

บทที่ 2

บททวนเอกสาร

2.1 ลักษณะทั่วไปของโครเมียม

โครเมียมเป็นธาตุในหมู่VI B ประกอบด้วยโครเมียม โมลิบดีนัม และ ทังสเตน หรืออูลแฟรมในธรรมชาติแร่สำคัญของโครเมียมคือ โครไมต์ (Cr_2O_3) หรือ โครม-ไอรอน ($FeO.Cr_2O_3$) ซึ่งเป็นออกไซด์ผสม ถ้ารีดิวซ์แร่ด้วยคาร์บอน จะได้โลหะเจือเหล็ก-โครเมียม ซึ่งใช้เติมลงในเหล็กกล้าโดยตรงเพื่อทำเหล็กกล้าเจือโลหะ

โครเมียมเป็นโลหะสีขาวเงิน เป็นมันวาวและแข็งมากสามารถต้านทานการผุกร่อน คงความเป็นมันเงาได้นานในอากาศจึงใช้ทำโลหะบริสุทธิ์และโลหะผสม นอกจากนี้ โครเมียมยังรวมกับออกซิเจนได้ที่อุณหภูมิสูงและสามารถทำปฏิกิริยากับกำมะถันและเฮไลเจน

โครเมียมยังละลายในกรดไฮโดรคลอริก และ ซัลฟูริก ได้อีกด้วย สำหรับคุณสมบัติของโครเมียม แลตงในตารางที่ 2.1

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของโครเมียม

เลขอะตอม	24
น้ำหนักอะตอม	51.996
การจัดระดับอิเล็กตรอนระดับนอก	$3d^5 4s^1$
จุดหลอมเหลว ($^{\circ}\text{C}$)	1890
จุดเดือด ($^{\circ}\text{C}$)	2480
ความหนาแน่น (g cm^{-3})	7.2
อิเล็กโตรเนกาติวิตี	1.56
ออกซิเดชันเลข (ค่า+)	2, 3, 6
ค่าความต่างศักย์, E (V)	- 0.91
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$	

เนื่องจากเกลือโครเมตมีสีต่างๆจึงมักใช้เป็นผงสีทำสีทา เช่น PbCrO_4 เรียกว่าสี chrome yellow PbO.PbOCrO_4 เรียกว่าสี chrome red นอกจากนี้ยังได้มีการนำเอาโครเมียมมาใช้ในการอุตสาหกรรมแพร่หลาย เช่น ใช้สารประกอบโครเมตในการทำสี พรหมน้ำ มัวยาง อุตสาหกรรมเครื่องปั้นดินเผา อุตสาหกรรมฟอกหนัง การย้อมสีขนสัตว์ ไหม และหนังสัตว์ อุตสาหกรรมชุบโลหะ เป็นต้น

2.2 สถานะของโครเมียมในน้ำเสีย

Wood และ Holliday (1967) ได้กล่าวถึง โครเมียมในธรรมชาติว่า พบอยู่ 3 รูปคือโครเมียม(II)โครเมียม(III) และโครเมียม(VI) กล่าวคือ

- 1) โครเมียม(VI)ออกไซด์(CrO_3)เป็นอะซิดิกออกไซด์ โครเมียม

(VI) ในสารละลายสะเทินหรือสารละลายต่างอยู่ในรูปโครเมต (CrO_4^{2-}) มีสีเหลืองและในสารละลายกรดจะอยู่ในรูปไดโครเมต ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) มีสีส้ม

2) โครเมียม(III)ออกไซด์ (Cr_2O_3) เป็นแอมโฟเทอริกออกไซด์ สารละลายเกลือโครเมียม(III) เก็บไว้ได้นาน โดยไม่เกิดออกซิเดชันหรือรีดักชัน

3) โครเมียม(II)ออกไซด์ (CrO) เป็นเบสิกออกไซด์ โครเมียม(II) ถูกออกซิไดซ์เป็นโครเมียม(III) ได้ง่าย แม้แต่ทิ้งไว้ในอากาศ จึงเป็นรีดิวซิ่งเอเจนต์ที่ดี

ตารางที่ 2.2 ลักษณะออกซิเดชันเสถียรของโครเมียม

oxidation state	oxide	cation	Anion	characteristics
6	CrO_3	-	CrO_4^{2-} (chromate) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dichromate)	oxide acidic anions stable
3	Cr_2O_3	Cr^{3+} (hydrated)	$[\text{Cr}(\text{OH})]^{3-}$ chromite	oxide amphoteric cation stable
2	(CrO)	Cr^{2+} (hydrated)	-	oxide basic, cation easily oxidized

Patterson (1971) กล่าวว่า โครเมียมในน้ำเสียบพบในรูป โครเมียม (III) และโครเมียม (VI) ซึ่งมีผลต่อสภาพแวดล้อมมาก ทั้งนี้ โครเมียม(VI) เป็นตัวออกซิไดซ์อย่างแรง แต่โครเมียม (III) จะมีออกซิเดชันเสถียรมากที่สุด โครเมียม(VI) ในน้ำเสียวจะเป็นรูปแรกของโครเมต (CrO_4^{2-}) และไดโครเมต ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

2.3 อันตรายของพิษโครเมียมในน้ำ

เนื่องจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ มีการใช้โครเมียมอยู่มากพอสมควร โอกาสที่โครเมียมจะเข้าสู่แหล่งน้ำธรรมชาติจึงมีมาก ดังนั้นผู้ประกอบการโรงงานอุตสาหกรรมจึงต้องตระหนักถึงการควบคุมระดับโครเมียมเพื่อความปลอดภัยของประชาชนส่วนใหญ่ซึ่งเป็นผู้ใช้น้ำ ดังนั้นจึงมีการกำหนดระดับโครเมียม ในน้ำไม่เกิน 0.5 mg/l

การสะสมโครเมียมในร่างกายเป็นประจำและเป็นเวลานาน อาจทำให้เป็นอันตรายต่อระบบผิวหนัง ระบบทางเดินหายใจ หากมีการสะสมเป็นจำนวนมากอาจเป็นมะเร็งปอดได้ เนื่องจากโครเมตสามารถผ่านเนื้อเยื่อของเซลล์ได้ง่าย และรีดิวซ์เป็นโครเมียม(III) ในไซโตพลาสซึม ซึ่งโครเมียม(III) นี้จะจับกับโปรตีนและทำปฏิกิริยากับกรดนิวคลีอิกในเซลล์ นอกจากนี้พิษของโครเมียม(VI) ยังทำอันตรายแก่ชีวิตของปลาหลายชนิดเมื่อสะสมโครเมียมอยู่ในปริมาณ 1.2-5 ppm (Patterson 1985, อ้างจาก Schroeder, 1961) และโครเมียม(VI) ปริมาณ 0.7 ppm ของโครเมียม(VI) จะทำอันตรายต่อแมลง (Patterson 1985, อ้างจาก Luckey, 1975) ทั้งนี้อันตรายของพิษโครเมียมในน้ำมีผลมาจากค่าการละลายของสารประกอบในน้ำ ดังนั้นน้ำเสียวจากกระบวนการอุตสาหกรรมที่มีโครเมียมปะปนอยู่ จำเป็นต้องบำบัดเสียก่อนที่จะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ

2.4 การรีดิวซ์โครเมียม(VI) ที่ละลายอยู่ในน้ำ

โครเมียมที่ปล่อยมากับน้ำทิ้งจะอยู่ในรูปโครเมียม(VI) เป็นส่วนใหญ่

ใหญ่ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการบำบัดโครเมียม (VI) เสีย ก่อน ทั้งนี้ โดยกำจัดโครเมียม (VI) ด้วยปฏิกิริยารีดักชันให้ค่าพีเอชของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 2-3 ด้วยกรดซัลฟูริก เพื่อให้โครเมียม (VI) เปลี่ยนอยู่ในรูปโครเมียม (III)

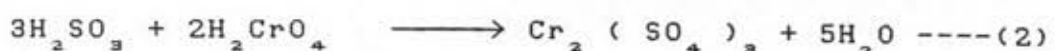
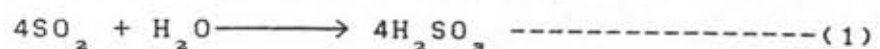
Sittis (1973) ได้กล่าวถึง การรีดิวซ์โครเมียม (VI) ว่าการรีดิวซ์โครเมียม (VI) ไปเป็นโครเมียม (III) ประสิทธิภาพการรีดิวซ์เกิดไม่ถึง 100% เพราะยังมีโครเมียม (VI) บางส่วนตกค้างอยู่ ซึ่งการตกค้างของโครเมียม (VI) ที่เหลืออยู่นั้นขึ้นอยู่กับ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา ค่าพีเอชของปฏิกิริยาและชนิดของสารรีดิวซ์อีกด้วย

2.4.1 สารเคมีที่ใช้รีดิวซ์โครเมียม (VI)

สารเคมีที่ใช้ในการรีดิวซ์โครเมียม (VI) มีดังนี้ (Eckenfelder , 1985)

- 1) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2)
- 2) สารประกอบซัลไฟท์
- 3) เฟอร์รัสซัลเฟต ($FeSO_4$)

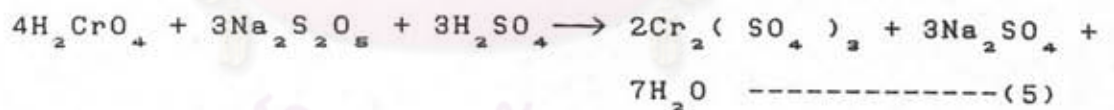
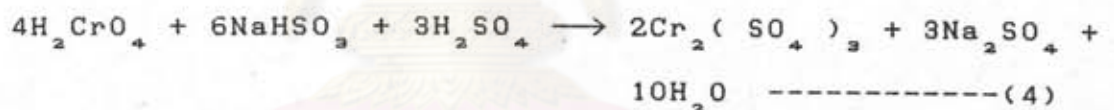
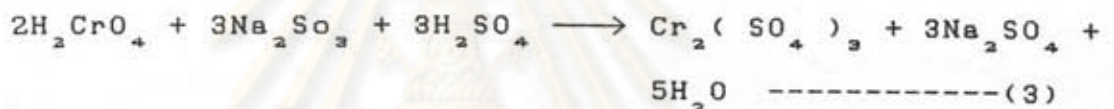
1) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) นิยมใช้เพราะราคาถูก แต่พบว่า ซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะทำอันตรายต่อร่างกายของมนุษย์ เนื่องจากเป็นแก๊สพิษซึ่งสามารถรั่วซึมออกมาสู่ภายนอกได้ เมื่อใช้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นสารรีดิวซ์จะทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นกรด จึงไม่จำเป็นต้องเติมกรดอีก เมื่อใช้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นสารรีดิวซ์จะทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดกรดซัลฟูรัส (H_2SO_3) ดังสมการ



2) สารประกอบซัลไฟต์ เนื่องจากซัลเฟอร์ไดออกไซด์สามารถ
รั่วไหลออกมาได้ จึงมีการใช้สารประกอบซัลไฟต์แทน ที่ใช้กันมี

- 2.1) โซเดียมไบซัลไฟต์ (Na_2SO_3)
- 2.2) โซเดียมไฮโดรซัลไฟต์ (NaHSO_3)
- 2.3) โซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)

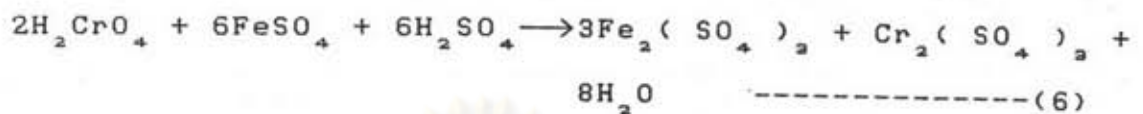
การใช้สารประกอบซัลไฟต์ เป็นสารรีดิวซ์ จะทำให้เกิดต่างชั้น
ฉะนั้นจึงต้องเติมกรดเพื่อปรับค่าพีเอชให้เท่ากับ 2-3 ดังนั้นปฏิกิริยารีดักชันระ
หว่างโครเมียมกับสารประกอบซัลไฟต์ และ กรดซัลฟูริก เป็นดังสมการ



3) เฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO_4) อยู่ในรูปของแข็ง หรืออาจ
เตรียมเป็นสารละลายก่อนใช้รีดิวซ์โครเมียม (VI) โดยใช้ร่วมกับกรดซัลฟู
ริกที่ พีเอช 2-3 แต่การใช้เฟอร์รัสซัลเฟต จะทำให้เกิดตะกอนมากกว่าการ
ใช้ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ หรือสารประกอบซัลไฟต์ เนื่องจากเหล็ก (II)
จะออกซิไดซ์เป็นเหล็ก (III) เมื่อทำปฏิกิริยากับโครเมียม (VI) และ
เกิดได้เร็วกว่าที่พีเอชต่ำกว่า 3

ดังนั้นเมื่อกำจัดโครเมียม ที่ผ่านการรีดิวซ์ด้วยวิธีตกตะกอนทางเคมี

ด้วยสารประกอบไฮดรอกไซด์จะเกิดเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) มาก ปฏิกริยารีดักชันระหว่างเฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO_4) กับโครเมียม (VI) และ กรดซัลฟูริก ดังสมการ



Bennett (1972 อ้างถึง Patterson, 1985) ได้รายงานถึง การใช้เฟอร์รัสซัลเฟตที่พีเอช 2-3 ให้เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที มีโครเมียม (VI) เหลืออยู่ 1 mg/l แต่ถ้าพีเอชมากกว่า 4 เวลาในการทำปฏิกิริยาใช้ ถึง 1 ชั่วโมง สำหรับประสิทธิภาพในการรีดิวซ์โครเมียม (VI) ของสารรีดิวซ์แต่ละชนิด แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ประสิทธิภาพการรีดิวซ์โครเมียม (VI) ของสารรีดิวซ์แต่ละชนิด

สารรีดิวซ์	ความเข้มข้นของโครเมียม (VI) (mg/l)	
	ก่อนการบำบัด	หลังการบำบัด
1. ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2)	100	<0.05
	1,300	0
	0.23-1.5	0.1
2. ไบซัลไฟท์	140	0.7-1.0
	450-688	<0.10
3. เมตาไบซัลไฟท์	70	0.5
4. เฟอร์รัสซัลเฟต	1,300	0.01

2.4.2 ปริมาณสารเคมีที่ใช้รีดิวซ์โครเมียม (VI)

ปริมาณสารเคมีทางทฤษฎีในการกำจัดโครเมียม 1 mg/l แสดงดังตารางที่ 2.4 แต่ในทางปฏิบัติ ควรใช้มากกว่าค่าทฤษฎีประมาณ 2 เท่า เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ (Eckenfelder, 1985)

ตารางที่ 2.4 ปริมาณสารเคมีทางทฤษฎี ในการกำจัดโครเมียม 1 mg/l

ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2)	โซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ ($Na_2S_2O_5$)	เฟอร์รัสซัลเฟต ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)
1.85 mg/l	2.81 mg/l ($Na_2S_2O_5$ 97.5%)	16.03 mg/l
-	1.52 mg/l (H_2SO_4)	6.01 mg/l (H_2SO_4)

ศูนย์วิจัยทรัพยากร

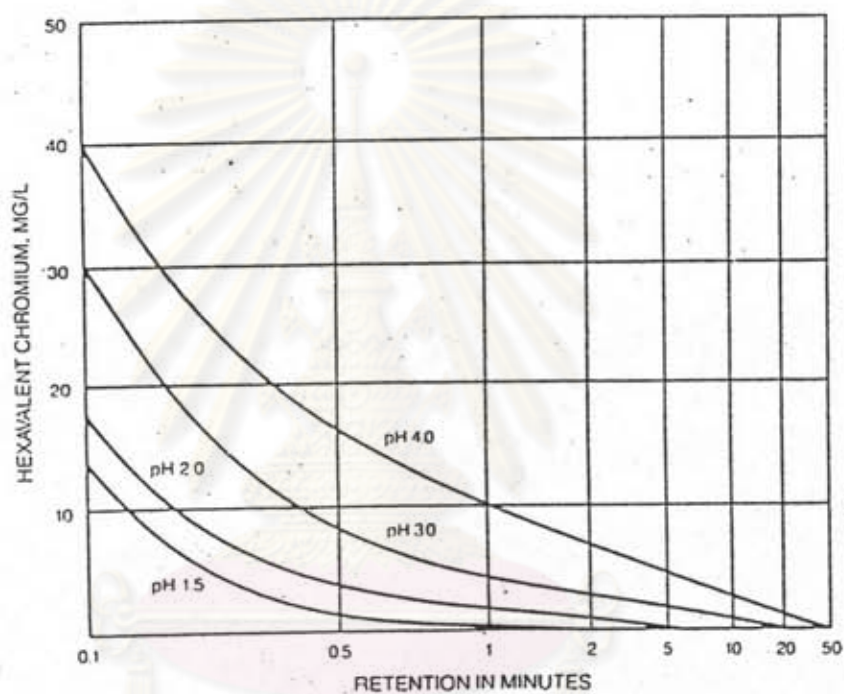
2.4.3 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยารีดักชัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4.3.1 เวลาและพีเอชในการทำปฏิกิริยา

ปฏิกิริยารีดักชันโครเมียมเกิดได้ดีที่พีเอชต่ำ ๆ เวลาในการทำปฏิกิริยาก็น้อยเมื่อเทียบกับการรีดิวซ์โครเมียมที่ พีเอชสูง Beavers (อ้างถึงใน Patterson 1985) ได้อธิบายถึงการรีดิวซ์ โครเมียมโดยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่พีเอชต่ำเวลาในการทำปฏิกิริยาล้นลง ดังแสดงในรูปที่

2.1 ดังนั้นปฏิกิริยารีดักชันโครเมียม จำเป็นต้องเติมกรด เพื่อให้พีเอชของปฏิกิริยาคงที่ตามพีเอชที่ต้องการตลอดปฏิกิริยา



รูปที่ 2.1 ผลของพีเอชและเวลาในการทำปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนรูปโครเมียม (VI) เป็นโครเมียม(III)

2.4.3.2 ชนิดของสารรีดิวซ์

การรีดิวซ์ของสารรีดิวซ์แต่ละชนิด ขึ้นอยู่กับศักย์ออกซิเดชันรีดักชัน

(oxidation reduction potential; ORP) ของชนิดสารนั้น ๆ ซึ่งวัดในหน่วยมิลลิโวลต์ สารที่มีศักย์ออกซิเดชันรีดักชันต่ำ ๆ จะรีดิวซ์สารอื่นได้ดีกว่าสารที่มีศักย์ออกซิเดชันรีดักชันสูงดังตารางที่ 2.5 ซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะเป็นสารรีดิวซ์ที่ดีที่สุด รองลงมาคือ โซเดียมเมตาไบซัลไฟต์และเฟอร์รัสซัลเฟต ตามลำดับ

ตารางที่ 2.5 แสดงชนิดสารรีดิวซ์ กับค่าศักย์ออกซิเดชันรีดักชัน (ORP)

สารเคมี	พีเอช	ORP (millivolt)	
		H electrode	calomel electrode
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์	2.9	+165	-85
โซเดียมเมตาไบซัลไฟต์	2.5	+130	+130
เฟอร์รัสซัลเฟต	2.0	+500	+250

2.4.3.3 ปริมาณสารรีดิวซ์

ปริมาณสารเคมีที่ใช้จะต้องมากกว่าค่าทฤษฎีถึง 2 เท่า เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์เนื่องจากสารรีดิวซ์มิใช่เพียงแต่รีดิวซ์โครเมียมเท่านั้น ยังต้องทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ที่ปะปนในน้ำเสียด้วย เช่น ออกซิเจนละลายน้ำ จึงทำให้ต้องเติมสารรีดิวซ์ที่มากเกินไป เพื่อแน่ใจว่ารีดิวซ์โครเมียม (VI) ไปเป็นโครเมียม (III) อยู่ในระดับค่ามาตรฐานที่กำหนดไว้

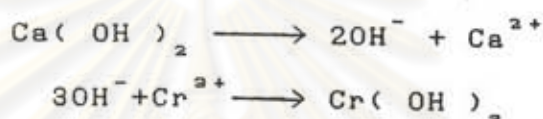
2.5 การเกิดตะกอนของโครเมียม (III) ไฮดรอกไซด์

โครเมียม (VI) เมื่อถูกรีดิวซ์เป็นโครเมียม (III) แล้ว จะกำจัดโครเมียม(III) ในรูปตะกอนโครเมียมโดยใช้สารเคมีที่เป็นด่าง ที่พีเอช

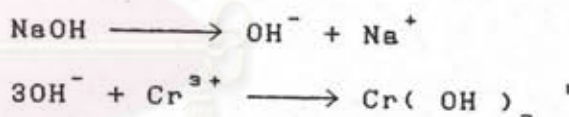
โพลีเมอร์ เพื่อช่วยให้ตกตะกอนได้ดียิ่งขึ้น

2.5.1 สารเคมีที่ทำให้เกิดตะกอน สารเคมีที่ใช้ในการทำให้
โครเมียม (III) อยู่ในรูปโครเมียม (III) ไฮดรอกไซด์ มีดังนี้

1 ปูนขาว มีราคาถูก แต่ละลายน้ำได้น้อยมาก จึงมีปัญหาในการบ่อนสารเคมี นอกจากนี้ ปูนขาวยังทำให้หินปูนตกผลึก ดังนั้น เมื่อเติมปูนขาวลงในน้ำที่ต้องการปรับพีเอชโอกาสที่จะมีปูนขาวแขวนลอยเป็นตะกอนอยู่ในน้ำเสมอ ปฏิกิริยาระหว่างปูนขาวกับโครเมียม (III) ดังสมการ



2 โซดาไฟ เป็นสารที่มีราคาแพงกว่าปูนขาว แต่เป็นสารที่เหมาะสมกว่าเพราะการใช้ปูนขาวไม่คุ้ม เนื่องจากอุปกรณ์ เติมน้ำปูนขาว มีราคาแพงมาก ปฏิกิริยาระหว่างโซดาไฟกับ โครเมียม (III) ดังสมการ



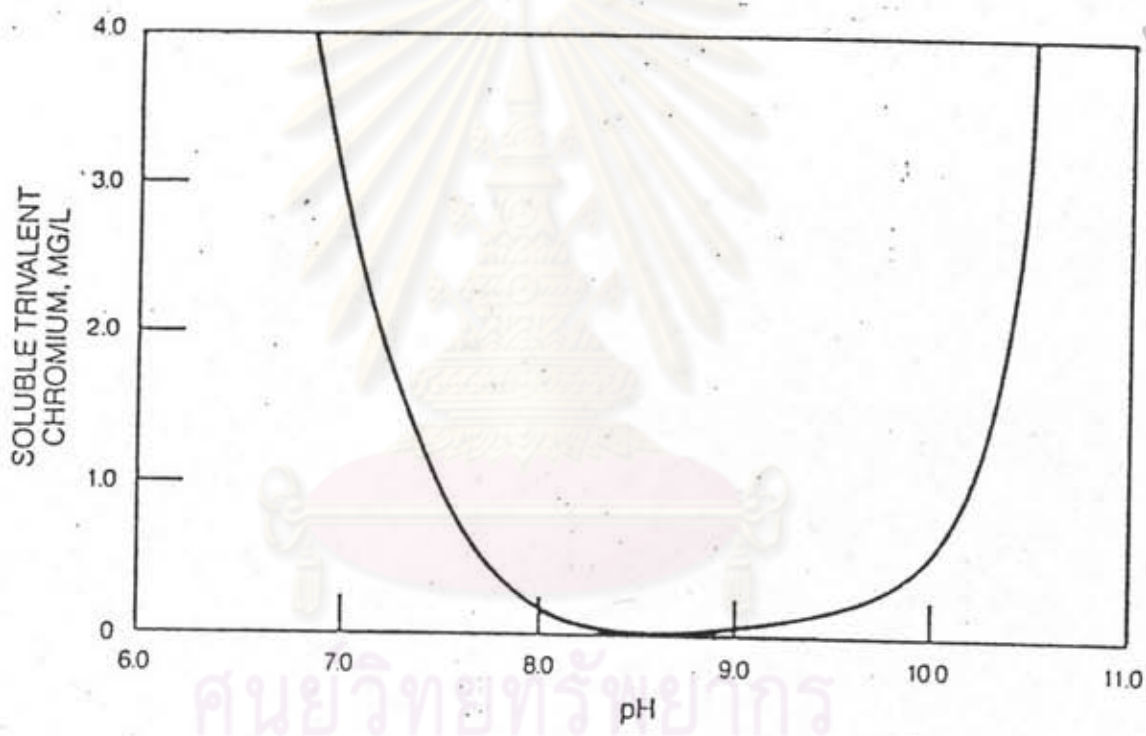
2.6 ฟลูอิดไดเซชัน (Fluidization)

2.6.1 นิยาม

ลมศักดิ์ ดำรงเลิศ (2525) ได้ให้นิยามฟลูอิดไดเซชันว่า เป็นกระบวนการ หรือ วิธีการที่ของแข็งซึ่งมีรูปร่างลักษณะเป็นเม็ดหรือชิ้นลัมผัสกับของไหลแล้ว เม็ดของแข็งเหล่านี้จะมีคุณสมบัติคล้ายของไหลเนื่องจากเม็ดหรือชิ้นของแข็งดังกล่าว ของไหลที่ใช้ก็มีก๊าซหรือของเหลวปล่อยให้ผ่านมาจากด้านล่างของตะแกรงที่รองรับเม็ดของแข็งในหอคอยที่มักจะมีรูปร่างทรงกระบอก จากนั้นของไหลก็จะไหลผ่านชั้นเม็ดของแข็ง แล้วไหลออกทางส่วนบนของหอคอยเพื่อเพิ่มความเร็วยิ่งขึ้นเรื่อยๆ จนในที่สุดจะเห็นเม็ดของแข็งขยับตัว

8.5 - 9.5 ซึ่งเป็นช่วงที่มีการละลายต่ำที่สุด ดังรูปที่ 2.2

ในสารละลายอิ่มตัว ความเข้มข้นของไอออนของสารนั้น มีอยู่เต็มที่แล้วและผลคูณของความเข้มข้นของไอออนซึ่งแต่ละค่ายกเลขกำลังด้วยสัมประสิทธิ์บอกจำนวนโมล



รูปที่ 2.2 ผลของพีเอชต่อการละลายของโครเมียม (III)

โดยทั่วไป การตกตะกอนโครเมียม (III) จะอยู่ในรูปโครเมียม (III) ไฮดรอกไซด์ สารเคมีที่ใช้คือ ปูนขาว และโซเดียมไฮดรอกไซด์ บางครั้งในการตกตะกอนทางเคมีก็มีการใช้สารที่ช่วยในการตกตะกอน เช่น

2.6.2 ประเภทของฟลูอิดไดเซชัน

ประเภทของงาน แบ่งเป็น 2 แบบ คือ

1) ฟลูอิดไดเซชันสองสถานะ (Two-phase fluidization) หมายความว่า ในหอคอยหรือเบดที่ใช้ทำงานประกอบด้วยของ 2 สถานะ คือ ของแข็งกับของไหลนี้อาจเป็นก๊าซหรือของเหลวได้ ดังนั้นจึงแบ่งฟลูอิดไดเซชันสองสถานะได้อีก 2 ประเภท คือ

ก. ก๊าซฟลูอิดไดเซชัน (Gas fluidization)

ข. ฟลูอิดไดเซชันของเหลว (Liquid fluidization)

2) ฟลูอิดไดเซชันสามสถานะ (Three-phase fluidization) หมายความว่า ภายในหอคอยหรือเบด จะประกอบด้วยของ 3 สถานะ คือ ของแข็ง ของเหลว ก๊าซ สำหรับฟลูอิดไดเซชันสามสถานะ เป็นกระบวนการที่พัฒนามาจากฟลูอิดไดเซชันสองสถานะ ดังนั้นจึงมีกลไกซับซ้อนมาก การคำนวณต้องใช้หลักคณิตศาสตร์ชั้นสูง

สำหรับการวิจัยครั้งนี้ จะเป็นการนำเอาวิธีฟลูอิดไดเซชันสองสถานะแบบฟลูอิดไดเซชันของเหลว (Liquid fluidization) มาใช้ร่วมกับกระบวนการทางเคมี ฟลูอิดไดซ์เบดที่ของไหลเป็นของเหลวนี้ จะมีการขยายตัวของเบดเป็นอย่างดีเสมอ การลอยตัวและหมุนรอบตัวเองของเม็ดของแข็งเป็นไปอย่างช้า ๆ ซึ่งเราเรียกว่าเบดเนื้อเดียวกันหรือเบดสม่ำเสมอ (Particulated bed of Homogeneously bed or smoothly fluidized bed or liquid fluidize bed)

2.6.3 องค์ประกอบที่มีผลต่อการทำงานของฟลูอิดไดเซชัน

2.6.3.1 ความเร็วต่ำสุดของฟลูอิดไดเซชัน (minimum fluidizing velocity ; V_{mf})

ขณะที่เบดเริ่มเกิดเป็นฟลูอิดไดซ์เบด เม็ดของแข็งก็เริ่มขยับตัวจัด

ระเบียนของตัวเองให้อยู่แนวเดียวกัน หรือจัดเรียงเม็ดต่อเม็ดอย่างสวยงาม จากนั้นแต่ละเม็ดก็ค่อยๆ แยกห่างกันออกไปเป็นอิสระตามความเร็วของของไหลที่เพิ่มขึ้น ความเร็วของของไหลที่ทำให้เบ็ดเริ่มขยับตัวหรือเริ่มจัดตัวเอง (ขณะที่ความดันตกเริ่มคงที่) ความเร็วในช่วงนี้เราเรียกว่า ความเร็วต่ำสุดของฟลูอิดไดเซชัน การเคลื่อนไหวของเม็ดของแข็งมีน้อยมาก เพราะอยู่ในวงจำกัด ถ้าจะให้เกิดผลดี หรือ ต้องการให้สภาวะเสมือนของไหลนี้มีคุณสมบัติต่างๆ ดีที่สุด จะต้องใช้ความเร็วไม่ต่ำกว่า 1.5 เท่าของ V_{mf}

วิธีการหาความเร็วต่ำสุดของฟลูอิดไดเซชัน หาได้ 2 วิธี

- 1) จากการทดลอง
- 2) จากการคำนวณ

ในที่นี้จะกล่าวถึงการหา V_{mf} จากการคำนวณ โดยพิจารณาจากสมการที่เกี่ยวข้องกับการไหลของของไหลผ่านกลุ่มอนุภาค จะเกิดความดันลดตั้งสมการของ ERGUN จะได้

$$\frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g_c}{\mu^2} = \frac{1.75 (d_p V_{mf} \rho_g)^2}{\phi \epsilon_{mf}^3 \mu} + \frac{150 (1 - \epsilon_{mf}) d_p V_{mf} \rho_g}{\phi^2 \epsilon_{mf}^3 \mu} \quad (7)$$

d_p = ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของกลุ่มอนุภาค (m)

ρ_g = ความหนาแน่นของของไหล (kg/m^3)

ρ_s = ความหนาแน่นของอนุภาค (kg/m^3)

g_c = ค่าคงที่แรงโน้มถ่วงของโลก (m/hr^2)

μ = ความหนืดของของไหล (kg/m-hr)

ϕ = ความกลมของอนุภาค (shape factor) ซึ่งมีค่าเท่ากับ

พื้นที่ผิวหน้าของอนุภาคที่ต้องการหาความกลม (ที่มีปริมาตรเท่ากัน)

พื้นที่ผิวหน้าของอนุภาคที่มีลักษณะกลม

$$\epsilon_{mf} = \frac{\text{อัตราส่วนว่างภายในกลุ่มอนุภาค หาได้จาก}}{\frac{\text{ปริมาตรของช่องว่างภายในกลุ่มอนุภาค}}{\text{ปริมาตรทั้งหมดของกลุ่มอนุภาค}}}$$

กรณีไม่ทราบค่า หรือหาค่าไม่ได้ ของค่า ϵ_{mf} หรือ ความกลมของอนุภาคสมการของ ERGUN จะทำให้ง่ายขึ้น เนื่องจาก WEN และ YU พบว่า

$$\frac{1}{\phi \epsilon_{mf}^3} = 14 \text{ ----- (8)}$$

และ

$$\frac{1 - \epsilon_{mf}}{\phi^2 \epsilon_{mf}^3} = 11 \text{ ----- (9)}$$

แทนค่าสมการ (8) และ (9) ลงในสมการ (7) ได้ดังนี้

$$\frac{dp_{mf} \mu}{\mu} = [33.7^2 + 0.0408 \frac{d^3 p \mu g (\rho_s - \rho_g) g_c}{\mu^2}]^{1/2} - 33.7 \text{ --- (10)}$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สำหรับเขตที่มีขนาดของอนุภาคขนาดเล็กความเร็วต่ำสุด หาได้จาก

$$V_{mf}^2 = \frac{dp^2 (\rho_s - \rho_g) g_c}{1650 \mu} \text{ ----- (11)}$$

เมื่อ $Re_p < 20$ [$Re_p = \frac{\rho_g d_p V_{mf}}{\mu}$]

สำหรับเขตที่มีขนาดของอนุภาคขนาดใหญ่ ความเร็วต่ำสุดหาได้จาก

$$V_{mf}^2 = \frac{dp (\rho_s - \rho_g) g}{24.5 \rho_g} \quad \text{----- (12)}$$

เมื่อ $Re_p > 1,000$

2.6.3.2 ความเร็วสุดท้ายของการอยู่ในสถานะเสมือนของไหล

(Terminal velocity of fluidization; V_t)

นอกจากความเร็วต่ำสุดที่จะทำให้อนุภาคอยู่ในสถานะเสมือนของไหลแล้วยังต้องให้ความเร็วไม่เกินค่าที่อนุภาคลอยออกจากเครื่อง ดังนั้นในการนำอนุภาคไปใช้งานในหอทดลอง จึงจำเป็นต้องทราบความเร็วทั้งสองอย่าง ความเร็วสุดท้ายที่ใช้ในกลุ่มอนุภาค ควรใช้ความเร็วของอนุภาคขนาดเล็กที่สุด เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กจะถูกพัดพาออกไปหมดก่อนอนุภาคขนาดใหญ่

ความเร็วสุดท้ายของการอยู่ในสถานะเสมือนของไหล จะหาได้จากสมการ

$$V_t = \frac{[4g dp (\rho_s - \rho_g)]^{1/2}}{3 \rho_g C_d} \quad \text{----- (13)}$$

C_d = Drag Coefficient

C_d มีค่าแตกต่างกันขึ้นอยู่กับ Re_p ดังนี้

$$C_d = \frac{24}{Re_p} \quad \text{----- (14)} \quad \text{เมื่อ } Re_p < 0.4$$

$$C_d = \frac{10}{Re_p^{1/2}} \quad \text{----- (15)} \quad \text{เมื่อ } 0.4 < Re_p < 500$$

$$C_d = 0.43 \text{ ---- (16) } \quad \text{เมื่อ } 500 < Re_p < 200,000$$

แทนค่า C_d ลงในสมการ (13) จะได้

$$v_t = \frac{g(\rho_s - \rho_f) d^2 p}{18\mu} \text{ ---- (17) } \quad Re_p < 0.4$$

$$v_t = \left[\frac{4}{225} \frac{(\rho_s - \rho_f)^2 g c^2}{\rho_f \mu} \right]^{1/3} dp \text{ --- (18) } \quad 0.4 < Re_p < 500$$

$$v_t = \left[\frac{3.1 g(\rho_s - \rho_f) dp}{\rho_f} \right]^{1/2} \text{ ---- (19) } \quad 500 < Re_p < 200,000$$

2.6.3.3 อนุภาคตัวกลาง ส่วนใหญ่ใช้อุณหภูมิที่มีรูปร่างกลม เพราะมีพื้นที่สัมผัสมากกลุ่มอนุภาคที่ใช้มีหลายชนิด จากการศึกษาที่ผ่านมาอนุภาคตัวกลางที่ใช้ในระบบบำบัดน้ำเสียขึ้นอยู่กับลักษณะงานที่ใช้ ตัวอย่างเช่น ททราย เรซิน แอคติเวทเต้จคาร์บอน เป็นต้น

กรณีอนุภาคที่มีรูปร่างแตกต่างไปจากทรงกลมมาก ๆ คุณสมบัติทั่วไปของอนุภาคก็มีผลสำคัญในการพิจารณา ได้แก่ ความหนาแน่นของอนุภาค อัตราส่วนว่างภายในอนุภาค ขนาดของอนุภาค ความกลมของอนุภาค

2.6.3.4 แผ่นกระจายของไหล (Distributor) ใช้เป็นที่รองรับกลุ่มอนุภาคของไหลและให้ของไหลกระจายได้ดีขึ้น แผ่นกระจายของไหลมีลักษณะแตกต่างกันออกไปหลายแบบ แต่ละแบบก็ทำให้เกิดการไหลของไหลผ่านไปง่าย ยากไม่เหมือนกัน ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานหรือเกิดความดันลดขึ้นไม่เท่ากัน ความดันลดโดยทั่วไปจะต้องไม่ต่ำกว่า 10% ของความดันลดที่เกิดจากของไหลไหลผ่านกลุ่มอนุภาคขณะลอยตัว และหรือไม่ต่ำกว่า 250 มิลลิเมตรของน้ำ

2.7 การตกผลึกในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด

2.7.1 หลักการทำงาน

การกำจัดโลหะหนักโดยการตกผลึกในกระบวนการฟลูอิดไคซ์เบดเป็นการนำเอา อนุภาคของแข็งที่มีรูปร่างลักษณะเป็นเม็ด มาสัมผัสกับของไหล แล้วเม็ดของแข็งเหล่านั้นจะมีคุณสมบัติคล้ายของไหล และให้เกิดการตกผลึกของโลหะหนักบนผิวเม็ดของแข็งเหล่านั้น อนุภาคจะมีการเคลื่อนที่แบบอิสระ โดยการไหลของน้ำจากด้านล่างสู่ด้านบน การป้องกันมิให้ผลึกที่เกิดหลุดออกจากอนุภาค จะต้องมียัตราการไหลที่น้อยที่สุดในการทำให้อนุภาคเคลื่อนที่ ระหว่างการทำงานของระบบ อนุภาคภายในถังปฏิกรณ์จะเพิ่มขนาดขึ้นเรื่อยๆ เพราะมีการตกผลึกบนเม็ดอนุภาค อนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้น และมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาน้อย จึงต้องมีการกำจัดออกไปโดยปล่อยอนุภาคไหลออกจากเบดแล้วเติมอนุภาคเข้าไปในเบดใหม่ เพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อไป

2.7.2 กลไกการตกผลึก

การตกผลึก (Crystallization) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการแยกผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งออกจากสารละลาย Mcketta และ Cunningham (1981) ได้กล่าวถึง กลไกการตกผลึก ว่ามีขั้นตอนดังนี้

- 1) การเกิดนิวเคลียส (Nucleation)
- 2) การเติบโตของผลึก (Crystal growth)

1) การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) เป็นการรวมตัวของอนุภาคขนาดเล็กได้แก่ อีออน อะตอมและโมเลกุลขนาดเล็ก อนุภาคที่รวมกลุ่มเข้าด้วยกันนี้อาจเป็นสารชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ Petrov, Treivus และ Kasatkin (1971) ได้กล่าวถึง การรวมกลุ่มของอนุภาคจำเป็นต้องใช้พลังงานในการสร้างโครงสร้างยึดเหนี่ยว สำหรับผลึกโลหะ (metallic crystal) กฤษณา ชุตินา (2523) ได้อธิบายถึงพลังงานโครงสร้างในการรวมกลุ่มอนุภาคว่า จะมีการรวมอีออนที่มีประจุต่างชนิดรวมกันเป็นผลึก โดยเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันขณะเคลื่อนเข้าหากัน และมีค่ามากขึ้นเมื่ออีออนเข้ามาใกล้กัน

2) การเติบโตของผลึก (Crystal growth) เป็นการรวมตัวของสารประกอบอีออนเกิดเป็นผลึก ผลึกที่เกิดขึ้นจะมีการเรียงอนุภาคอย่างต่อเนื่อง

เนื่องกันทั้งสามมิติเป็นโครงผลึก (crystal lattice) ผลึกจะโตหรือเล็ก ขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของอนุภาคที่มาต่อกัน ถ้าสารละลายอิ่มตัววดยิ่งมากอนุภาคยิ่งมาเกาะกันเร็ว ผลึกก็ยังมีขนาดเล็ก จนบางครั้งเหมือนกับเป็นตะกอน ในทางตรงกันข้ามถ้าอนุภาคมาเกาะกันช้าๆ จะได้ผลึกที่มีขนาดใหญ่ รูปผลึกเป็นระเบียบทางเรขาคณิต ดังนั้นขนาดของผลึกจึงขึ้นกับอัตราการเกาะของอนุภาค และเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึก (จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, คณะวิทยาศาสตร์, ภาควิชาเคมี 2526)

2.7.3 การเกิดผลึกของโครเมียม (III) ไฮดรอกไซด์ในฟลูอิดไดซ์เบด

ในการตกผลึกของโครเมียม (III) ไฮดรอกไซด์ในน้ำเสียโดยใช้โซดาไฟเป็นสารเพิ่มพีเอชและทำให้เกิดตะกอน จะเกิดปฏิกิริยาเมื่อน้ำเสียละลายโซดาไฟในกระแสแนวอน และเคลื่อนที่ไหลขึ้น ผลพบกับน้ำเสียที่ไหลเข้าเกิดผลึกโครเมียม (III) ไฮดรอกไซด์อยู่บนผิวอนุภาคของไหล ปฏิกิริยาของโซดาไฟกับโครเมียม (III) เกิดขึ้น ดังนี้

1. ปฏิกิริยาเคมีระหว่างไฮดรอกไซด์ไอออนกับโครเมียม (III) ไอออน
2. การเคลื่อนที่ของโครเมียม (III) ไอออน และไฮดรอกไซด์ไอออนมาตกผลึกบนผิวอนุภาค
3. การรวมเข้าด้วยกันของไอออนเพื่อให้เกิดผลึก

2.7.4 หลักเกณฑ์การทำให้เกิดการตกผลึก ในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด

1. ต้องมีการกระจายน้ำและสารเคมีอย่างทั่วถึงในทางเข้าของถังปฏิกรณ์ เพื่อให้เกิดลักษณะการไหลแบบไหลขึ้น และไม่ให้เกิดการไหลลัดวงจร
2. อนุภาคของไหลที่ใช้ ควรมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง เพื่อให้เกิดการตกผลึกทันที
3. ความปั่นป่วนในหอทดลองควรมีมากพอเพื่อป้องกันตะกอนในทาง

เข้าและผนังของหอคดลอง

2.7.5 อัตราส่วนการหมุนเวียนกลับ (Recirculation ratio)

กรณีที่น้ำเสียมีความเข้มข้นมาก จะต้องมีการหมุนเวียนกลับเพื่อที่จะ
เจือจางน้ำเสียให้มีความเข้มข้นลดลง อัตราส่วนการกำจัดจะค่อนข้างสูง
อัตราส่วนการหมุนเวียนกลับแสดงในสมการ

$$R = \frac{Q_r}{Q_{ww}}$$

$$\frac{Q_r}{Q_{ww}} = \frac{\text{อัตราการไหลของการหมุนเวียนกลับ}}{\text{อัตราการไหลของน้ำเสีย}}$$

ทั้งนี้ ค่า R ขึ้นอยู่กับความต้องการคุณภาพของน้ำทิ้งและความ
เข้มข้นของน้ำเสียแสดง ดังตารางที่ 2.6 ซึ่งการหมุนเวียนกลับมีความยืดหยุ่น
สูงมาก สามารถกำจัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้น และอัตราการไหลที่เปลี่ยนแปลง

ตารางที่ 2.6 อัตราส่วนหมุนเวียนกลับที่ใช้กับน้ำเสียที่มีโลหะหนัก
ที่ความเข้มข้น 2 ระดับ

	Case	1	2
-metal concentration waste water 50,000	: $[Me]_{ww}$ (ppm)	50,000	5,000
-metal effluent concentration 5	: $[Me]_e$ (ppm)	1	5
-metal concentration bottom reactor	: $[Me]_{br}$ (ppm)	100	250
-recirculation ratio	: R (dim. less)	50	20
-removal ratio	: X (%)	99.98	99.90

2.8 การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับการตกผลึกในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด

การตกผลึกในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด ได้มีการศึกษาไม่นานนี้เอง เป็นเทคโนโลยีสมัยใหม่ซึ่งพัฒนามาจากการนำเอาวิธีการตกผลึกมาใช้กับวิธีฟลูอิดไดซ์เบด การวิจัยเป็นไปอย่างต่อเนื่องเพื่อช่วยให้การทำงานมีประสิทธิภาพดีขึ้น การศึกษาที่ผ่านมามีดังนี้

ปี คค. 1975-1982 Graveland, van Dijk, de Moel และ Domen ได้ทำการวิจัยในการกำจัดความกระด้างในน้ำ ที่เมืองอัมสเตอร์ดัม ประเทศเนเธอร์แลนด์ เพื่อให้น้ำมีความกระด้างรวม 150 mg/l CaCO_3 ตามมาตรฐานประชาคมยุโรป การวิจัยดำเนินการโดยคณะกรรมการ KIWA ซึ่งเลือกวิธีการกำจัดความกระด้างของน้ำด้วยการตกผลึกในถังปฏิกรณ์ เพลเล็ต (pellet reactor) โดยใช้โซดาไฟ การวิจัยใช้ถังปฏิกรณ์ติดหัวฉีดกระจายน้ำ โดยฉีดน้ำและโซดาไฟซึ่งแยกหัวฉีดออกจากกัน ความเร็วต่ำสุด (V_{mf}) เท่ากับ 100 m/hr

ผลการทดลองพบว่า ผลึกที่เกาะอยู่บนเม็ดทราย อยู่ในรูปตะกอนคาร์บอเนตเป็นผลึกแคลเซียมคาร์บอเนต ความกระด้างลดลงเหลือ 10 mg/l CaCO_3 ในการกรองสุดท้ายเม็ดตะกอนของหินปูนนำกลับไปใช้ในงานอุตสาหกรรมได้

ปี คค. 1984 Van Dijk ได้ทำการวิจัยในการกำจัดฟอสเฟตด้วยวิธีการตกผลึกในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบดโดยใช้โซดาไฟ ซึ่งจะตกผลึกในรูปแคลเซียมฟอสเฟต (CaPO_4) การวิจัยใช้ถังปฏิกรณ์รูปทรงกระบอก ให้น้ำเสียไหลแบบไหลขึ้น ความสูงของถัง 6 m ความสูงของเบดนิ่ง (fixed-bed) 2 m ใช้ทรายขนาด 0.1 - 0.6 mm เป็นอนุภาคกลาง ความเร็วต่ำสุด (V_{mf}) เท่ากับ 40 m/hr

ผลการทดลองพบว่า ฟอสเฟตถูกกำจัดออกไปถึง 90% วัสดุในรูป soluble - ortho phosphate ตะกอนขนาดเล็กในรูปแคลเซียมฟอสเฟต นำกลับไปใช้ในอุตสาหกรรมฟอสเฟตได้

ปี คค. 1985 Catholic University of Leuven, Belgium ได้มีการวิจัยในเรื่องการกำจัดโลหะหนักด้วยวิธีการตกผลึก ซึ่งตกผลึกเป็นเม็ด

ตะกอนในรูปโลหะคาร์บอเนต การทดลองใช้ถังปฏิกรณ์รูปทรงกระบอก มี
 ทRAY เป็นอนุภาคตัวกลาง สารละลายคาร์บอเนตมีการหมุนเวียนกลับมาใช้ในถัง
 ปฏิกรณ์ โดยใช้ความเร็วที่ทำให้เกิดภาวะฟลูอิดไดซ์ น้ำเสียที่มีโลหะหนัก
 ถูกฉีดเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ในรูปโลหะคาร์บอเนตการทำโลหะหนักตกผลึกใช้เวลา
 ในการทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว เม็ดตะกอนมีขนาดใหญ่ขึ้นและถูกกำจัดไปในที่
 ลุด

ปี ค.ศ. 1987-1988 บริษัท DHV Consultant ได้ทำการศีก
 ษาการกำจัดโลหะหนักโดยใช้วิธีตกผลึกในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด ความ
 เข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเสียก่อนเข้าสู่ระบบบำบัดอยู่ในช่วง 10-100,000
 ppm สามารถกำจัดได้อย่างมีประสิทธิภาพถึง 90-99% โดยมีการหมุน
 เวียนน้ำเสียกลับมาบำบัดอีกน้ำที่ผ่านจากระบบนำมาผ่านการกรองอีกครั้ง

การทดลองครั้งแรกในปี ค.ศ. 1987 ทดลองกับนิเกิล ที่ บริษัท
 ดัช เพลตติ้ง (Dutch plating Co, LTD) ต่อมาปี ค.ศ. 1988
 ได้นำมาใช้กำจัด สังกะสี, โคบอลต์, นิเกิล, ทองแดงในระบบกำจัดวิธีนี้
 ควบคุมการทำงานง่ายเกิดเม็ดตะกอนในรูปโลหะคาร์บอเนต ซึ่งนำกลับมาใช้
 ในอุตสาหกรรมเคมี, อุตสาหกรรมโลหะ

2.9 ข้อดี-ข้อเสียของวิธีการตกผลึกในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด

2.9.1 ข้อดีของวิธีการตกผลึกในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด

- 1) ผลิตรังที่ที่ได้จากการตกผลึกอยู่ในรูปเม็ดตะกอน ซึ่งนำกลับไป
 ใช้ประโยชน์ในงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องได้
- 2) การควบคุมการทำงาน เนื่องจากในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด
 สามารถทำงานแบบต่อเนื่องได้ คือปล่อยให้อนุภาคของแข็งไหลออกจากเบด
 และเติมเข้าไปในเบดได้ เมื่อพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของอนุภาคตัวกลางมีพื้นที่
 ที่น้อยลง
- 3) ระยะเวลาที่จะน้อยมาก เนื่องจาก การทำปฏิกิริยาในการ

ตกผลึกเป็นไปอย่างรวดเร็ว

4) พื้นที่ผิวสัมผัสของอนุภาคของแข็งมีมาก เพราะอนุภาคของแข็งจะเคลื่อนที่ตลอดเวลาเกิดการผสมกันอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอ

5) ในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด อนุกรมุภายในเบดคงที่ตลอดจึงทำให้เกิดการตกผลึกบนอนุภาคของแข็งได้ทั่วถึง

6) ประหยัดค่าใช้จ่าย ในด้านการกำจัดตะกอน เนื่องจากเกิดผลิตภัณฑ์ในรูปเม็ดตะกอนซึ่งนำกลับไปใช้ประโยชน์ในงานอุตสาหกรรมได้

2.9.2 ข้อเสีย ของวิธีการตกผลึกในกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบด

1) การทำงานมีข้อจำกัด เพราะถ้าความเร็วของน้ำเลี้ยงสูงเกินไป อนุภาคของแข็งก็จะออกจากเบดพร้อมกับน้ำเลี้ยงได้

2) หอตกลงเกิดการล้นสะเทือน เนื่องจากอนุภาคของแข็งมากระทบกับผนังหอตกลงจึงทำให้ผลึกอาจหลุดไปได้

3) การผสมกันอย่างรวดเร็ว ทำให้เวลาอยู่ในเบดสั้นเกินไป หากทำงานแบบต่อเนื่องจนพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของอนุภาคตัวกลางมีพื้นที่น้อยลง ทำให้การกำจัดไม่ดี ตะกอนจะหลุดไปกับน้ำที่ผ่านกระบวนการนี้ออกไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย