรอกไซด์($Cr(OH)_3$) จะเพิ่มขึ้นโดยการลดหรือเพิ่มพีเอช ความสามารถในการละลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มพีเอช ขึ้นอยู่กับรูปของ $Cr(OH_4)^-$ และโพลีนิวเคลียร์ไฮโดรไลซีสอื่นๆ ไดอะแกรมของความสามารถในการละลายขึ้นอยู่กับไฮโดรไลซีสของ Cr(III)ดังแสดงในรูป 2.1 (KIM 1976) ความสามารถในการละลายทางทฤษฎีของโครเมียมสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$(Cr^{+3})(OH^{-1})^3 = K_{sp} = 6*10^{-31} \quad .....(2.1)$$

หรือ $$\log(Cr^{+3}) = \log K_{sp} - 3\log(OH^{-1}) \quad .....(2.2)$$

เมื่อ $\log(OH^{-1})$ เป็นฟังค์ชันของพีเอช



รูปที่ 2.1 ความสามารถในการละลายของโครเมียมไฮดรอกไซด์(Cr(OH)3)ขึ้นอยู่กับพีเอช (C = ความเข้มข้นของโครเมียม,มิลลิกรัมต่อลิตร) KIM(1976)

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$\log(Cr^{+3}) = \log 6*10^{-31} - 3(pH - pK_w) \quad .....(2.3)$$

สมการ 2.3 ใช้คำนวณความสามารถในการละลายทางทฤษฎีของโครเมียมเมื่อไม่มีโลหะชนิดอื่นและสารประกอบเชิงซ้อนอื่นๆ BUTLER(1964) ความสามารถในการละลายของโครเมียมจริงๆ จะมากกว่าที่คาดไว้จากค่าความสามารถในการละลายเพียงอย่างเดียว และพบว่าการเพิ่มความแข็งแรงของไอออนไฮโดรไลซิสของไอออนประจุบวกหรือไอออนประจุลบ และสารประกอบเชิงซ้อนจะเพิ่มความสามารถในการละลายของโครเมียมให้มากกว่าค่าที่คำนวณจากความสามารถในการละลายเพียงอย่างเดียว ไอออนประจุลบ เช่น ซัลเฟต(SO_4) และคาร์บอเนต(CO_3) จะลดความสามารถในการละลายของโครเมียม

นักวิจัยจำนวนมากพบว่าความสามารถในการละลายขึ้นอยู่กับพีเอช สภาพด่าง สารประกอบเชิงซ้อนหลายชนิดและไอออนประจุลบ เช่น คาร์บอเนต ซัลเฟต เป็นต้น THEIS (1978) รายงานว่าการเพิ่มพีเอชจะลดความสามารถในการละลายของโลหะและเมื่อมีโลหะน้อยลงที่พีเอชสูงๆ จะช่วยส่งเสริมหรือขัดขวางการทำงานของจุลินทรีย์

การเปลี่ยนรูประหว่าง Cr(III) และ Cr(VI) จะใช้การออกซิเดชั่นและรีดักชั่น ออกซิเดชั่นเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับการสูญเสียอิเลคตรอน ขณะที่รีดักชั่นเป็นปฏิกิริยาที่ได้รับอิเลคตรอน

การรีดักชั่นของ Cr(VI) จะเกิดในสารละลายกรด (พีเอช อยู่ในช่วง 2-3)

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2 \quad .....(2.4)$$

SCHROEDER and LEE(1975) พบว่า Cr(VI) สามารถลดลงที่พีเอช 6.5-8.5

$$3Fe^{+2} + CrO_4^{-2} + 7H_2 \longrightarrow 3Fe(OH)_3 + Cr(OH)_2^+ + 3H^+ \quad .....(2.5)$$

การรีดักชั่นของ Cr(VI) สามารถเกิดขึ้นโดยผ่านปฏิกิริยากับซัลไฟด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์(H_2S) ซึ่งสามารถผลิตได้จากการย่อยสลายของสารอินทรีย์โดยการรีดักชั่นของซัลเฟตโดยแบคทีเรีย หรือจากการปล่อยของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม Cr(III) ที่ได้จากปฏิกิริยานี้จะถูกดูดติดผิวโดยของแข็งแขวนลอยและกำจัดออกจากสารละลาย

การออกซิเดชั่นของ Cr(III) จะเกิดขึ้นที่พีเอช 6.5-8.5 ดังสมการ

$$2Cr(OH)_2^+ + 1.5O_2 + H_2 \longrightarrow 2CrO_4^{-2} + 6H^+ \quad .....(2.6)$$

อย่างไรก็ตามอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะช้าในน้ำตามธรรมชาติ ซึ่งCr(III) อาจจะทำปฏิกิริยาอื่นๆ โดยเฉพาะการดูดติดผิวก่อนที่มันจะถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจน

2.2 การฟอกหนัง

การฟอกหนังเป็นการแปรรูปหนังสัตว์ให้กลายเป็นหนังสำเร็จเพื่อการใช้ประโยชน์ต่างๆ

กัน เช่น รองเท้า กระเป๋า เข็มขัด เฟอร์นิเจอร์ เสื้อ ขั้นตอนการฟอกหนังที่ทำกันอยู่ในประเทศไทยประกอบด้วยหลายขั้นตอน ดังนี้

1) กรรมวิธีก่อนการฟอก

กรรมวิธีก่อนการฟอกเป็นการกำจัดส่วนที่ไม่ต้องการออกจากหนังดิบ และเตรียมหนังให้พร้อมที่จะฟอก ประกอบด้วย การล้างแช่ด้วยน้ำ การแช่น้ำปูน ขูดตัดพังผืด ผ่า ล้างทำลายฤทธิ์ปูนและบ่ม ขั้นตอนเหล่านี้แสดงไว้ในรูปที่ 2.2

เริ่มต้นจากการนำหนังดิบดองเกลือเสร็จมาเข้าโรงงาน หนังนี้จะถูกเคาะเอาเกลือออกก่อน(ถ้ามีเกลือเม็ดติดอยู่มาก) เกลือมีคุณสมบัติช่วยรักษาหนังไม่ให้เน่า ดังนั้นถ้าเคาะเกลือแล้วจะต้องนำเข้าผลิตภายใน 1-2 วัน ขั้นตอนแรกคือ การล้างและแช่น้ำหนังทั้งหมดจะถูกนำไปหย่อนลงถังหมุนหรือถังใบพัดซึ่งมีน้ำอยู่เต็ม มีการเติมสบู่ลงไปเพื่อช่วยล้างเศษสิ่งสกปรก เลือดและอื่นๆ ออกจากหนัง หลังจากนั้นจะมีการเติมโซเดียมซัลไฟด์และตามด้วยปูนขาวลงไป สารเคมีทั้งสองจะปฏิกิริยากับขน หนังกำพร้า และพังผืดซึ่งภายนอกทำให้เหลือแต่หนังแท้ ซึ่งทนกว่า ในช่วงระยะที่ล้างและแช่ปูนนี้หนังจะค่อยๆ ดูดซึมเอาน้ำกลับเข้าไปแทนส่วนที่สูญเสียระหว่างดองเค็มทำให้หนังนุ่มขึ้น พองขึ้น และมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นมาก

