

ทบทวนเอกสาร

2.1 ตะกั่ว

2.2.1 สมบัติทั่วไปของตะกั่ว

ตะกั่วเป็นธาตุทรานซิชัน (TRANSITION ELEMENTS) ในตารางธาตุ (PERIODIC TABLE) พบกระจายอยู่ทั่วไปตามธรรมชาติ ส่วนมากอยู่ในสินแร่กาลีน่า (GALENA,  $PbS$ ) เซอรัสไซต์ (CERUSSITE,  $PbCO_3$ ) และแองกลีไซต์ (ANGLESITE,  $PbSO_4$ ) โดยพบอยู่ในหินอัคนีบางชนิด ในลักษณะของสารประกอบซิลไฟด์ ตะกั่วจัดเป็นโลหะหนัก มีความถ่วงจำเพาะ 11.34 จุดหลอมเหลว 324.7 °C และจุดเดือด 1351 °C ตะกั่วเมื่อบริสุทธิ์จะมีลักษณะด้าน และมีสีเทาแก่ รอยตัดและผิวบนจะเป็นสีเทาฟ้า เป็นโลหะที่มีความทนทานต่อการกัดกร่อน มีความหล่อลื่นในตัวเอง เป็นโลหะอ่อนที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ สามารถตัด ริด หรือ ตีได้ง่าย ขยายตัวมากเมื่อได้รับความร้อน ผสมกับโลหะต่าง ๆ ได้หลายชนิด สารประกอบตะกั่ว ส่วนมากไม่ละลายน้ำ โดยทั่วไปจะมีสีขาวหรือไม่มีสี แต่ออกไซด์ของตะกั่ว จะมีสีเหลืองหรือสีส้ม ไดออกไซด์จะมีสีเทาหรือสีดำ ตะกั่วอาจอยู่ในรูปสารประกอบอินทรีย์ได้ ซึ่งสารประกอบตะกั่วอินทรีย์บางอย่าง สามารถละลายน้ำได้ (Rochow และ Abel, 1973)

2.1.2 ตะกั่วในน้ำเสีย

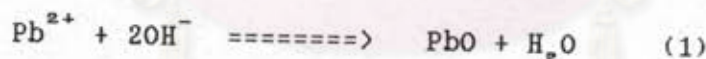
ตะกั่วเป็นสารมลภาวะที่ไม่สลายตัวเองตามธรรมชาติ และเข้าสู่ระบบบำบัดน้ำเสีย โดยการชะล้างตะกั่วที่ตกค้างจากการใช้งาน หรือจากกิจกรรมอุตสาหกรรมที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากตะกั่วมีสมบัติเหมาะในการใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง เช่น ในกิจกรรมแบตเตอรี่ ใช้ผสมน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อให้เครื่องยนต์เดินเรียบ ทำสี คุมสายเคเบิล การบัดกรี ทำตัวพิมพ์ ท่อน้ำ ลูกปืน แผ่นตะกั่ว ใช้เป็นองค์ประกอบในการ

ผลิตแก้ว พลาสติก เซรามิก แผ่นเหล็กอาบสังกะสี และโลหะผสมนาซนิต ปริมาณตะกั่วในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมบางประเภท ได้แสดงไว้ใน ตารางที่ 2.1

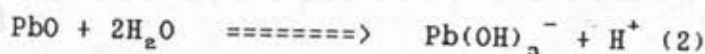
การละลายของตะกั่วในน้ำเสีย มีความสำคัญต่อการบำบัดน้ำเสีย แต่ความรู้ทางเคมีของตะกั่วในน้ำเสียมีการศึกษากันน้อย ส่วนใหญ่อ้างอิงจากการศึกษาเคมี ของตะกั่วในน้ำธรรมชาติ หรือน้ำกลั่นบริสุทธิ์ ความสัมพันธ์ของการละลายของตะกั่วในน้ำที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ที่ละลายอยู่ในน้ำในความเข้มข้นต่าง ๆ กับพีเอช แสดงในรูป 2.1 ก-ค จากการศึกษาของ Nayer และ Dague (1975) พบว่า พารามิเตอร์ ที่มีผลต่อการละลายของตะกั่วในน้ำ คือความเป็นด่าง ความกระด้าง และพีเอช ซึ่งพารามิเตอร์ แต่ละตัวมีความสัมพันธ์ซึ่งกันและกัน กล่าวคือ อัตราส่วนของความเป็นด่าง ซึ่งอยู่ในรูป คาร์บอเนต - ไบคาร์บอเนต - ไฮดรอกไซด์ มีความสัมพันธ์ กับค่าพีเอช ความกระด้าง ก็มีความสัมพันธ์กับความเป็นด่าง และพีเอช เช่นเดียวกัน

#### ผลของพีเอช

การละลายของตะกั่วในสารละลายขึ้นอยู่กับ พีเอช ที่พีเอชน้อยกว่า 8 ตะกั่วอยู่ในรูปสารละลาย พีเอช 8-11 ตะกั่วจะตกตะกอนเป็นตะกั่วออกไซด์ ดังสมการ



เนื่องจากคุณสมบัติตามธรรมชาติของตะกั่วออกไซด์ จะละลายในสารละลาย ที่มีพีเอชมากกว่า 11 ดังสมการ



#### ผลของความกระด้าง

การละลายของตะกั่ว ถูกกำหนดโดยผลของความกระด้าง ในการกำจัดความ

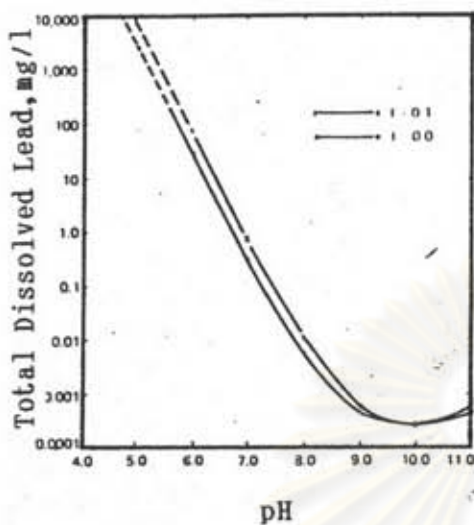
ตาราง 2.1 ปริมาณตะกั่วในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมบางประเภท (Patterson, 1985)

ประเภทโรงงาน	ตะกั่ว (มิลลิกรัมต่อลิตร)
* การผลิตแบตเตอรี่ ตะกั่วอยู่ในสถานะ อนุภาคแขวนลอย	5-48
สารละลาย	0.5-25
** การผลิตแบตเตอรี่ ตะกั่วอยู่ในสถานะ อนุภาคแขวนลอย	0.4-66.5
สารละลาย	2.6-5.1
*** การผลิตแบตเตอรี่ ตะกั่วอยู่ในสถานะ อนุภาคแขวนลอย	40.3-319.4
สารละลาย	11.7
การชุบโลหะ	2-140
การผลิตหลอดโทรทัศน์	380-400
การผลิตตัวพิมพ์	1.65
การผลิตแก้ว	0.43-100
การเคลือบเครื่องลายคราม	2.9
การทำเหมืองแร่	0.018-0.098
การผลิตวัตถุระเบิด	6.5
การกลั่นน้ำมัน	
ตะกั่วอินทรีย์	126.7-144.8
ตะกั่วอนินทรีย์	66.1-84.9
การกลั่นน้ำมัน	45
การผลิตสี	1.1-10.0
การผลิตเหล็กกล้า	0.47-1.39
การหล่อโลหะ	29-170
การผลิตวงแหวนลูกสูบ	94.6

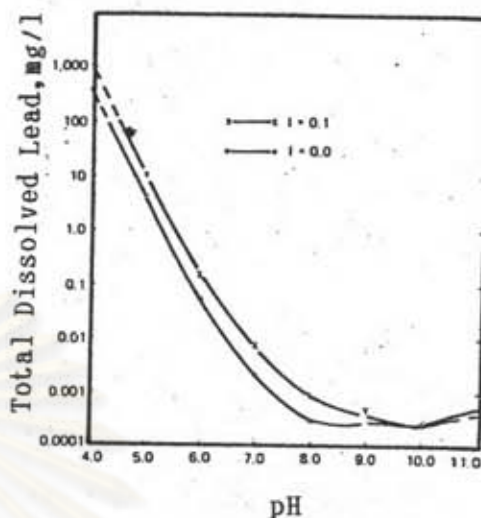
\* IIT Research Institute c 8213-2(1972)

\*\* 29<sup>th</sup> Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN (May 1974)

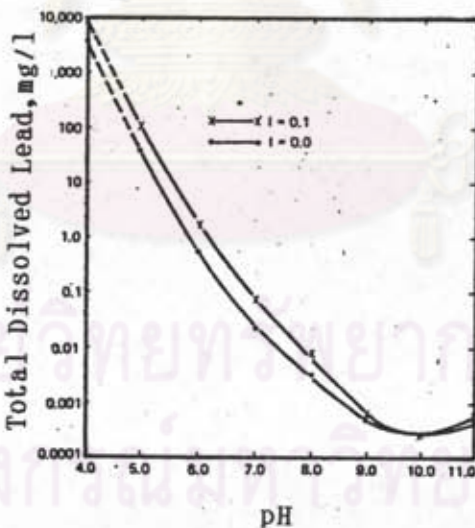
\*\*\* Proceedings of the 4<sup>th</sup> Conference on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry .USEPA 600/9-82-022 (December 1982)



ก



ข



ค

รูปที่ 2.1 ก-ค แสดงสมดุลการละลายของตะกั่วที่อุณหภูมิ 25 C ความดันบรรยากาศ 1 Atm ความแรงไอออน 0.00 และ 0.10 โมลลิ

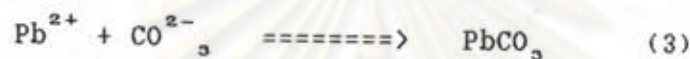
- ก.  $CO_2 = 10^{-3}$  M
- ข.  $CO_2 = 10^{-2}$  M
- ค.  $CO_2 = 10^{-4.87}$  M

(Hem และ Duran, 1973)

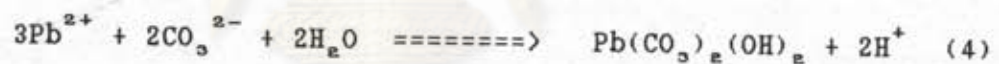
กระด้างด้วยปูนขาวที่ pH 10.5 ที่ pH นี้ ตะกั่วจะตกตะกอนในรูป ตะกั่วออกไซด์ อีออนลบ จากความกระด้างที่เกิดจากแคลเซียม และแมกนีเซียมมีผลเล็กน้อยต่อการละลายของตะกั่ว

ผลของความเป็นด่าง

ในน้ำที่มีตะกั่วและคาร์บอนไดออกไซด์ ค่าการละลายของตะกั่วขึ้นอยู่กับ pH และความเข้มข้นของคาร์บอเนตไอออน ที่ pH น้อยกว่า 5 ตะกั่วจะอยู่ในรูปสารละลาย ที่ pH 5-8.5 ตะกั่วจะตกตะกอนในรูปตะกั่วคาร์บอเนต ดังสมการ



ที่ pH 8.5-12.5 ตะกั่วจะตกตะกอนในรูปตะกั่วออกไซด์ดังสมการที่ 1 หรืออาจ จะตกตะกอนในรูป basic lead carbonate ดังสมการ



ที่ pH > 12.5 ตะกั่วจะอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนของ ตะกั่วออกไซด์ ตามสมการที่ 2

### 2.1.3 วิธีกำจัดตะกั่วในน้ำเสีย

การกำจัดตะกั่ว ที่อยู่ในรูปสารละลายเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมี ในการ เปลี่ยนการละลายของตะกั่วให้เป็น สารประกอบที่ไม่ละลายน้ำ โดยการเติมสารเคมี เช่น ปูนขาว หรือโซดาไฟ เพื่อให้เกิดการตกตะกอน ในรูปตะกั่วไฮดรอกไซด์  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$  โซดาแอช เพื่อให้เกิดการตกตะกอนในรูปตะกั่วคาร์บอเนต  $[\text{PbCO}_3]$  และ ฟอสเฟตเพื่อให้เกิดการตกตะกอนในรูปตะกั่วฟอสเฟต  $[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2]$  นอกจากนี้ยังมีการใช้สารส้ม เพอร์รัส และเพอร์คัลซิเฟต เป็นสารตกตะกอน (COAGULANT) ในการกำจัดตะกั่วอีกด้วย

## การทำให้ตกตะกอน (PRECIPITATION)

ในกระบวนการทำให้ตกตะกอน โดยทั่วไปตะกั่วจะตกตะกอนในรูปตะกั่วคาร์บอเนต ( $PbCO_3$ ) และตะกั่วไฮดรอกไซด์ ( $Pb(OH)_2$ ) การเกิดตะกอนของตะกั่วขึ้นอยู่กับปริมาณของคาร์บอเนต ที่มีอยู่หรือที่เติมลงไป ในน้ำเสียและพีเอช น้ำเสียที่มีสภาพเป็นกรด โดยทั่วไป จะมีคาร์บอเนตในปริมาณต่ำ และจะเกิดการตกตะกอนในรูปตะกั่วไฮดรอกไซด์ ถ้าไม่มีการเติมคาร์บอเนตลงไป ตะกั่วคาร์บอเนตจะตกตะกอนได้มากกว่าตะกั่วไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีผลต่อกระบวนการที่ตามมาคือ จะต้องมีการตกตะกอน (SEDIMENTATION TANK) และ การเอาน้ำออกจากตะกอน (SLUDGE DEWATERING) ที่ pH ในช่วงกลาง ตะกั่วคาร์บอเนต จะอยู่ในรูปที่ไม่ละลายมากกว่า ตะกั่วไฮดรอกไซด์ ปริมาณคาร์บอเนตที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดการตกตะกอนของตะกั่วคาร์บอเนต คือ  $200 \text{ mg/l as } CaCO_3$  ปริมาณคาร์บอเนตที่มากกว่านี้ หรือ  $pH > 9$  จะทำให้ประสิทธิภาพในการตกตะกอนลดลง อย่างไรก็ตาม pH ที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของตะกั่วคาร์บอเนต คือ  $pH 7.5-9.0$  ค่า pH ที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของตะกั่วไฮดรอกไซด์ จากการคำนวณค่าการละลายทางทฤษฎีและข้อมูลจากการบำบัดชี้ให้เห็นว่า ในการที่จะทำให้เกิดการตกตะกอนของตะกั่วไฮดรอกไซด์ ที่มีประสิทธิภาพที่สุด จะเกิดขึ้นที่  $pH 10$  ช่วง  $pH$  ที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดการตกตะกอนของตะกั่วไฮดรอกไซด์อยู่ในช่วงที่แคบอย่างเห็นได้ชัด และประสิทธิภาพในการเกิดตะกอนไฮดรอกไซด์จะลดลงอย่างรวดเร็วที่  $pH$  มากกว่า 10 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการกำจัดตะกั่ว โดยการทำให้ตกตะกอนคือค่าการละลายของตะกั่ว (LEAD SOLUBILITY) และความสามารถในการตกตะกอนของตะกั่ว (Patterson, 1985)

Eckenfelder (1989) ได้กล่าวถึงการจัดตะกั่ว โดยการทำให้ตกตะกอนว่า ตะกั่วจะตกตะกอนอย่างมีประสิทธิภาพในรูปตะกั่วคาร์บอเนต สารเคมีที่ใช้ คือ โซดาแอส ซึ่ง จะพบความเข้มข้นของตะกั่วที่ละลายอยู่ในน้ำทิ้งเพียง  $0.01-0.03 \text{ mg/l}$  ที่  $pH 9.0-9.5$  นอกจากนี้ก็ยังมี การตกตะกอน โดยการใช้น้ำที่  $pH 11.5$  ซึ่งจะมีความเข้มข้นของตะกั่ว เหลืออยู่  $0.019-0.2 \text{ mg/l}$  และการตกตะกอนในรูปตะกั่วซิลไฟด์โดยการใช้น้ำที่  $pH 7.5-8.5$

Patterson, Allen และ Scala (1977) ได้ศึกษาถึงการกำจัดตะกั่วจากน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมโดยเปรียบเทียบในการตกตะกอนระหว่างตะกั่วในรูปไฮดรอกไซด์ โดยการใช้โซดาไฟ และตะกั่วในรูปคาร์บอเนตโดยการใช้โซดาแอชพบว่า การตกตะกอนตะกั่วในรูปคาร์บอเนตจะให้ตะกอนที่มีความแน่นมากกว่า ซึ่งทำให้มีความสามารถในการกรองได้ดีกว่าตะกั่วไฮดรอกไซด์

ตารางที่ 2.2 สรุปวิธีการในการกำจัดตะกั่ว และประสิทธิภาพในการบำบัด ถึงแม้ว่าการกำจัดตะกั่วจะนิยมใช้วิธีการทำให้ตกตะกอนมากกว่าวิธีอื่น ๆ ก็ตาม แต่จะพบว่าในวิธีการทำให้ตกตะกอนจะต้องมีกระบวนการอื่น ๆ ตามมาเพื่อที่จะแยกส่วนน้ำใสและตะกอนออกจากกัน นอกจากนี้ยังต้องมีการจัดการกับตะกอน (SLUDGE) ที่เกิดขึ้น เช่นการทำให้ตะกอนเข้มข้นขึ้น (SLUDGE THICKENING) การนำเอาน้ำออกจากตะกอน (SLUDGE DEWATERING) และการนำเอากากตะกอนที่ได้ไปกำจัด ซึ่งในส่วนนี้ก่อให้เกิดปัญหา และค่าใช้จ่ายที่สูงขึ้นแก่ระบบบำบัดเป็นอย่างมาก จาก รายงานของ Scholler, Van Dijk และ Wilms (1987) ได้กล่าวถึงการกำจัดโลหะหนัก โดยการตกผลึกในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด ซึ่งเป็นเทคโนโลยีสมัยใหม่ ที่พัฒนามาจากการกำจัดความกระด้างในการผลิตน้ำประปา และการกำจัดฟอสเฟต ซึ่งเป็นวิธีที่มีการทำงานร่วมกันระหว่างการตกผลึกกับวิธีฟลูอิดไดเซชัน ข้อดีของวิธีนี้ คือ ไม่มีตะกอนเกิดขึ้น แต่เกิดเป็นผลึกบอนุภาคเม็ดของแข็ง ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์ได้อีก

## 2.2 การกำจัดโลหะหนักโดยการตกผลึกในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด

(Scholler, Van Dijk และ Wilms, 1987)

### 2.2.1 ลักษณะทั่วไปของระบบ

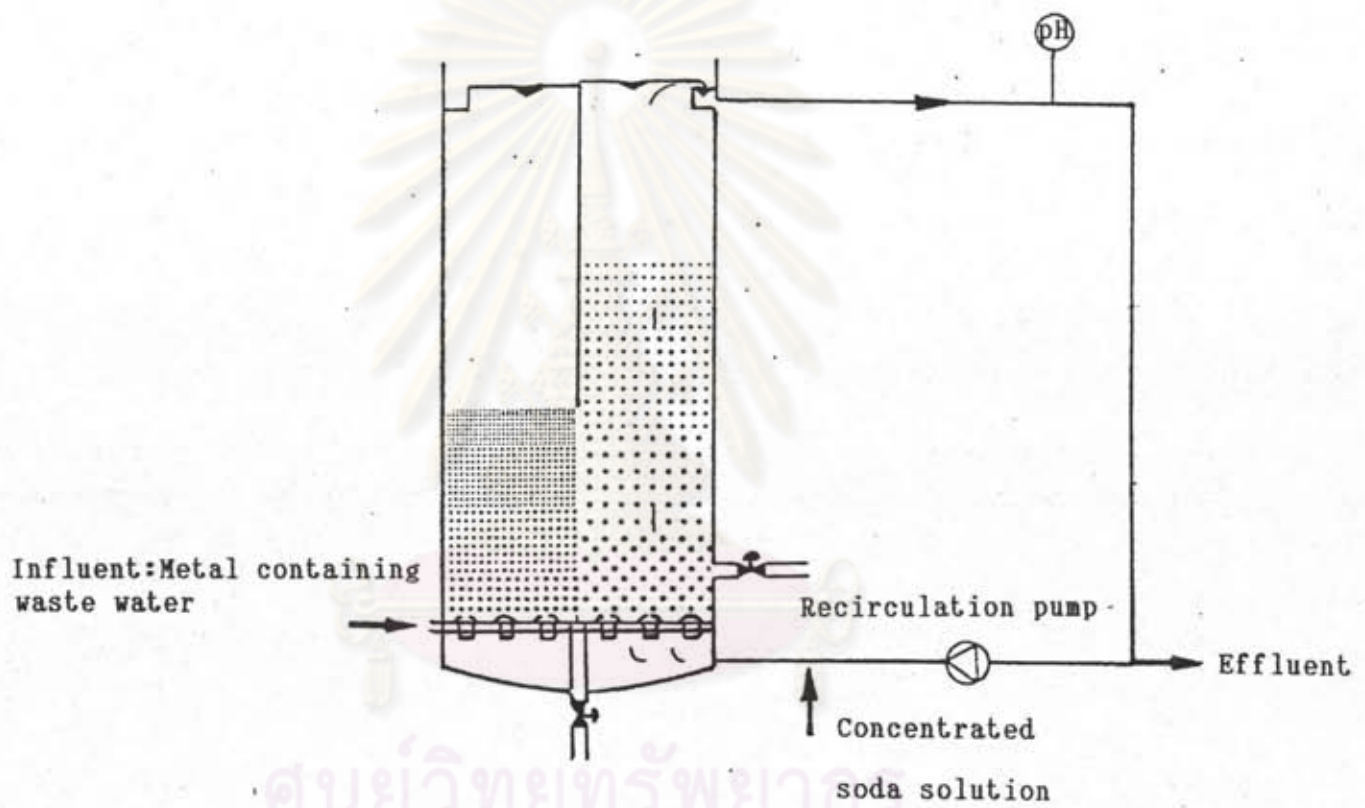
แสดงในรูปที่ 2.2 ถึงปฏิกรณ์เป็นรูปทรงกระบอกภายในบรรจุอนุภาคซีดง่า (SEEDING MATERIAL) ที่เหมาะสม เช่น ทราฮกรองความเร็วในการไหลของของเหลวในถึงปฏิกรณ์มีค่าสูง เพื่อที่จะให้เม็ดอนุภาคอยู่ในสภาวะเสมือนของไหลที่เหมาะสม และเพื่อป้องกันมิให้อนุภาคเหล่านั้นลิดกัน

ตารางที่ 2.2 สรุปรายงานการกำจัดตะกั่วและประสิทธิภาพการกำจัด  
(Patterson, 1985)

Treatment Process	Treatment pH	Lead concentration (mg/l)		Removal %
		Initial	Final	
Ion exchange	5.0-5.2	0.1	0.01	90
Ion exchange*	-	0.055	0.0015	97.3
	-	126.7-144.8	0.020-0.053	99.9-
Lime-sedimentation	8.3	11.7	0.27	97.7
	7.1	0.91	0.19	79.1
	8.2	1.2	0.15	87.5
	-	30	1	96-
	-	6.5	0.1	98.5
	-	0.31	0.1	97-
Lime-5-hr sedimentation	7.7	98	39	40
Lime-30-hr sedimentation	6.8	-	0.48	-
Caustic-1-hr sedimentation	5.5	-	1.6	
Caustic-24-hr sedimentation	7.0	-	0.04	
Ammonium hydroxide	7.8	-	23.9	
Lime-ferric sulfate+	10.0	5.0	0.25	95
Sedimentation+			0.029	99.4
filtration*				
Lime-Sedimentation+	11.5	5.0	0.20	96.
filtration			0.019	99.6
	9.5	0.9-4.6	0.11-0.21	-
	9.5	0.9-4.6	0.10-0.17	-
Caustic-Soda ash*	9.0-9.5	5.0	0.01-0.03	99-
Sodium carbonate+	6.4-8.7	10.2-70.0	0.2-3.6	82-99-
filtration*				
Sodium carbonate+	7.2-7.5	3.0-5.0	0.2-0.6	83-93
filtration*				
Ferric sulfate+	6.0	5.0	0.25	95
sedimentation+				
filtration*	6.0	5.0	0.03	99.4
Ferrous sulfate+	10.4-10.8	45	1.7	96.2
sedimentation				

\* Pilot-plant results





ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.2 FLUIDIZED BED REACTOR

สารละลายที่มีสารประกอบของ CT ( $CT =$  ปริมาณคาร์บอนเนตทั้งหมดซึ่งเป็นผลรวมของความเข้มข้นของ  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$  และ  $CO_3^{2-}$ ) เช่น โซดาแอชจะถูกฉีดเข้าสู่ระบบในปริมาณที่จะให้ได้ pH และ CT ตามที่กำหนดไว้ โลหะหนักที่อยู่ในน้ำเสียจะถูกฉีดเข้าทางด้านล่างของถังปฏิกรณ์สภาวะของกระบวนการ คือ ความเข้มข้นของโลหะ ปริมาณคาร์บอนเนตทั้งหมด และ pH ในถังปฏิกรณ์จะต้องเหมาะสม เพื่อที่จะให้เกิดการอิ่มตัวของ (SUPERSATURATION) ของโลหะคาร์บอนเนต กลุ่มอนุภาคเสมือนของไหลจะให้พื้นที่ผิวในการตกผลึกมากและเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วในการที่โลหะจะตกผลึก เป็นโลหะคาร์บอนเนตบนเม็ดอนุภาคเหล่านั้น ระบบนี้ควบคุมโดยค่า pH และมีความเสถียรมาก เนื่องจากคุณสมบัติการเป็นบัฟเฟอร์ของคาร์บอนเนต และผลจากระบบการหมุนเวียนกลับ ดังนั้นการดำเนินการของระบบนี้จึงง่ายและราคาในการดำเนินงานต่ำ

ผลึกที่เติบโตขึ้นบนผิวอนุภาคจะต้องกำจัดออกไปเป็นระยะ และจะต้องมีการเติมอนุภาคชักนำเข้าไปทดแทน ผลึกโลหะคาร์บอนเนตที่ได้มีความบริสุทธิ์ และสามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์ได้อีก โดยการนำผลึกไปละลายในกรดแก่ ทำให้คาร์บอนเนตไปอยู่ในรูปคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปจากระบบ และจะได้สารละลายของโลหะที่เข้มข้นและบริสุทธิ์ โดยสามารถนำอนุภาคชักนำ เช่น ทราช กลับมาใช้ในถังปฏิกรณ์ได้อีก สารละลายของโลหะที่เข้มข้นและบริสุทธิ์ สามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการทางอุตสาหกรรมได้อีก

## 2.2.2 ทฤษฎี

### 2.2.2.1 ปฏิกริยาทางเคมี

ในหลักการการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียโดยการตกผลึกในถังปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบด โลหะจะตกผลึกในรูปโลหะคาร์บอนเนต หรือ BASIC METAL CARBONATE หรืออาจอยู่ในรูปโลหะซิลไฟด์ โลหะฟอสเฟต โลหะซิลเฟต โลหะคลอไรด์ โลหะฟลูออไรด์ ฯลฯ ผลึกเกลือของโลหะสามารถสร้างขึ้นมาได้ในถังปฏิกรณ์ โดยที่เกลือของโลหะจะต้องอยู่ในรูปผลึกที่เสถียร และมีค่าการละลายต่ำ ค่าการละลายของเกลือของโลหะแสดงในตารางที่ 2.3

จากการพิจารณาทางด้านเศรษฐกิจ และสิ่งแวดล้อม พบว่า การตกผลึกในรูปโลหะคาร์บอเนต เป็นสิ่งที่น่าสนใจ เพราะ

- 1) โซดาแอส เป็นสารที่มีราคาไม่แพงมากนัก
- 2) คาร์บอเนต เป็นสารประกอบที่มีคุณสมบัติความเป็นบัฟเฟอร์ ซึ่งมีผลต่อคุณภาพของน้ำทิ้ง
- 3) คุณภาพของน้ำทิ้งได้ตามที่กำหนด
- 4) การนำเอาโลหะกลับมาใช้ใหม่ ง่ายและถูกโดยการนำผลึกไปละลายในกรดแก่

ในทางปฏิบัติจะต้องทำให้สภาวะของปฏิกิริยามีค่ามากกว่าค่าผลคูณแห่งการละลาย (SOLUBILITY PRODUCT =  $K_{sp}$ ) ของโลหะคาร์บอเนต สภาวะของปฏิกิริยาเบื้องต้น คือ pH ความเข้มข้นของโลหะและคาร์บอเนตทั้งหมด โลหะแต่ละชนิดจะมีช่วง pH ที่เหมาะสมของตัวเอง

#### 2.2.2.2 ความเข้มข้นของคาร์บอเนตทั้งหมด (CT)

ความเข้มข้นของคาร์บอเนตทั้งหมด ในน้ำทิ้งของถังปฏิกรณ์ ( $[CT]_{\Sigma}$ ) เป็นปัจจัยที่สำคัญของระบบ โดยที่ CT จะต้องมีปริมาณมากกว่าปริมาณของโลหะ (Me) กล่าวคือ  $CT/Me > 1$  (mol/mol) ในถังปฏิกรณ์ 1 โมลของ CT จะตกผลึกกับ 1 โมลของโลหะ การหาปริมาณของ CT ในน้ำทิ้งโดยใช้อัตราการไหลของน้ำทิ้งจะต้องเท่ากับอัตราการไหลของน้ำเสีย ได้ผลดังสมการ

$$[CT]_{\Sigma} = (CT/Me - 1) * [Me]_{\Sigma}$$

โดยที่  $[Me]_{\Sigma}$  = ความเข้มข้นของโลหะในน้ำเสีย

เพื่อที่จะให้มีแรงขับอย่างเพียงพอ ในการที่จะให้อิออนมารวมกัน สำหรับการเกิดผลึกของโลหะคาร์บอเนต  $[CT]_{\Sigma}$  จะต้องสูงเพียงพอ (5-50 m mol/L, ขึ้นกับชนิดของโลหะและ pH) หมายความว่าอัตราส่วนระหว่าง CT : Me และความต้องการสารเคมี ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของโลหะในน้ำเสีย ถ้าน้ำเสียนี้อิออนความเข้มข้นมาก CT : Me

ประมาณ 1-2 (เช่น  $10 \text{ m mol/L}$  หรือมากกว่า) แต่ถ้าน้ำเสียเจือจาง (เช่น  $1 \text{ m mol/L}$ ) อัตราส่วนจะค่อนข้างสูงประมาณ 5-10

### 2.2.2.3 อัตราส่วนในการหมุนเวียนกลับ (RECIRCULATION RATIO)

ปัจจัยสำคัญในระบบการหมุนเวียนกลับ คือ อัตราส่วนการหมุนเวียนกลับ :  $R = Q_r / Q_w$

$$\begin{aligned} Q_r &= \text{อัตราการไหลของการหมุนเวียนกลับ,} \\ Q_w &= \text{อัตราการไหลของน้ำเสีย} \end{aligned}$$

ในกรณีที่น้ำเสียมีความเข้มข้นมากจะต้องมีการหมุนเวียนกลับ เพื่อที่จะเจือจางน้ำเสียให้มีความเข้มข้นปานกลางในจุดที่มีการผสมที่ส่วนล่างของถังปฏิกรณ์ เพราะฉะนั้นความเข้มข้นของน้ำทิ้งจะค่อนข้างต่ำ และอัตราส่วนในการกำจัดจะค่อนข้างสูง เนื่องจากผลจากการเจือจางและการกำจัดในถังปฏิกรณ์

R มีผลต่อ ความต้องการคุณภาพของน้ำทิ้ง และความเข้มข้นของน้ำเสีย แสดงในตารางที่ 3.4 คุณภาพของน้ำทิ้งถูกกำหนดโดยค่าผลคูณแห่งการละลาย และขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ ความเข้มข้นของคาร์บอนทั้งหมด และค่า pH เนื่องจากการหมุนเวียนกลับในถังปฏิกรณ์มีความยืดหยุ่นสูงมาก สามารถกำจัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้น และมีอัตราการไหลที่เปลี่ยนแปลง น้ำเสียที่มีความเข้มข้น 10-100,000 ppm สามารถกำจัดได้ โดยการเปลี่ยนแปลงค่าการหมุนเวียนกลับ

### 2.2.3 ฟลูอิดไอเซชัน (FLUIDIZATION)

สมศักดิ์ คำรงค์เลิศ (2528) ให้นิยามของ ฟลูอิดไอเซชันว่าเป็น กระบวนการหรือวิธีการที่ของแข็งซึ่งมีรูปร่างลักษณะเป็นเม็ดหรือชิ้น สัมผัสกับของไหลแล้วเม็ดของแข็งเหล่านี้จะมีคุณสมบัติคล้ายของไหล ทั้งนี้เนื่องจากเม็ดหรือชิ้นของแข็งดังกล่าว แรกที่

ตารางที่ 2.3 Solubility products

(pKs = negative logarithm of the solubility product)

Compound	pks	compound	pks
CaCO <sub>3</sub>	8.3	CrPO <sub>4</sub>	17.0
NiCO <sub>3</sub>	8.2	SnS	18.3
BaCO <sub>3</sub>	8.3	FeS	21.2
SrCO <sub>3</sub>	9.0	ZnS	24.7
ZnCO <sub>3</sub>	9.1	SnS	25.9
CuCO <sub>3</sub>	9.9	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	26.0
MnCO <sub>3</sub>	9.3	NiS	26.6
CoCO <sub>3</sub>	10.0	CdS	27.0
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11.1	PbS	27.5
FeCO <sub>3</sub>	10.5	Ag <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	28.4
PbCO <sub>3</sub>	13.5	CuS	36.1
CdCO <sub>3</sub>	13.7	Ag <sub>2</sub> S	50.1
HgCO <sub>3</sub>	16.0	HgS	53.3

ตารางที่ 2.4 Numerical examples of the selection of the recirculation ratio ( R )

	Case	1	2
- metal concentration waste water	: [Me] <sub>w</sub> (ppm)	5,000	5,000
- metal effluent concentration	: [Me] <sub>e</sub> (ppm)	1	5
- metal concentration bottom reactor	: [Me] <sub>br</sub> (ppm)	100	250
- recirculation ratio	: R (dim.less)	50	20
- removal ratio	: X (%)	99.98	99.90

เคียวถูกวางไว้บนตะแกรงในหอคอยที่มักจะมรูปร่างเป็นทรงกระบอก ของไหลที่ใช้ก็มี ภาชนะหรือของเหลวปล่อยให้ผ่านมาจากด้านล่างของตะแกรงที่รองรับเม็ดของแข็ง ของไหลก็จะ ไหลผ่านชั้นเม็ดของแข็งแล้วไหลออกทางส่วนบนของหอคอย เพิ่มความเร็วของไหลให้มากขึ้นเรื่อย ๆ จนในที่สุดจะเห็นเม็ดของแข็งขยับตัว และลอยตัวขึ้นเป็นอิสระไม่เกาะติดกัน ของแข็งที่อยู่ในลักษณะนี้จะมีคุณสมบัติคล้ายของไหล กล่าวคือมีการไหลหมุนเวียนของเม็ด ของแข็งภายในเบดหรือภายในหอคอย หรือระหว่างเบดต่อบેดก็ได้ เราจึงเรียกของแข็ง ในสถานะนี้ว่า ฟลูอิดไอเซชัน (FLUIDIZATION)

ตัวแปรสำคัญ ในการที่จะทำให้อนุภาคมีคุณสมบัติเหมือนของไหลได้อย่าง เหมาะสม คือ ความเร็วต่ำสุดของการเกิดสภาวะเหมือนของไหล ตัวกระจายของไหล และ ชั้นส่วนที่จะทำให้ของไหลมีความเร็วสม่ำเสมอตลอดพื้นที่ภาคตัดขวางของหอคอย

#### 2.2.3.1 ความเร็วต่ำสุดของการเกิดสภาวะเหมือนของไหล (MINIMUM FLUIDIZING VELOCITY, $v_{mf}$ )

การผ่านของไหลเข้าไปในเครื่องที่มีกลุ่มอนุภาคบรรจุอยู่ โดย เพิ่มความเร็วของของไหลไปเรื่อย ๆ จะพบว่าที่ความเร็วหนึ่งกลุ่มอนุภาคจะเริ่มขยับตัว ผิวบนสุดของกลุ่มอนุภาคที่เคยไม่เรียบก็จะเรียบเสมอกันอยู่ในแนวระนาบ ความเร็วต่ำนี้เป็น ค่าสำคัญมาก เพราะถ้าหากต้องการให้อนุภาคอยู่ในสภาวะเหมือนของไหลแล้ว จะต้องใช้ ความเร็วของของไหลให้สูงกว่าหรือเท่ากับความเร็วนี้ ความเร็วดังกล่าวเรียกว่าความเร็ว ต่ำสุดของการเกิดสภาวะเหมือนของไหล แต่อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่าที่ความเร็วนี้อนุภาคจะ เริ่มเข้าสู่สภาวะเหมือนของไหลแล้ว แต่ถ้าจะให้เกิดผลดี หรือต้องการให้สภาวะเหมือนของ ไหลนี้มีคุณสมบัติต่าง ๆ ที่ที่สุด จะต้องใช้ความเร็วไม่ต่ำกว่า 1.5 เท่าของความเร็วต่ำสุด ของการเกิดสภาวะเหมือนของไหล (พล ศา เกทอง, 2526)

#### 2.2.3.2 การคำนวณหาความเร็วต่ำสุดของการเกิดสภาวะเหมือนของ ไหล (สมศักดิ์ คำรงค์เลิศ, 2528)

ในขณะที่อนุภาคเริ่มลอยตัวเป็นอิสระอยู่นั้น อาจกล่าวอีก  
 อย่างได้ว่า อนุภาคอยู่ในสภาวะสมดุลของแรง 2 แรงที่เกิดขึ้นบนอนุภาค คือแรงที่เกิดจาก  
 น้ำหนักของตัวเม็้อนุภาคเองกับแรงพยุงจากของไหล หรือเกิดจากแรงเสียดทานกับแรงต้าน  
 ของของไหล

แรงพยุง(แรงเสียดทาน + แรงต้าน) = น้ำหนักของเม็้อนุภาค หรือ  
 (ความดันตกในพื้นที่ภาคตัดขวางของเบด)(พื้นที่ภาคตัดขวางของหอคดลอง) = (ปริมาตรของ  
 เบด) (ส่วนของของแข็งในเบด) (ความถ่วงจำเพาะของของแข็ง)  
 ซึ่งเขียนใหม่ได้

$$\Delta p \cdot A = W = (A Lmf)(1-\Sigma mf)(\rho_s - \rho_g) g_c / g \quad (5)$$

จัดสมการใหม่เพื่อให้ได้สถานะค่าสุดของการเกิดสภาวะเสมือนของไหล

$$\Delta p / Lmf = (1-\Sigma mf)(\rho_s - \rho_g) g_c / g \quad (6)$$

ปริมาณช่องว่างในเบดค่าสุด สำหรับขณะที่เริ่มเกิดนั้นจะมีค่า  
 มากกว่าปริมาณช่องว่างที่อยู่ในเบดนี้เล็กน้อย ในขณะที่เบดยังอยู่ในลักษณะของค่าค่าสุดของ  
 การเกิดสภาวะเสมือนของไหลนั้น สมการของความดันตกยังสามารถนำมาประยุกต์ได้ เมื่อ  
 แทนค่าความดันตกในสมการของ ERGUN จะได้

$$\frac{1.75}{\phi S^3 mf} \frac{(\Delta p V mf \rho_g)^2}{\mu} + \frac{150(1-\Sigma mf)}{\phi S^2 \Sigma mf} \frac{(\Delta p V mf \rho_g)}{\mu} = \frac{\Delta p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g_c}{\mu^2} \quad (7)$$

ในเบดที่ใช้อนุภาคขนาดเล็ก จะทำให้สามารถใช้ความเร็ว  
 ของของไหลเพียงเล็กน้อยก็ทำให้เกิดสภาวะเสมือนของไหลได้แล้ว เพราะฉะนั้นความเร็ว  
 ค่าสุดของการเกิดสภาวะเสมือนของไหลนั้น สามารถคำนวณได้จาก

$$V_{mf} = \frac{(\phi s D_p)^2}{150} \frac{\rho_s - \rho_g}{\mu} \frac{g_c}{1 - \Sigma mf} (\Sigma^3 mf) \quad \text{เมื่อ } Re < 20 \quad (8)$$

และสำหรับเบคที่ใช้อนุภาคขนาดใหญ่ ต้องใช้ความเร็วของของไหลสูงมาก ๆ จึงทำให้อนุภาคลอยเป็นอิสระได้ กล่าวคือ ค่าของพลังงานจลน์จะเป็นจุดเด่นในกรณีนี้ ดังนั้นความเร็วต่ำสุดที่จะทำให้เกิดสภาวะเสมือนของไหล คำนวณได้จาก

$$V_{mf}^2 = \frac{\phi s D_p}{1.75} \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \cdot g_c \Sigma^3 mf \quad \text{เมื่อ } Re > 1000 \quad (9)$$

บางครั้งการหาค่าของแฟคเตอร์รูปร่าง ( $\phi s$ ) และค่าของสัดส่วนช่องว่างต่ำสุด ( $\Sigma mf$ ) ทำได้ยากมาก ได้มีการหลีกเลี่ยงที่จะใช้ค่าทั้งสองนี้ โดยพยายามเปลี่ยนให้อยู่ในเทอมของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค และเนื่องจาก WEN และ YU พบว่า

$$\frac{1}{\phi s \Sigma mf^3} \approx 14$$

$$\text{และ } \frac{1 - \Sigma mf}{\phi s^2 \Sigma mf^3} \approx 11$$

ดังนั้น สมการของ ERGUN เปลี่ยนเป็น

$$\frac{D_p V_{mf} \rho_g}{\mu} = (33.7)^2 + 0.0408 \frac{D_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g_c^{1/2}}{\mu^2} - 33.7 \quad (10)$$

สำหรับเบคที่มีขนาดเล็ก ความเร็วต่ำสุด คำนวณได้ใหม่เป็น



$$V_{mf}^2 = \frac{D_p^2 (\rho_s - \rho_g) g_c}{1650 \mu} \quad \text{เมื่อ } Re < 20 \quad (11)$$

สำหรับเบดที่มีขนาดใหญ่ ความเร็วต่ำสุด หาได้จาก

$$V_{mf}^2 = \frac{D_p (\rho_s - \rho_g) g_c}{24.5 \mu} \quad \text{เมื่อ } Re > 1000 \quad (12)$$

นอกจากนี้ ความเร็วต่ำสุดของการเกิดสภาวะเสมือนของไหลสามารถหาได้จากการทดลอง โดยสามารถกระทำได้ง่าย ๆ ในห้องทดลองโดยเครื่องขนาดเล็ก ถึงแม้ในการใช้งานจริงจะไปใช้กับเครื่องขนาดใหญ่ก็ตาม เพราะความเร็วต่ำสุดมีได้ขึ้นอยู่กับขนาดของตัวเครื่องจะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของของไหล และอนุภาคแต่ขนาดชนิดของอนุภาคและของไหลจะต้องเป็นชนิดเดียวกับที่นำไปใช้งานจริง ๆ

ในการปฏิบัติพบว่า จะต้องใช้ความเร็วไม่ต่ำกว่า 1.5 เท่าของ  $V_{mf}$  จึงจะได้กลุ่มอนุภาคที่อยู่ในสภาวะเสมือนของไหลที่ดี โดยทั่วไปจะใช้ความเร็วประมาณ 3-5 เท่าของ  $V_{mf}$  ในการใช้ความเร็วที่สูงกว่า  $V_{mf}$  จะต้องคำนึงว่าจะต้องไม่เกินค่าความเร็วสุดท้ายของอนุภาคมิฉะนั้นจะทำให้อนุภาคไหลออกไปจากเครื่องพร้อมของไหล

### 2.2.3.3 ความเร็วสุดท้ายของการอยู่ในสภาวะเสมือนของไหล

TERMINAL VELOCITY OF FLUIDIZATION) (พล ส่า เกทอง, 2526)

เนื่องจากความเร็วของของไหลที่ใช้มีความสำคัญ นอกจากจะต้องเร็วพอที่จะทำให้อนุภาคอยู่ในสภาวะเสมือนของไหลแล้วยังต้องไม่มากเกินไปจนทำให้อนุภาคหลุดออกจากตัวเครื่อง ในการนำไปใช้งาน จึงจำเป็นต้องทราบความเร็วทั้งสองอย่าง ความเร็วสุดท้ายของการอยู่ในสภาวะเสมือนของไหล หาได้จากสมการ ดังต่อไปนี้

$$Vt = \frac{[4g_c (\rho_s - \rho_g)]^{1/2}}{3\rho_s C_d} \quad (13)$$

ค่า  $C_d$  มีค่าแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับ  $Re$  ดังนี้

$$\begin{aligned} C_d &= \frac{24}{Re} && \text{สำหรับ } Re < 0.4 \\ &= \frac{10}{Re^{1/2}} && 0.4 < Re < 500 \\ &= 0.43 && 500 < Re < 200,000 \end{aligned}$$

เติมค่า  $C_d$  ลงในสมการ จะได้

$$Vt = \frac{g_c (\rho_s - \rho_g) D_p^2}{18 \mu} \quad Re < 0.4 \quad (14)$$

$$Vt = \left[ \frac{4 (\rho_s - \rho_g)^2 g_c^2}{225 \rho_g \mu} \right]^{1/3} D_p \quad 0.4 < Re < 500 \quad (15)$$

$$Vt = \left[ \frac{3.1 g_c (\rho_s - \rho_g) D_p}{\rho_g} \right]^{1/2} \quad 500 < Re < 200,000 \quad (16)$$

สัญลักษณ์

$A$  = พื้นที่ภาคตัดขวางของท่อทดลอง (เมตร<sup>2</sup>)

$D_p$  = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค (เมตร)

$g$  = แฟคเตอร์เปลี่ยนหน่วยของแรงและน้ำหนัก

$g_c$  = อัตราเร่งที่เกิดจากแรงดึงดูดของโลก (เมตร/ชม.<sup>2</sup>)

$Lmf$  = ความสูงต่ำสุดของเบด (เมตร)

$\Delta P$  = ความดันลดของเบด (กก./เมตร<sup>2</sup>)

$Re$  = ค่าของ Reynolds =  $\frac{\rho g D_p V}{\mu}$

$V_{mf}$  = ความเร็วต่ำสุดของการเกิดสภาวะเสมือนของไหล  
(เมตร/ชม.)

$w$  = น้ำหนักของอนุภาค (กก.)

$\Sigma mf$  = สัดส่วนช่องว่างต่ำสุด

$\phi_s$  = แพลคเตอร์รูปร่าง

$\mu$  = ความหนืดของของไหล (กก./เมตร-ชม.)

$\rho_g$  = ความหนาแน่นของของไหล (กก./เมตร<sup>3</sup>)

$\rho_s$  = ความหนาแน่นของของแข็ง (กก./เมตร<sup>3</sup>)

$C_d$  = ค่าคงที่ เรียกว่า Drag coefficient

#### 2.2.3.4 ตัวกระจายของไหล (DISTRIBUTOR)

พล.สา.เกทอง (2526) ได้กล่าวไว้ว่าลักษณะของการอยู่ในสภาวะเสมือนของไหลจะดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับตัวกระจายของไหล ตัวกระจายของไหลมีไว้เพื่อไม่ให้อนุภาคหล่นลงมาข้างล่างและให้ของไหลไหลผ่านได้สามารถกระจายของไหลออกได้เต็มผิวหน้าตัดของตัวเครื่องโดยที่ความเร็วของไหลที่เหนือตัวกระจายของไหลควรจะเท่ากันทุกจุด องค์ประกอบที่สำคัญอีกส่วนที่จะทำให้ลักษณะของกลุ่มอนุภาคที่มีอยู่ในสภาวะเสมือนของไหลดีหรือไม่ ก็คือความดันที่ลด (PRESSURE DROP,  $\Delta P$ ) ของของไหลที่ไหลผ่านตัวกระจายของไหล ถ้าความดันลดน้อยเกินไปจะไม่ดี ความดันลดโดยทั่วไปจะต้องไม่ต่ำกว่า 10% ของความดันลดที่เกิดจากการไหลของของไหลผ่านกลุ่มอนุภาคขณะลอยตัว และ/หรือจะต้องไม่ต่ำกว่า 250 มิลลิเมตรของน้ำ ตัวกระจายของไหลมีหลายชนิด เช่น แบบแผ่นเจาะรู แบบตะแกรง แบบแผ่นอัด แบบท่อเจาะรู แบบระบบผสม ฯลฯ แต่ละชนิดก็มีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันออกไป ซึ่งจะต้องเลือกใช้ให้เหมาะกับชนิดของงาน

### 2.3 การศึกษาวิจัยที่ผ่านมา

ในปี 1983 Graveland, Van Dijk, De Moel และ Oomen ได้ศึกษาถึง พารามิเตอร์ที่สำคัญในการออกแบบถังปฏิกรณ์ ที่ใช้ในการตกผลึกในกระบวนการผลิตโคบอลต์แบบ สิ่งที่ต้องคำนึงถึงในการออกแบบคือ การเลือกความเร็วของน้ำไหลชั้นที่เหมาะสม ความสูงของอนุภาคตะกอนที่อยู่กับที่ และขนาดของอนุภาคที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง และยังได้กล่าวถึง หลักเกณฑ์สำหรับการตกผลึกว่า ต้องมีการกระจายของน้ำและสารเคมีอย่างทั่วถึงในทางเข้าของถังปฏิกรณ์ เพื่อหลีกเลี่ยงการไหลลัดวงจร และเพื่อให้เกิดลักษณะการไหลที่คงที่ น้ำและสารเคมีต้องผสมกันอย่างทั่วถึง (อัตราการใช้ของสารเคมี ประมาณ 1/5000 ของอัตราการใช้ของน้ำ) และเพื่อเป็นการหลีกเลี่ยงการเกิดการอิมพัลส์ที่รุนแรงเกินไป ซึ่งจะทำให้เกิดผลึกขึ้นเองในน้ำแทนที่จะไปตกผลึกบนผิวอนุภาค นอกจากนี้ น้ำและสารเคมีควรจะผสมในอนุภาคที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง เพื่อที่จะได้เกิดการตกผลึกขึ้นทันที

Scholler, Van Dijk และ Wilms (1987) ได้รายงานถึงการกำจัดทองแดง โดยการตกผลึกในรูปคอปเปอร์คาร์บอเนต ( $\text{CuCO}_3$ ) โดยการทดสอบกับน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นของทองแดง 1300 ppm ขนาดของถังปฏิกรณ์มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 ซม. ประสิทธิภาพในการกำจัด 99.8-99.95% ในช่วง pH 6.5-8.5 และอัตราส่วนของ  $\text{CT}/\text{Cu} = 1.5, 2.5, 3.7$  และ 5.3 คุณภาพของน้ำทิ้งที่ได้มีความเข้มข้นของทองแดงเพียง 0.2-2 ppm เวลาในการทำปฏิกิริยาในการตกผลึกสั้นมากเพียงไม่กี่วินาที ความสูงของบริเวณที่ตกผลึก 20-40 ซม. โดยจะต้องมีการผสมอย่างทั่วถึงที่ส่วนล่างของถังปฏิกรณ์

นอกจากนี้ ยังได้มีการศึกษาการกำจัดโลหะหนักชนิดอื่น โดยใช้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังปฏิกรณ์ 10 ซม. น้ำทิ้งที่ออกจากระบบนำมาผ่านการกรองอีกครั้ง ผลสรุปการกำจัด แสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 Process conditions and results

Process conditions

Me	pH	CT (numol/l)	Me influent (ppm)	Me effluent reactor (ppm)	Me effluent filter (ppm)	removal ratio (%)
baths plating industry						
Zn	8 - 9	10-200	40- 800	1 - 5	< 1	97.5-99.90
Ni	9.5-11	20-120	400-66,000	10 -20	< 5	98.8-99.99
Cu	7 - 8	4- 80	700-56,000	1 - 5	< 1	99.9-99.99
Co	8 - 9	30-110	6,600-66,000	5 -10	< 1	99.9-99.99
Cd	7 - 8	5- 25	2,000- 2,400	0.5- 2	< 0.1	99.9-99.99
wastewater chlorine alkaline plant						
Hg	7 - 9	0.01-0.1 (ST)*	10- 20	<0.1	< 0.0005	99.0-99.99
spinning bath rayon manufacturing**						
Zn	9 -11	40-480	80- 420	10-20	< 10	87.0-98.0
wastewater rubberadditives and fungicides plant						
Zn	9 -11,5	8-160	90- 260	5 -15	< 1	98.9-99.9

\* ST = sulfide total = sum of concentrations of  $H_2S$ ,  $HS^-$  and  $S^{2-}$

\*\* contained a high concentration of strong surface active agent