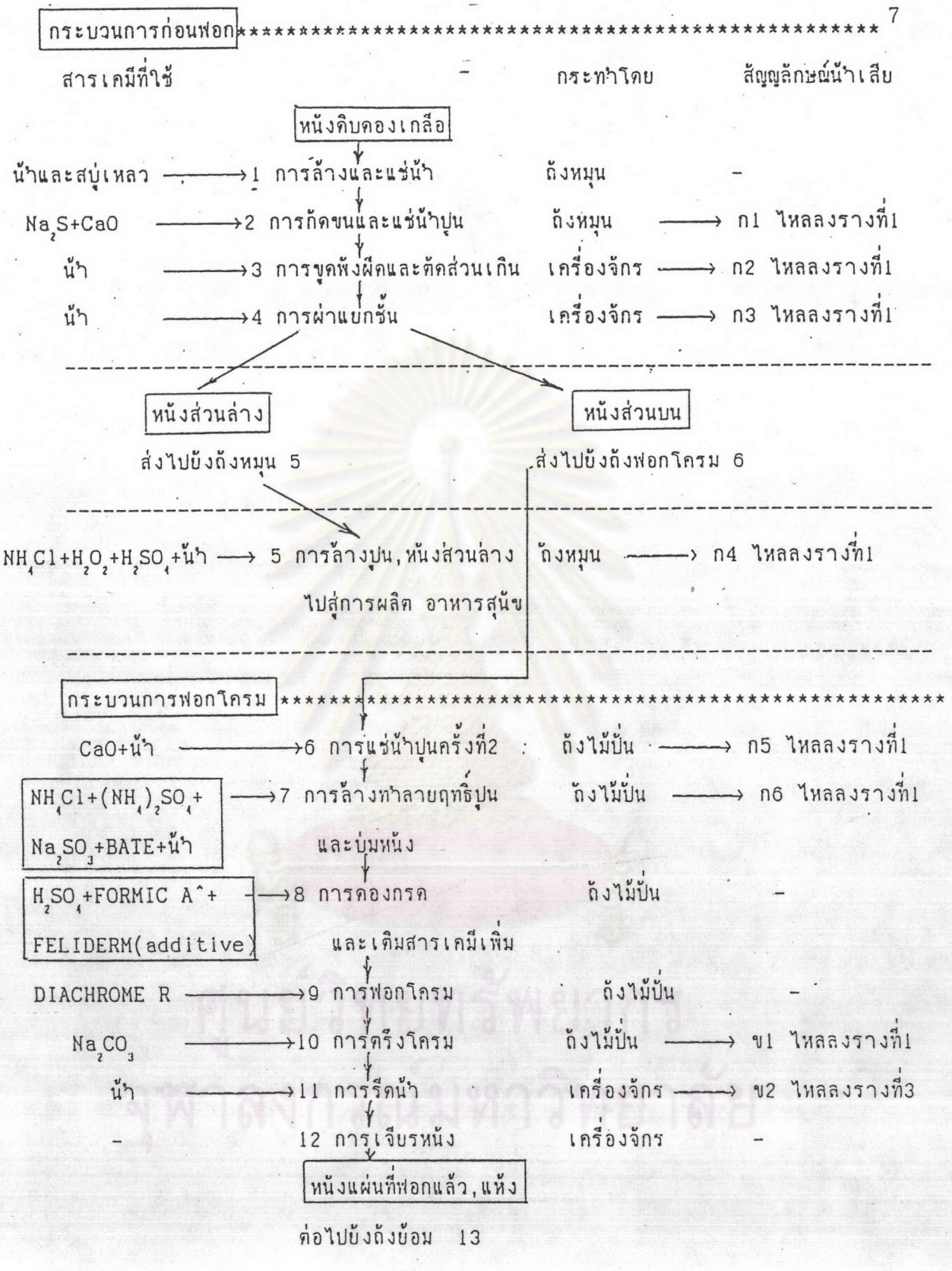
หนังที่ผ่านการแช่ปูนแล้วจะถูกนำมาขูดพังผืดด้วยเครื่องขูดพังผืดซึ่งมีน้ำหล่อเลี้ยงอยู่ จากนั้นจะนำหนังไปเข้าเครื่องผ่าซึ่งอาศัยน้ำหล่อเลี้ยงเช่นกัน ปกติหนังกระบือจะสามารถผ่าได้เป็น 3-4 ชั้น ในสองชั้นด้านบนจะนำไปฟอกโครม ส่วนชั้นสามอาจฟอกหรือไม่ก็ได้ ชั้นสุดท้ายจะนำไปล้างทำลายฤทธิ์ปูนก่อนนำไปผลิตอาหารเคี้ยวเล่นของสุนัขและแมวต่อไป

หลังจากหนังถูกแยกออกจากกันแล้ว หนังที่จะฟอกต้องชั่งน้ำหนักก่อนใส่ลงในถังไม้ปั่นเพื่อจะได้คำนวณปริมาณสารเคมีที่จะใช้กับหนังได้อย่างถูกต้อง มีการใส่ปูนขาวอีกครั้งเพื่อกำจัดสิ่งสกปรกบนผิวหนัง หลังจากนั้นจะมีการเปิดน้ำสะอาดล้างปูนออกจากหนังอีกครั้งหนึ่ง

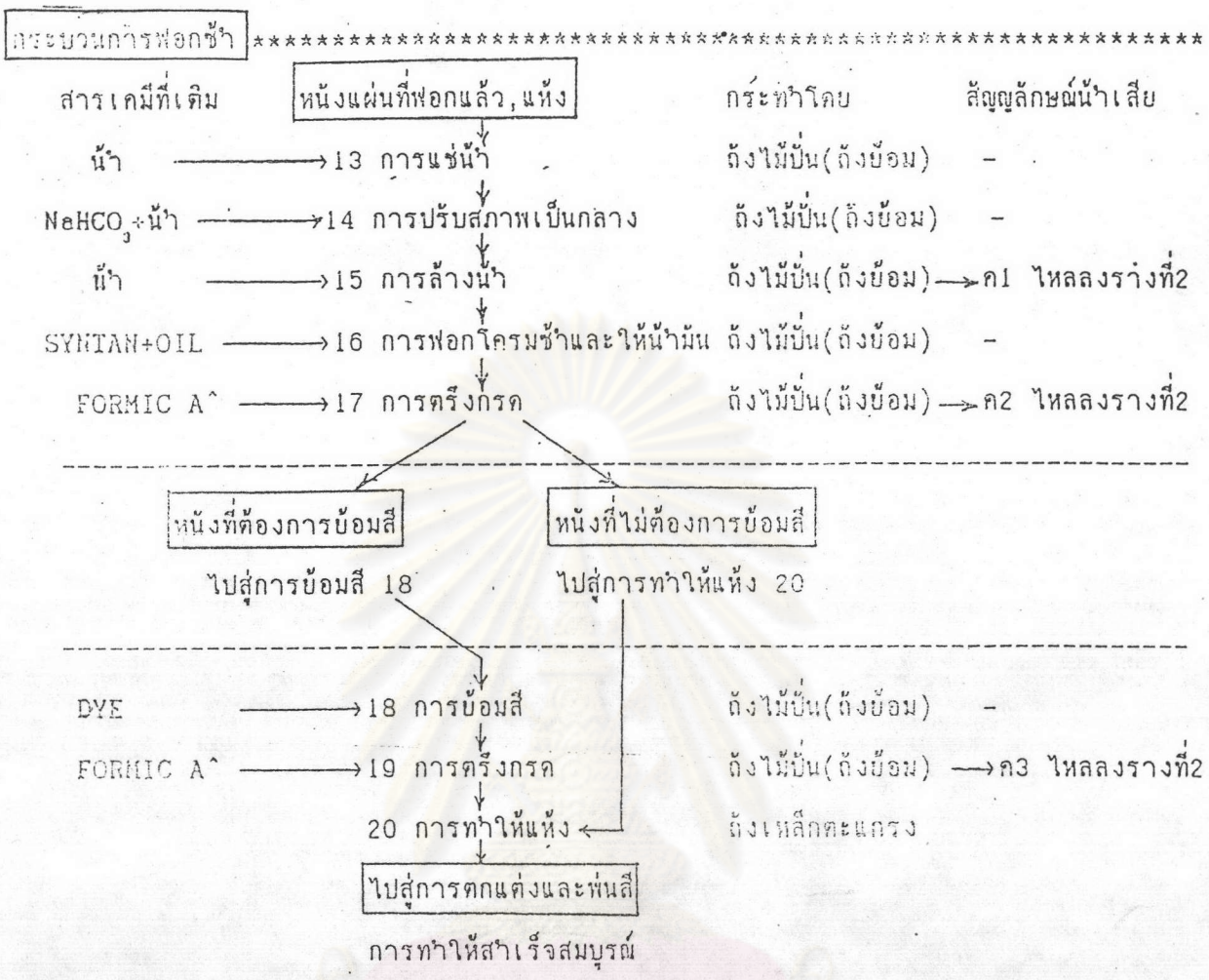
ก่อนที่จะฟอกหนังจำเป็นต้องได้รับการปรับสภาพก่อน โดยการล้างทำลายฤทธิ์ปูนด้วยเกลือแอมโมเนียและกรดกำมะถันเจือจาง มีการเติมเอนไซม์พวกเบทหรือรำลงไปเพื่อลดการโป่งพองของหนัง ย่อยเส้นใยให้หนังเรียบและช่วยให้หนังมีคุณภาพดีขึ้น หลังจากบ่มหนังได้ที่แล้วจะมีการล้างด้วยน้ำสะอาดจนหมดสีขาวของปูนขาว

2) การฟอก

การฟอกหนังที่นิยมใช้มีสองวิธีคือ การฟอกโครม ซึ่งอาศัยโครเมียม และการฟอกฝาดซึ่งอาศัยแทนนิน การฟอกโครมเป็นที่นิยมกว่าเนื่องจากใช้เวลาสั้น สารเคมีราคาถูก หนังที่ฟอกแล้วทนต่อความร้อนและความชื้นดีกว่า



รูปที่ 2.2 กรรมวิธีก่อนการฟอก การฟอกโครม และการย้อมสี (ปธาน บรรจงปรุ, 2536)



รูปที่ 2.2 กรรมวิธีก่อนการฟอก การฟอกโครม และการย้อมสี (ต่อ)

การดองกรดเป็นขั้นตอนที่จำเป็นต้องกระทำก่อนการฟอกทั้งสองวิธี สารเคมีที่ใช้คือ เกลือแกง กรดกำมะถัน และกรดฟอร์มิก วัตถุประสงค์ของการดองกรดก็เพื่อปรับพีเอชให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาการฟอกหนังและช่วยลดการตกตะกอนของโครเมียม ระหว่างการฟอกอาจมีการเติมสารเคมีเพิ่มเติมลงไประหว่างการดองกรดเพื่อลดปริมาณโครเมียมในน้ำเสีย

ก) การฟอกโครม

การฟอกโครมกระทำในถังหมุนซึ่งจะใช้สารเคมีพวกเบสิกโครเมียม(III)ซัลเฟต มีปริมาณโครเมียมร้อยละ 26 ในรูปโครเมียม(II)ออกไซด์ (Cr_2O_3)โดยน้ำหนัก ค่าพีเอชเริ่มต้นควรเป็น 3.5 และสิ้นสุดที่พีเอช 4.2 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาอุณหภูมิในถังจะประมาณ 40 °c

โดยปกติประมาณร้อยละ 70 ของโครเมียมจะทำปฏิกิริยาอุณหภูมิหมดไปกับหนัง การตรึงโครมให้อยู่กับหนังสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่มพีเอชและอุณหภูมิสิ้นสุด ดังนั้นหลังจากฟอกโครมเสร็จแล้วจะมีการเติมโซเดียมคาร์บอเนตลงไปเพื่อปรับพีเอชให้ได้ประมาณ 4.5 ปริมาณโครเมียมในน้ำทิ้งประมาณ 2,000-4,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปธาน บรรจงปรุ (2536)

ข) การฟอกฝาด

การฟอกฝาดสามารถกระทำได้ในถังไม้ปั่นหรือบ่อคอนกรีตอนุกรม โดยจะใช้แทนนินซึ่งสกัดจากเปลือกไม้พวกยูคาลิปตัส ต้นควีบราโด และอื่นๆมาเป็นสารฟอก เนื่องจากสารเคมีราคาสูง น้ำฟอกที่ใช้แล้วจากถังปั่นไม้ที่ใช้แล้วจะนำมาใช้ซ้ำในบ่อคอนกรีตบ่อแรกๆ จากทั้งหมด 4 บ่ออนุกรม รูปที่ 2.3 แสดงขั้นตอนการฟอกหนังของโรงงานซึ่งทำการฟอกแบบฟอกฝาด

ขั้นตอนที่สำคัญ คือ การล้างฝาดส่วนเกินครั้งที่ 1 และ 2 โดยเฉพาะครั้งที่ 1จะมีผลอย่างมากต่อคุณภาพของหนังที่ใช้ฟอกฝาด กรดออกซาลิกจะช่วยล้างฝาดออกจากหนังซึ่งจะต้องอาศัยความเข้มข้นและระยะเวลาที่เหมาะสม การล้างฝาดส่วนเกินครั้งที่สองจะมีผลต่อคุณภาพหนังได้และต้องเข้มงวดเช่นกัน

หนังสำเร็จรูปที่เกิดจากการฟอกฝาดจะมีน้ำหนักมากกว่าการฟอกโครม มักใช้เป็นพื้นรองเท้า เข็มขัด และมีต้นทุนการผลิตสูงกว่าการฟอกโครมประมาณสองเท่า

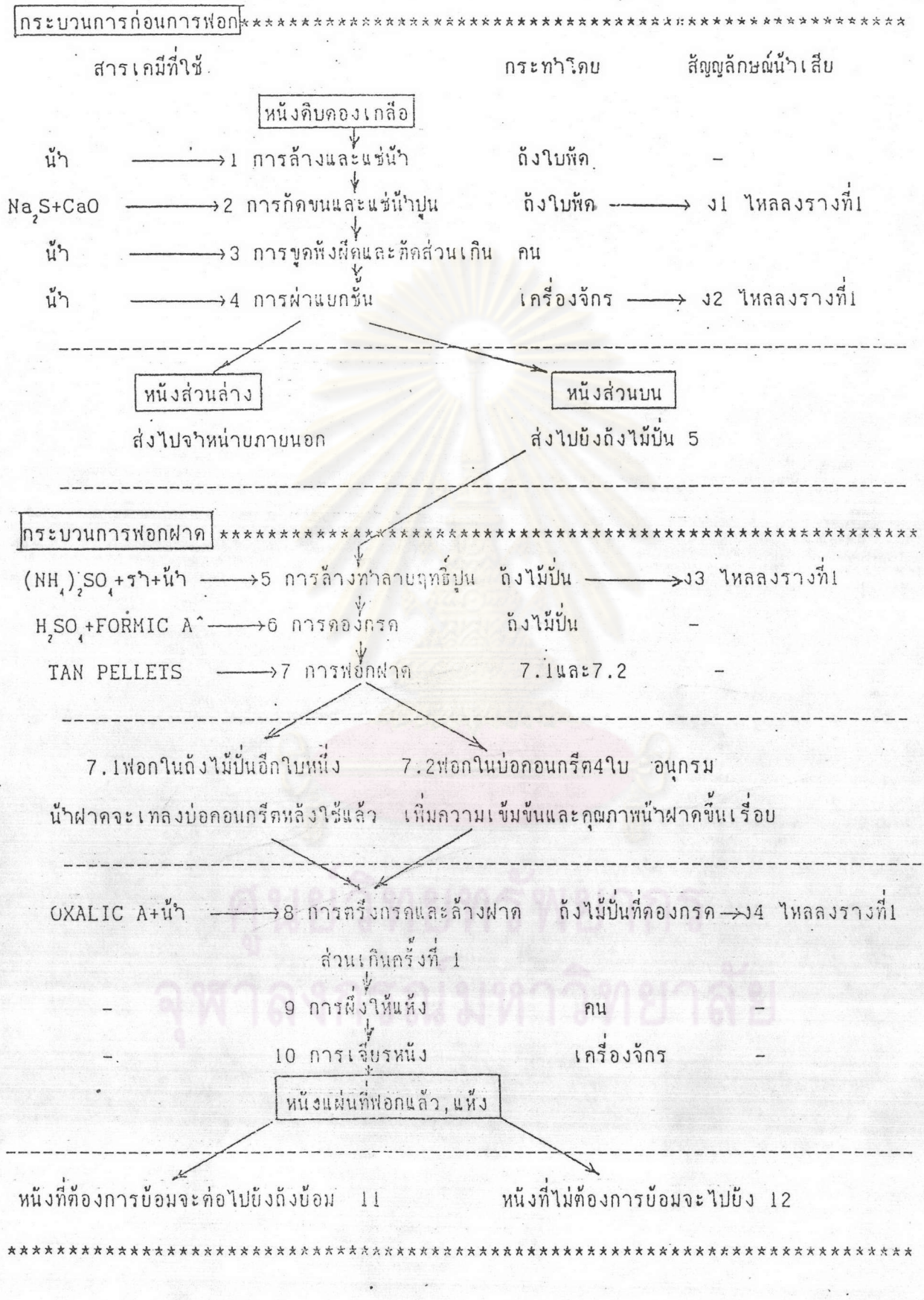
หลังจากการฟอกแล้วหนังจะถูกรีดทำให้แห้ง เจียรผิวด้วยเครื่องตัดแต่งและคัดเลือก เพื่อเก็บไว้รอจำหน่ายหรือแปรรูปต่อไป

ค) การฟอกซ้ำ การย้อมสีและให้น้ำมัน

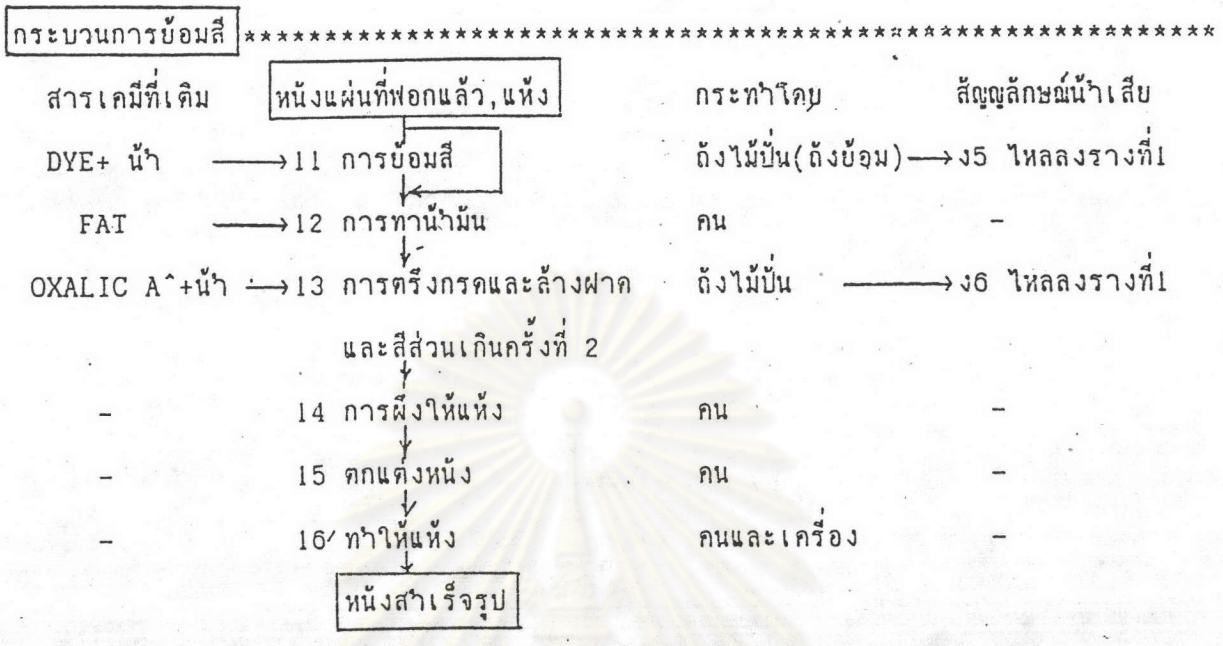
การฟอกซ้ำมักกระทำกับการฟอกโครม เพื่อปรับปรุงหนังให้เหมาะสมกับความต้องการ ในการนี้สารเคมีที่ใช้อาจเป็นโครม แทนนินหรือซินแทน(ซึ่งเป็นสารสังเคราะห์ขึ้น)ก็ได้ ในหลายโรงงานมีการใช้สารเคมีแตกต่างกัน ปกติจะมีการฟอกจางสีหนังในขั้นตอนนี้โดยใช้โซเดียมไบคาร์บอเนตและกรดซัลฟุริก

การย้อมสีกระทำได้ตามที่ตลาดต้องการและอาจไม่ย้อมสีก็ได้ ขั้นตอนของการย้อมสีแตกต่างกันตามแต่ชนิดของสีที่ใช้ย้อม ปกติจะใช้กรดฟอร์มิกปรับสภาพก่อนการย้อมด้วยสี และการตรึงให้สีติดหนังซึ่งอาศัยอุณหภูมิที่ได้จากไอน้ำ

หนังที่จะนำไปใช้งานจำเป็นต้องมีความอ่อนนุ่ม อยู่ตัว ดังนั้นจำเป็นต้องมีการทาน้ำมันให้แก่หนังที่ฟอกแล้ว การทาน้ำมันอาจทำพร้อมการฟอกซ้ำหรือการย้อมสี หรืออาศัยการทาต่างหากก็ได้ หนังที่ผ่านขั้นตอนนี้แล้วจะนำไปผ่านการพ่นสี พิมพ์ลายและอื่นๆเพื่อให้ตรงกับความต้องการของตลาดต่อไป



รูปที่ 2.3 กรรมวิธีก่อนการฟอก การฟอกฝาด และการย้อมสี (ปธาน บรรจงปรุ, 2536)



รูปที่ 2.3 กรรมวิธีก่อนการฟอก การฟอกฝาด และการย้อมสี (ต่อ)

3) ปริมาณมลสารในน้ำเสีย

จากการสำรวจ พบว่า อุตสาหกรรมฟอกหนังของไทยมีการถ่ายทิ้งน้ำเสียเฉลี่ย 18.2 ลูกบาศก์เมตร บีโอดีเฉลี่ย 27.06 กิโลกรัม โครเมียม 1.42 กิโลกรัม เอสเอส 40 กิโลกรัม ดีเอส 219 กิโลกรัม ทีเคเอ็น 7 กิโลกรัม ต่อหนึ่งตันหนังดิบ ดังตารางที่ 2.1 ปธาน บรรจงปรุ (2536) มลสารที่มีความสำคัญของน้ำเสียจากโรงงานฟอกหนังคือค่าความสกปรกในรูปบีโอดีและความเข้มข้นของโครเมียม ซึ่งลักษณะของน้ำเสียจากการฟอกโครม และน้ำเสียรวมจากโรงงานฟอกหนังแสดงในตารางที่ 2.2 RAJAMANI (1992)

2.3 ความเป็นพิษของโครเมียม

ปัจจัยสำคัญที่ทำให้หลายชาติพยายามนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียฟอกหนังคือความเป็นประโยชน์ของโครเมียมในอุตสาหกรรมฟอกหนัง และความเป็นพิษต่อสภาพแวดล้อมของโครเมียม

ในกระบวนการฟอกโครมจะใช้เกลือโครเมียมประมาณ 400-800 กิโลกรัมต่อน้ำหนักหนังดิบ 1 ตัน RAJAMANI (1992) ซึ่งราคาของสารฟอกโครมประมาณกิโลกรัมละ 100 บาท

ตารางที่ 2.1 สรุปปริมาณน้ำเสียและปริมาณมลสารเฉลี่ยต่อตันหนังดิบ (ปธาน บรรจงปรุ, 2536)

PARAMETER	FACTORY						
	BURARAK	BANGKOK	CHANKIT	PIROJ	LIMSILP	THAIPRADIT	SUM
RAW HIDES [ton/wk]	39.38	87.30	39.15	20.04	8.00	12.00	205.87
FLOW [M^3/ton]	13.23	11.68	21.52	40.33	32.73	24.46	
FLOW*HIDES [M^3/wk]	521.00	1019.66	842.51	808.21	261.84	293.52	3746.74
BOD [kg/ton]	16.30	30.70	22.09	38.64	47.59	19.08	
BOD*HIDES [kg/wk]	641.89	2680.11	864.82	774.35	380.72	228.96	5570.85
CHROMIUM [kg/ton]	1.41	2.38	0.45	0.35	0.59	0.04	
CHROME*HIDES [kg/wk]	55.53	207.77	17.62	7.01	4.72	0.48	293.13
SS [kg/ton]	28.81	37.77	23.27	41.42	46.05	142.85	
SS*HIDES [kg/wk]	1134.54	3297.32	911.02	830.06	368.40	1714.20	8255.54
DS [kg/ton]	206.20	217.87	173.35	326.31	299.87	187.11	
DS*HIDES [kg/wk]	8120.16	19020	6786.65	6539.25	2398.96	2245.32	45110.39
TKN [kg/ton]	5.23	7.52	5.27	12.95	8.61	5.01	
TKN*HIDES [kg/wk]	205.96	656.50	206.32	259.52	68.88	60.12	1457.29

THEN THE OVERALL AVERAGE LOADS ARE

AVERAGE FLOW = SUM. FLOW / SUM HIDES = 3746.7/205.87 = 18.2 M^3/t

AVERAGE BOD = SUM. BOD / SUM HIDES = 5570.85/205.87 = 27.06 kg/t

AVERAGE CHROME = SUM. CHROME / SUM. HIDES = 293.1/205.87 = 1.42 kg/t

AVERAGE SS = SUM. SS / SUM HIDES = 8255/205.87 = 40.10 kg/t

AVERAGE DS = SUM. DS / SUM HIDES = 45110/205.87 = 219.12kg/t

AVERAGE TKN = SUM. TKN / SUM. HIDES = 1457/205.87 = 7.08 kg/t

ตารางที่ 2.2 ลักษณะทางกายภาพและเคมีของน้ำเสียจากการฟอกโครม และน้ำเสียรวมจากโรงงานฟอกหนัง (ทุกค่ายกเว้นพีเอชมีหน่วยกิโลกรัมต่อ 1,000 กิโลกรัมหนังดิบ)RAJAMANI (1992)

พารามิเตอร์	น้ำเสียจากการฟอกโครม	น้ำเสียผสมรวมทั้งน้ำเสียจากการฟอกโครม
พีเอช	3.2	8.6
บีโอดี	0.5	55
ซีโอดี	2.5	135
ของแข็งทั้งหมด	81	700
ของแข็งแขวนลอย	1	100
ของแข็งละลาย	80	600
คลอไรด์	20	150
ซัลเฟตในรูป SO_4	10	50
ซัลไฟด์ในรูป S	-	2
โครเมียมในรูป Cr	4.0	4.5

แต่โครเมียมเพียง 10-20 % ที่ถูกใช้กับหนังส่วนที่เหลือจะออกมากับน้ำเสีย ซึ่งมีปริมาณสูง ดังนั้นถ้าสามารถนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียมาใช้ในกระบวนการฟอกหนังได้ก็เป็นการประหยัดในการสั่งซื้อโครม

โครเมียมเป็นธาตุอาหารที่จำเป็นสำหรับพืชและสัตว์รวมทั้งมนุษย์ด้วย โดยใช้ในกระบวนการกลูโคสเมตาบอลิซึ่ม (glucose metabolism) และการสังเคราะห์กรดอะมิโนและกรดนิวคลีอิก(amino and nucleic acid synthesis) แต่ถ้าสะสมในปริมาณมากก็ทำให้เกิดโรคเรื้อรังได้ เช่น คลื่นไส้อาเจียน (nausea) ผิวหนังเป็นแผล(skin ulceration) มะเร็งที่ปอด (lung cancer) และเมื่อมีความเข้มข้นสูงถึง 0.1 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักร่างกายก็ทำให้เกิดพิษเฉียบพลันได้ MEARN(1976) พบว่า(Cr(VI)เป็นพิษถึงตายอยู่ในช่วง 17-118 มิลลิกรัมต่อลิตรสำหรับปลา และระดับที่ปลอดภัยอยู่ในช่วง 0.3-0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร

ในกระบวนการบำบัดทางชีวภาพ โครเมียมจะมีผลต่อความสามารถในการกำจัดสารอิน

ทรีย์ของจุลินทรีย์ เมื่อเปรียบเทียบความเป็นพิษของโครเมียมกับโลหะหนักชนิดอื่น ๆ เช่น ปรอท แคดเมียม ตะกั่ว นิเกิล และสังกะสี พบว่าโครเมียมมีความเป็นพิษต่อสัตว์เลี้ยงลูกด้วยน้ำนม และสิ่งมีชีวิตในน้ำต่ำกว่าโลหะหนักอื่นๆ เนื่องจากโครเมียมในรูปไตรวาเลนซ์สามารถละลายน้ำได้น้อย และสารประกอบ Cr (III) สามารถเคลื่อนที่ได้น้อยในดินและค่อนข้างไม่มีประโยชน์ต่อพืช กากตะกอนที่ได้จากการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานฟอกหนังมีปริมาณมาก และมีสารประกอบไนโตรเจนสูง เหมือนปุ๋ย จึงได้มีการนำตะกอนไปปรับสภาพดิน โดย Cr(III) มีสภาพอยู่ตัว DREISS (1986) ศึกษาจากภาคสนามเพื่อดูการเคลื่อนที่ของโครเมียมในดินที่ถมด้วยกากตะกอนจากโรงงานฟอกหนัง พบว่า Cr(III) มีการเคลื่อนที่น้อย แต่อย่างไรดี ยังไม่มีข้อมูลเกี่ยวกับค่าความเป็นพิษของโครเมียมและผลระยะยาวของโครเมียม ในการนำกากตะกอนจากโรงงานฟอกหนังที่ไปใช้เป็นปุ๋ยในทางเกษตรกรรม เนื่องจาก Cr(III) อาจมีการเคลื่อนที่ในดินเพิ่มขึ้นเมื่อมีสารอินทรีย์และดินมีสภาพเป็นกรด และ MnO_2 จะออกซิไดซ์Cr(III) เป็นCr(VI) ที่เคลื่อนที่ได้และมีความเป็นพิษมากขึ้น ซึ่งทำให้การใช้ตะกอนเหล่านี้ในทางการเกษตรกรรมควรมีข้อจำกัด ในบางประเทศ เช่น เช่น อิตาลี จึงไม่อนุญาตให้นำกากตะกอนจากโรงงานฟอกหนังนี้ไปใช้ทางการเกษตรกรรม

เมื่อคำนึงถึงปริมาณกากตะกอนที่เกิดจากโรงงานฟอกหนัง และปัญหาการหาสถานที่สำหรับการนำไปทิ้ง จึงมีการวิจัยเกี่ยวกับการนำกากตะกอนไปกำจัดโดยนำไปเผา แต่ก็อาจทำให้เกิดปัญหามลภาวะทางอากาศ และการวิจัยเกี่ยวกับการกำจัดโครเมียมและโลหะหนักจากกากตะกอนก่อนการนำไปเป็นปุ๋ย แล้วนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการฟอกหนัง MACCHI (1991)พบว่ากระบวนการแยกและทำโครเมียมให้บริสุทธ์ โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนหลังจากสกัดด้วยกรด และการออกซิเดชั่น Cr(III) เป็น Cr(VI) และแยกCr(VI)ออกไป เป็นวิธีที่ต้องเสียค่าใช้จ่ายสูง HUANG (1975) ทดสอบการกำจัดโครเมียม โดยใช้กระบวนการดูดติดผิวด้วยคาร์บอน ในการทดลองจะใช้ calcinated coke no-20/40 เป็นวัสดุดูดติดผิว พบว่าโครเมียมถูกกำจัดในสภาพที่เป็นกรด ความสามารถของการดูดติดผิวจะเพิ่มขึ้นแบบเอ็กซ์โปเนนเชียล(exponential)เมื่อลดพีเอช ประสิทธิภาพการกำจัดโครเมียมจะเพิ่มขึ้นเมื่อลดความเข้มข้นของโครเมียม

2.4 กระบวนการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียอุตสาหกรรมฟอกหนัง

โดยหลักการแล้วการได้โครมกลับคืนและนำมาใช้ใหม่นั้น อาจกระทำได้ 3 ลักษณะ คือ

1) การนำกลับมาใช้โดยตรง : เป็นการนำน้ำทิ้งจากการฟอกหนังกลับมาใช้ในการฟอกหนังครั้งต่อไปโดยตรง แล้วเติมโครเมียมเพิ่มขึ้นให้มีปริมาณเพียงพอเพื่อชดเชยปริมาณที่ขาดไปแต่วิธีนี้มีข้อเสียเนื่องจากเกลือและสารต่าง ๆ จะสะสมอยู่ในน้ำเมื่อนำน้ำฟอกโครมกลับมาใช้ใหม่จะ

มีผลต่อคุณภาพของหนัง

2) การนำกลับมาใช้ทางอ้อม : วิธีนี้จะแยกโครเมียมกลับมาโดยการตกตะกอนในรูปโครเมียมไฮดรอกไซด์โดยใช้ด่างแล้วนำตะกอนมาละลายด้วยกรดซัลฟุริก ซึ่งสารละลายนี้สามารถนำกลับมาใช้ในการฟอกหนังได้ วิธีนี้จะได้สารละลายที่สะอาดกว่าและสามารถนำโครเมียมกลับมาใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพดีกว่าและไม่มีผลต่อคุณภาพของหนัง

3) การแยกสารประกอบโครเมียม : วิธีนี้จะแยกสารประกอบโครเมียมออกจากเกลืออื่นๆในน้ำแล้วจึงนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ซึ่งจะได้น้ำฟอกโครมที่สะอาดกว่าวิธีการนำกลับมาโดยตรงแต่วิธีนี้ต้องใช้เครื่องมือและเทคนิคซับซ้อน เช่น อิเลคโตรไดอะไลซีส(electrodialysis) การแยกด้วยเมมเบรน(membrane separation) และการแลกเปลี่ยนไอออน(ion exchange) เป็นต้น ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการของโรงงานฟอกหนัง ในหลายประเทศเลือกพัฒนา และใช้วิธีการนำกลับมาใช้ทางอ้อม เนื่องจากเทคนิคการทำและค่าใช้จ่ายเหมาะสมสำหรับโรงงานฟอกหนังโดยหลักการนำกลับมาใช้ทางอ้อม

สารละลายด่างทุกชนิดสามารถใช้ในการตกตะกอนโครเมียมเช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมคาร์บอเนต ปูนขาว ซึ่งส่วนใหญ่มีราคาถูก แต่สารบางชนิดให้ตะกอนมาก (มากกว่า 25 %โดยปริมาตร) ซึ่งทำให้ต้องใช้เครื่องอัดกรองเพื่อแยกตะกอนจากน้ำ ปูนขาวจะตกตะกอนโครเมียมและแคลเซียม($CaSO_4$)ลงมาด้วยกัน ทำให้การนำกลับมาใช้ทำได้ยาก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ต้องให้ความร้อนแก่สารละลายก่อน เพื่อจะทำให้โครเมียมตกตะกอนลงมา รายละเอียดของการใช้ด่างแต่ละชนิดมีผู้ศึกษาไว้ดังนี้คือ

1) ปูนขาว (lime) เป็นสารเคมีที่มีราคาถูก สร้างตะกอนได้ดีเกิดตะกอนมาก ทำให้พีเอชสูง ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 3-60 นาที ตามแต่คุณภาพของปูนขาว ปูนขาวจะทำปฏิกิริยากับความเป็นด่างในน้ำและฟอสฟอรัสในน้ำเสีย เกิดเป็นตะกอนของแคลเซียมและแมกนีเซียม ถ้านำปูนขาวมาใช้ในการตกตะกอนโครเมียมจะทำให้แคลเซียมและแมกนีเซียม ตกตะกอนลงมาด้วย ซึ่งทำให้การละลายตะกอนโครเมียมทำได้ยากขึ้น NIKOLOV and PAPOZOV (1970) ได้ศึกษาการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียจากการฟอกโครม (มีค่าความเข้มข้นโครเมียมระหว่าง 3,000-10,000 มิลลิกรัมต่อลิตร) โดยใช้น้ำเสียที่มีโครเมียม 3,000 มิลลิกรัมต่อลิตร และใช้ปูนขาว 1 มิลลิกรัมต่อโครเมียม 1 มิลลิกรัม พบว่า โครเมียม 99.6-100% ตกตะกอนในรูปโครเมียมไฮดรอกไซด์($Cr(OH)_3$)ในเวลา 24 ชม. และตะกอนมีความชื้น 94.1 % ส่วนน้ำเสียที่มีความเข้มข้นโครเมียม 10,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ตะกอนมีความชื้น 87.11 % ตะกอนโครเมียมไฮดรอกไซด์ถูกนำมาละลายด้วยกรดซัลฟุริก1.9 กรัม สำหรับโครเมียมไฮดรอกไซด์ 1 กรัม แล้วจึงนำสารละลายนี้กลับไปใช้ในกระบวนการฟอกหนังใหม่ MAMAKOV(1973)

019377

รายงานว่าน้ำเสียที่มีโครเมียม 130 มิลลิกรัมต่อลิตรถูกปรับด้วยปูนขาวให้มีพีเอช 7.0-8.8 และใช้โคแอกกูแลนท์ (coagulant) 300 มิลลิกรัมต่อลิตรที่อุณหภูมิ 300 ° เมื่อได้ตะกอนโครเมียมแล้วนำมาละลายด้วยกรดซัลฟุริก 1:1 กรองตะกอนที่เหลือทิ้ง สามารถนำสารละลายที่มีโครเมียมนี้กลับไปใช้ในกระบวนการผลิตใหม่ โดยปรับความเข้มข้นของโครเมียมก่อน STANIK (1987) รายงานว่าโครเมียม (Cr(III) ถูกแยกจากน้ำเสียจากการฟอกโครม โดยใช้ปูนขาว โซเดียมไฮดรอกไซด์ โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 20-90 °c และพีเอช 4-8 (ที่เหมาะสมคือ 5-7) พบว่าโครเมียมจะตกตะกอนในรูปโครเมียมไฮดรอกไซด์แล้วนำตะกอนมาละลายด้วยกรดซัลฟุริก เพื่อให้ได้ Cr(III) ละลายกลับมาในรูปโครเมียมซัลเฟต ซึ่งอาจนำกลับไปใช้ในการฟอกโครมใหม่ได้

2) <u>โซเดียมอัลคาไลน์</u> (sodium alkalines) KHAVROSHIN (1987) ศึกษาการตกตะกอนผลึกโครเมียม(ส่วนใหญ่ในรูปของโครเมียมไฮดรอกไซด์ จากน้ำเสียจากการฟอกโครมโดยใช้สารละลาย 10% โซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วดึงน้ำจากตะกอนโดยใช้เครื่องอัดกรอง พบว่าวิธีนี้กำจัดน้ำออกจากตะกอนได้น้อยกว่าผลที่ได้จากการตกตะกอนด้วย แอมโมเนีย และปูนขาว ANDRES (1985) รายงานว่า กระบวนการนำกลับโครเมียมมาใช้ใหม่ของน้ำเสียจากการฟอกหนังกระทำโดยนำน้ำเสียมาแยกตะกอนในรูปโครเมียมไฮดรอกไซด์ ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และดึงน้ำออกจากตะกอนโดยใช้การกรองสูญญากาศ แล้วละลายตะกอนในกรดซัลฟุริก TIBALDI (1984) รายงานว่าการนำกลับเกลือของโครเมียมจากน้ำเสียจากการฟอกโครมมาใช้ใหม่ กระทำโดยเปลี่ยนเกลือโครเมียมเป็นโครเมียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ 15-30 % ของโซเดียมคาร์บอเนต ที่พีเอช 6.9-7.2 ที่อุณหภูมิ 22-26 °c แล้วแยกตะกอนที่ตกตะกอนได้โดยการกรองเพื่อให้ได้ตะกอนที่มีน้ำ 20 % แล้วละลายตะกอนในกรดซัลฟุริกที่พีเอช 1.8-2.0 ที่อุณหภูมิ 70 °c DAIGLE and BENNETT (1986) รายงานว่าโครมถูกนำกลับจากน้ำเสียจากการฟอกหนังโดยเพิ่มพีเอชเป็น 8.7-9.0 ด้วย 30% โซเดียมไฮดรอกไซด์ และเติมโพลิเมอร์ จะได้โครเมียมไฮดรอกไซด์ น้ำใสจะมีโครเมียมน้อยกว่า 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนตะกอนจะผ่านเครื่องอัดกรองเพื่อดึงน้ำออก และเพิ่มความเข้มข้นตะกอนจาก 5% เป็น 30% แล้วนำตะกอนมาทำให้เป็นกรดและนำไปใช้ใหม่พบว่าในอัตราส่วนโครมเก่าและใหม่เป็นสัดส่วนกัน POPA(1975) พบว่าน้ำเสียจากการฟอกหนังเมื่อนำมาบำบัดโครเมียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10-25 % หรือโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิสูง และความดัน 1-3 บรรยากาศ จะได้ตะกอนโครเมียมไฮดรอกไซด์ตกมาต้องใช้เวลาหลายชั่วโมงซึ่งจะแยกตะกอนโดยการกรองจะได้โครเมียมกลับมา 97 % SIMONCINI (1977) ศึกษาการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียจากการฟอกโครมโดยตกตะกอนโครเมียมไฮดรอกไซด์ แล้วนำตะกอนมาละลายด้วยกรดซัลฟุริก พบว่าน้ำเสียที่มีโครเมียมออกไซด์(Cr_2O_3) เข้มข้น 8 กรัมต่อลิตร ต้องใช้สารเคมีต่างๆโดยตกตะกอนดังนี้ โซเดียม

ไฮดรอกไซด์ 6.5-12.5 กรัมต่อลิตร โซเดียมคาร์บอเนต 8.5-16.8 กรัมต่อลิตร และแมกนีเซียมออกไซด์ 3.1-6.1 กรัมต่อลิตร เพื่อให้ได้พีเอชเท่ากับ 9 และนำตะกอนที่ได้มาละลายด้วยกรดซัลฟุริก 96% 10.7 กรัมต่อลิตร ซึ่งค่าใช้จ่ายและสารที่ใช้คุ้มค่าและมีประสิทธิภาพดีสำหรับเทคนิคนี้

3) แมกนีเซียมออกไซด์(MgO) LANGERWERF (1978) ทดสอบการตกตะกอนโครเมียมจากน้ำเสียจากการฟอกโครมโดยใช้แมกนีเซียมออกไซด์ พบว่าได้ตะกอนโครเมียมไฮดรอกไซด์ซึ่งสามารถตกตะกอนเร็ว (250 mm/h) และได้ตะกอนแน่น (Cr 10% ต่อน้ำหนักเปียก) และสามารถแยกจากน้ำใสได้โดยการรินน้ำส่วนบน น้ำส่วนบนมีโครเมียมเหลือน้อยกว่า 2 มิลลิกรัมต่อลิตร และตะกอนสามารถใช้กระบวนการนำกลับไปใช้ใหม่ได้ง่าย LANGERWERF and DE WIJS (1977) ศึกษาการตกตะกอน Cr(III) จากน้ำเสียจากการฟอกหนังพบว่าแมกนีเซียมออกไซด์ให้ผลดีที่สุด เนื่องจากได้ตะกอนโครเมียมไฮดรอกไซด์ที่แน่น (10% Cr_2O_3 ของน้ำหนักเปียก) และตกตะกอนได้เร็ว (ประมาณ 250 mm/h)น้ำส่วนบนหลังตกตะกอนมีค่าพีเอชค่อนข้างสูง(8-9)และมีโครเมียม ต่ำกว่า 5 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีฟอสเฟตและฟอร์เมต(formates) การนำตะกอนโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ไม่มีปัญหากับการฟอกหนังและคุณภาพของหนัง BOAST (1988) ศึกษาโรงงานฟอกหนังแบบเว็ทบลู (wet blue) ในอาฟริกาใต้ ซึ่งแต่เดิมได้ทิ้งน้ำเสียจากการฟอกโครมที่เกินพอลงรวมในท่อน้ำรวมเพื่อไประบบบำบัดน้ำเสีย โดยได้ศึกษาการนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียจากการฟอกโครม (น้ำฟอกโครม น้ำล้างหลังฟอกโครม และน้ำเสียจากการปรับแต่งหนัง) โดยใช้แมกนีเซียมออกไซด์เป็นสารเคมีเพื่อตกตะกอนโครเมียม ส่วนน้ำส่วนบนหลังจากตกตะกอนมีปริมาณโครเมียมต่ำกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเป็นการลดปริมาณโครเมียมในน้ำเสียจากเดิมเฉลี่ย 508 มิลลิกรัมต่อลิตรเหลือเพียง 54 มิลลิกรัมต่อลิตรโครเมียมออกไซด์โดยเฉลี่ย หลังจากติดตั้งระบบเพื่อนำกลับจากโครเมียมแล้ว COSTAS (1985) ศึกษาการปรับปรุงค่าใช้จ่ายของโรงงานฟอกหนังและลดปัญหามลพิษสิ่งแวดล้อมลง โดยการนำสารประกอบโครเมียมกลับมาใช้ใหม่จากน้ำเสียจากการฟอกโครม โดยนำน้ำเสียจากการฟอกโครมที่มีโครเมียมออกไซด์ 4-10 กรัมต่อลิตร มาตกตะกอนด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมคาร์บอเนต ซีโอไลท์ และปูนขาวที่พีเอช 9.0 จะได้ตะกอนโครเมียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งนำมาละลายด้วยกรดซัลฟุลิก ได้เกลือโครเมียม แล้วนำสารละลายที่ได้นี้มา 0.6 % ของโครเมียมไฮดรอกไซด์ มาผสมสารละลายใหม่ 1.9 % ของโครเมียมไฮดรอกไซด์ พบว่าฟอกหนังได้หนังที่มีคุณภาพน่าพอใจ BLOCK (1989)ศึกษาการนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่จากน้ำเสียจากการฟอกโครมที่มีโมโนหรือโพลีฟังค์ชั่นคาร์บอกซิลิกแอซิด (mono-polyfunction carboxylic acids) ที่จับอยู่กับโครเมียม โดยตกตะกอนโครเมียมด้วยสารละลายแมกนีเซียมออกไซด์ หรือ แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์อุ่นที่ 50°c ที่พีเอช 8.2-9.0 (เหมาะสมที่ 8.3-8.7) และการตกตะกอนนี้ถ้าใช้สารช่วยตกตะกอนหรือสาร

ช่วยกรองพบว่ามีโครเมียมเหลือในน้ำใส 0.1-1 มิลลิกรัมต่อลิตร

4) สารเคมีอื่นๆ นอกจากสารเคมีทั้ง 3 ชนิด ซึ่งมีผู้ศึกษาวิจัยกันมากแล้วยังมีการศึกษาการตกตะกอนโดยสารเคมีอื่นๆ อีกคือ COMINO (1974) ศึกษาการตกตะกอนโครเมียมจากน้ำเสียจากการฟอกหนังโดยใช้ด่างแก่ปรับพีเอชของน้ำเสียเป็น 7-8 และอุ่นที่อุณหภูมิมากกว่า 35° c แล้วกรองตะกอนโดยใช้เครื่องกรองสูญญากาศ นำตะกอนที่กรองได้ไปปรับพีเอชด้วยกรดซัลฟุริกให้ได้พีเอชเท่ากับ 2 จะได้โครเมียมซัลเฟตที่สามารถนำกลับมาใช้อีก DOBRESCU(1978) ศึกษาการตกตะกอนโครเมียมออกไซด์ จากน้ำเสียจากการฟอกโครมโดยตกตะกอน Cr(III) ด้วยสารละลาย NH_4OH 22-25 % ที่พีเอช 7.2 แล้วกรองตะกอนทำให้แห้ง และกำจัดแคลเซียมซึ่งผลสุดท้ายได้โครเมียมออกไซด์ ที่มีความบริสุทธิ์ 92-98 % ปริมาณ 9-10 กิโลกรัมต่อน้ำเสีย 1 ลูกบาศก์เมตร DONATI (1978) ศึกษาการแยกโครเมียมและโปรตีนจากน้ำเสียจากการฟอกโครมโดยปรับพีเอชเป็น 10-14 ที่อุณหภูมิห้อง โดยตกตะกอนโครเมียม แล้วนำตะกอนมาทำให้เป็นกรด และกรองโปรตีนออก การที่ Cr(III)ถูกออกซิไดซ์เป็นCr(VI)ในภายหลังได้โปรตีนที่ถูกแยกออกสามารถนำกลับไปใช้เป็นอาหารสัตว์ได้ SVANCER (1973) ทดลองตกตะกอน Cr(III) จากน้ำเสียโดยใช้แอมโมเนีย (ก๊าซ) ตะกอนโครเมียมไฮดรอกไซด์จะแยกจากน้ำส่วน $(NH_4)_2SO_4$ ในสารละลายอาจใช้ในการล้างทำลายฤทธิ์ปูนหนังดอง ปริมาณก๊าซแอมโมเนีย ที่ใช้คือ 0.655 กิโลกรัม/กิโลกรัมโครเมียม การตกตะกอนด้วยแอมโมเนียเกิดขึ้นที่พีเอช 5.5-6 เมื่อกรองตะกอนโครเมียมไฮดรอกไซด์ ออกพบว่าน้ำใสมี $(NH_4)_2 SO_4$ 10 กรัมต่อลิตร ซึ่งสามารถใช้ในระบบบำบัดน้ำเสียโดยเพิ่มปริมาณไนโตรเจน

หลังจากการตกตะกอนโครเมียมด้วยสารละลายต่างแล้วขั้นตอนต่อไปในการนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ คือ การแยกตะกอนจากน้ำใสแล้วนำตะกอนไปละลายด้วยกรดเพื่อให้ได้โครเมียมละลายในสารละลายเมื่อเติมกรดลงในตะกอน โลหะหนักที่มีในตะกอนจะละลายในสารละลายกรด ซึ่งผลที่เกิดขึ้นนี้จะเหมือนกันเมื่อใช้กรดไฮโดรคลอลิก กรดไนตริก หรือ กรดซัลฟุลิกความสามารถในการละลายของโลหะต้องให้มีปริมาณกรดที่สมดุลกัน และขึ้นกับปัจจัยสำคัญ 3 ประการคือปริมาณของแข็ง เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาและพีเอช ปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงเป็นสมการได้ดังนี้

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

LO and CHEN (1990) ทดสอบการละลายโลหะชนิดต่างๆ(Cu Cd Ni Zn Pb และ Cr) โดยใช้การค่าพีเอชและเวลาต่างๆ กันพบว่าประสิทธิภาพการละลายของโลหะดีขึ้นที่พีเอช 1.5 หรือ 2 และเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นเป็น 3.0 หรือ 4.0 เปอร์เซนต์การละลายจะลดลงโดยศึกษาตัวอย่างกากตะกอนจากน้ำเสียบ้านเรือน (Min-Sheng plant) พบว่าสามารถละลายโครเมียมกลับได้สูงสุดประมาณ 69 % ส่วนกากตะกอนจากโรงบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม (Tu-Cheng plant) พบว่าสามารถละลายโครเมียม ได้สูงสุดมากกว่า 97 % ส่วนกากตะกอนที่สัง

เคราะห์ขั้นสารละลายโครเมียมกลับได้ประมาณ 40-60 %ซึ่งรายละเอียดแสดงในตารางที่ 2.3 MACCHI (1991) ศึกษาการนำ Cr(III) จากกากตะกอนจากโรงงานฟอกหนังกลับมาใช้ใหม่ โดยการศึกษาแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ การสกัด Cr(III) ด้วยกรดซัลฟุริกที่พีเอช 1 การออกซิเดชั่น Cr(III) เป็น Cr(VI) ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แล้วแยก Cr(VI)จากไอออนบวกอื่นๆ และการรีดักชั่น Cr(III) สรุปผลการทดลองได้ดังนี้คือ

1. การสกัดโครเมียมด้วยกรดชนิดต่างๆ (ไฮโดรคลอริก ไนตริก และซัลฟุริก) ที่นอร์มอลิตีเดียวกัน และที่อุณหภูมิห้อง พบว่าไม่มีความแตกต่างกัน จึงเลือกใช้กรดซัลฟุริกเป็นตัวสกัด เพราะว่ามีราคาถูกที่สุด และละลายแคลเซียมออกมาในสารละลายได้น้อย

2. การสกัดโครเมียมด้วยกรดซัลฟุริกโดยกวนตะกอนหนัก 1 กิโลกรัม ในน้ำ 1 ลิตร 1 คืน เติมกรดซัลฟุริกจนได้สารละลายพีเอช 1 จะสามารถสกัด Cr(III)ออกมาประมาณ 90 % โดยปริมาณกรดที่ใช้ประมาณ 1.6 เท่าของสตอยชิโอเมตริก (stoichiometric) ของค่าความเป็นด่างของกากตะกอน การใช้กรดเพิ่มขึ้นไม่ทำให้ค่าโครเมียมที่ได้เพิ่มขึ้น และทำให้ค่าใช้จ่ายสูงขึ้นด้วย รายละเอียดแสดงในตารางที่ 2.4

2.5 โรงทดลองการนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่

RAJAMANI (1992) ศึกษาการทำโรงทดลองเพื่อนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ในโรงงานฟอกหนังในการนเพอร์ โดยใช้เวลาในการทดลองทั้งสิ้น 3 เดือน ใช้น้ำทิ้งจากการฟอกหนัง 41 ครั้ง แต่ละครั้งฟอกหนัง 1,000 กิโลกรัม ซึ่งน้ำเสียถูกนำมาทดสอบ และนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ โดยใช้โครเมียมซัลเฟตใหม่ 70 % ผสมกับโครเมียมที่นำกลับมาได้อีก 30 %

ขั้นตอนการศึกษา ดังนี้คือ

- น้ำเสียที่มีโครเมียมทั้งหมดรวมทั้งน้ำล้างโครมจะถูกนำมากรองผ่านตะแกรงหยาบแล้วเก็บในระบบบำบัด
- คำนวณปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ที่ใช้แล้วเติมลงในน้ำเสีย และกวนจนกระทั่งพีเอชถึง 8 และคงที่ จึงหยุดกวน
- ทิ้งให้ตกตะกอน 1 ชั่วโมง จะได้ตะกอนแน่น (6-8 %โดยปริมาตร)
- เทน้ำใสทิ้ง
- เติมกรดซัลฟุริก เพื่อละลายโครเมียมให้อยู่ในรูป โครเมียมซัลเฟต ซึ่งสามารถนำกลับไปใช้ในกระบวนการฟอกโครมได้ใหม่

จากการศึกษา พบว่าในการควบคุมและบำรุงรักษาแบบจำลองนี้ทำได้ดีตั้งแต่เริ่มเดินระบบปริมาณโครเมียมที่มีอยู่ในน้ำเสียอยู่ในช่วง 3,000-5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นกับกระบวนการผลิตแต่ละครั้ง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องวิเคราะห์ปริมาณโครเมียมในน้ำ

ตารางที่ 2.3 การกำจัดโลหะหนักจากกากตะกอนด้วยกระบวนการทำให้เป็นกรด (เวลา 4 ชั่วโมง) LO and CHEN (1990)

		Heavy metal removal (%)					
Sludge	pH	Cr	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Min -Sheng plant (Municipal)	1.5	69.2	94.7	9.9	70.4	65.7	99.7
	2.0	51.4	86.0	9.5	59.3	54.5	93.5
	3.0	35.3	61.1	9.4	38.9	52.5	40.0
	4.0	28.9	61.1	9.4	28.3	37.8	19.4
Tu - Cheng plant (Industrial)	1.5	97.3	96.9	9.5	98.9	65.0	50.1
	2.0	87.9	94.8	8.9	92.0	35.8	17.1
	3.0	8.8	93.4	8.7	66.0	32.3	0.9
Synthetic sludge 1	1.5	58.3	95.0	98.7	85.0	69.4	75.3
Synthetic sludge 2	1.5	41.6	93.7	99.6	80.2	72.3	85.7

เสียเพื่อใช้ประมาณปริมาณสารเคมีและกรดซัลฟุริกที่ต้องใช้ในกระบวนการนำกลับนี้ ส่วนคุณภาพของหนังที่ฟอกโดยใช้กระบวนการนี้ เมื่อเปรียบเทียบกับหนังที่ฟอกโดยใช้โครเมียมใหม่ 100 % พบว่ามีคุณภาพเหมือนกันแทบทุกประการ

ตารางที่ 2.4 ปริมาณโครเมียมที่สกัดได้จากกากตะกอนของโรงงานฟอกหนัง 3 แห่ง MACCHI(1991)

	โรงงานฟอกหนัง		
	1	2	3
ปริมาณโครเมียมในการตกตะกอน (W/W)ของน้ำหนักแห้ง	0.4	4.2	4.6
% ความชื้นในกากตะกอน	82	79	76
ค่าความเป็นด่างทั้งหมด(มิลลิอิควิวาเลนซ์ต่อกรัม)	100	6.6	2.2
ความเข้มข้นของโครเมียมที่สกัดได้จากตะกอนด้วยกรดซัลฟุริก (มิลลิกรัมต่อลิตร)	109	1,160	1,160

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย