

บทที่ 2 วารสารปริทัศน์



ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่มีส่วนเกี่ยวข้องกับกระบวนการละลายโลหะหนักออกจากตะกอนและการนำกลับคืนโลหะหนักในสารละลายด้วยวิธีไฟฟ้าเคมี ซึ่งประกอบด้วย 2 วิธีหลัก ๆ คือ อิเล็กโทรดีโพสิชัน (Electrodeposition) และ การตกตะกอนด้วยไฟฟ้า (Electroprecipitation)

2.1 การละลายโลหะหนักออกจากตะกอน [2, 3]

การละลายเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายเทมวลระหว่างสองวัฏภาค คือโลหะซึ่งอยู่ในวัฏภาคของแข็ง (solid phase) ถูกละลายและถ่ายเทสู่วัฏภาคของเหลว (liquid phase)

ในกระบวนการละลายโลหะหนักออกจากตะกอนจำเป็นต้องมีการกวนเข้าช่วยเพื่อเพิ่มอัตราการถ่ายเทมวล เนื่องจากการกวนจะมีการเกิดรูปแบบการไหล (flow pattern) ของของไหล (fluid) หรือ สารที่ต้องการ หรือ ของผสม (slurry) ในถังกวนทำให้การละลายโลหะได้ดีขึ้น แต่ถ้าไม่มีการกวนสารตัวทำละลายจะซึมผ่านชั้นของแข็งเข้าไปสกัดสารที่ต้องการหรือซึมผ่านออกมาอยู่ในสารละลาย

กระบวนการละลายโลหะหนักออกจากตะกอน [4, 5, 6]

กระบวนการละลายโลหะหนักออกจากตะกอนที่ใช้กัน มีอยู่ 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ กระบวนการทางชีวภาพและกระบวนการทางเคมี [5]

กระบวนการทางชีวภาพ หลักการของกระบวนการละลายโลหะหนักออกจากตะกอนด้วยวิธีชีวภาพคือ จุลินทรีย์ (Micro-organism) เป็นตัวผลิตกรดหรือเอนไซม์ที่สามารถละลายโลหะออกจากตะกอนได้

กระบวนการทางเคมี หลักการของการสกัดด้วยตัวทำละลาย เช่น กรดซัลฟูริก (H_2SO_4), กรดไนตริก (HNO_3), กรดไฮโดรคลอริก (HCl), บั๊จจัยที่มีผลต่อการละลายโลหะคือ ชนิดและปริมาณของกรด, ค่าความเป็นกรด - เบส และระยะเวลาในการสัมผัส โดยกรดที่นิยมใช้มักเป็นกรดประเภท (mineral acid) ปริมาณที่ต้องการใช้ขึ้นกับชนิดและปริมาณของสารแห้ง (Dry Matter) ของตะกอน อีกทั้งค่าความเป็นกรด - เบสของกรดลดลงจะทำให้ค่าความสามารถในการละลายเพิ่มขึ้นดังงานวิจัยของ Wozniak [30] and Scott [13] นอกจากนี้ความชื้นในตะกอนและขนาดของอนุภาคของตะกอนก็เป็นตัวแปรที่สำคัญของกระบวนการละลายโลหะหนักด้วยวิธีทางเคมีอีกด้วย Dyer [27] พบว่ากรณีที่ใช้ตะกอนเปียก โลหะสามารถละลายได้ดีกว่าเมื่อใช้ตะกอนแห้ง เนื่องจากเมื่อนำตะกอนไปอบแห้งอนุภาคของตะกอนจะมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบใกล้ชิด

กันมากขึ้น เพิ่มแรงยึดเหนี่ยวซึ่งกันและกัน ดังนั้นตะกอนที่ผ่านการอบแห้งจะมีความเสถียรมากกว่าตะกอนเปียก ส่งผลให้ร้อยละการละลายลดลง ส่วนวิไล [2] พบว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับกรดน้อยทำให้การละลายต่ำกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็กเพราะอัตราการถ่ายเทมวลเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ พื้นที่ผิวของอนุภาคตะกอนกับสารละลาย

เมื่อละลายโลหะหนักให้อยู่ในสารละลายแล้ว ขั้นตอนถัดมาคือการกำจัดโลหะเหล่านั้นออกจากสารละลาย ซึ่งปัจจุบันมีกระบวนการบำบัดต่าง ๆ มากมายที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้เป็นการบำบัดขั้นต่อไป ซึ่งแต่ละกระบวนการมีเทคนิคและข้อดี ข้อเสียแตกต่างกันไปดังนี้

2.2 การบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักผสม [7, 8, 9]

กระบวนการกำจัดโลหะหนักออกจากสารละลาย อาจแบ่งกระบวนการเป็น 2 กลุ่มคือ กระบวนการบำบัดทางชีวภาพ (Biological Treatment) และกระบวนการบำบัดทางเคมี (Chemical Treatment) ซึ่งมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป ดังนี้

2.2.1 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process)

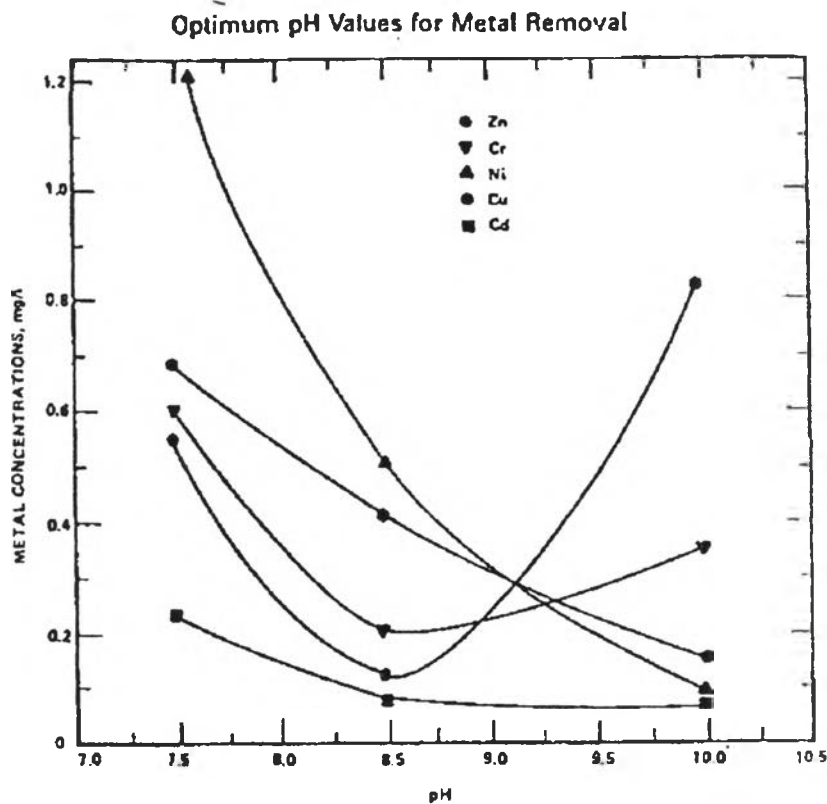
การดูดซับ คือ กระบวนการที่ใช้การเก็บสะสมสารที่ละลายอยู่ในสารละลาย ไว้ในผิวหน้าวัสดุที่เหมาะสม การดูดซับด้วยคาร์บอนเป็นกระบวนการที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ เช่น ไนโตรเจน, ซัลไฟด์, และโลหะหนัก ในการบำบัดน้ำเสียมีการพัฒนาใช้การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวมากและมีขนาดเล็ก โดยมากการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์นั้นมักใช้เป็นกระบวนการบำบัดต่อจากกระบวนการทางชีวภาพ

ซึ่งกระบวนการนี้มีข้อดีคือ ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ทำจากวัตถุดิบที่หาง่ายและราคาถูก เช่น กะลามะพร้าว, ทะลายปาล์ม เป็นต้น แต่คุณภาพที่ได้จะแตกต่างกันไป นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์ที่ใช้แล้วสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกครั้งหลังจากผ่านการออกซิไดซ์สารที่ถูกเก็บกักอยู่ในช่องว่างของถ่านกัมมันต์ แต่ทุกครั้งที่มีการออกซิไดซ์ 5 -10% ของพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์จะถูกทำลาย ส่วนข้อจำกัดของกระบวนการนี้คือ ถ่านกัมมันต์มีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา (Selectivity) ต่ำนั้นหมายความว่าถ้าในสารละลายมีสารที่ต้องการกำจัดเพียงชนิดเดียวประสิทธิภาพในการกำจัดจะค่อนข้างสูง แต่ถ้าเมื่อไรก็ตามที่ในสารละลายมีสารหลายชนิดอยู่ปนกันกับสารที่ต้องการกำจัดซึ่งแต่ละชนิดมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน ในกรณีนี้ประสิทธิภาพการทำงานของถ่านกัมมันต์จะลดลงเนื่องจากเกิดความต้านทานจากสารชนิดอื่นเพราะสารที่มีขนาดเล็กกว่าจะถูกดูดซับได้ดีกว่า ซึ่งสารใดที่จะถูกดูดซับได้ดีกว่านั้นขึ้นกับขนาดโมเลกุล, adsorptive affinities, และค่าความเข้มข้น ข้อเสียอีกประการคือ เครื่องปฏิกรณ์อาจเกิดการอุดตันได้ง่าย

2.2.2 กระบวนการตกตะกอนทางเคมี (Chemical Precipitation Process)

กระบวนการนี้มักใช้เป็นกระบวนการก่อนการบำบัด (pretreatment) หรือกระบวนการบำบัด (Treatment) น้ำเสียที่มาจากชุมชนและจากโรงงาน โดยการใส่สารตกตะกอนเช่น alum, ปูนขาว, หรือเกลือของเหล็กและพอลิเมอร์ ซึ่งสารเหล่านี้ จะทำปฏิกิริยากับมวลสารซึ่งอยู่ในรูปของไอออน (ionize form) เป็นสารใหม่ที่ไม่ละลายน้ำ หรือมีความสามารถในการละลายลดลงอย่างมาก จึงทำให้สารดังกล่าวรวมตัวอยู่ในรูปของตะกอน ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการตกตะกอนจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของสารที่ละลายอยู่ในสารละลาย นอกจากนี้ กระบวนการนี้ยังก่อให้เกิดตะกอนจำนวนมากที่ต้องมีการบำบัดต่อไป

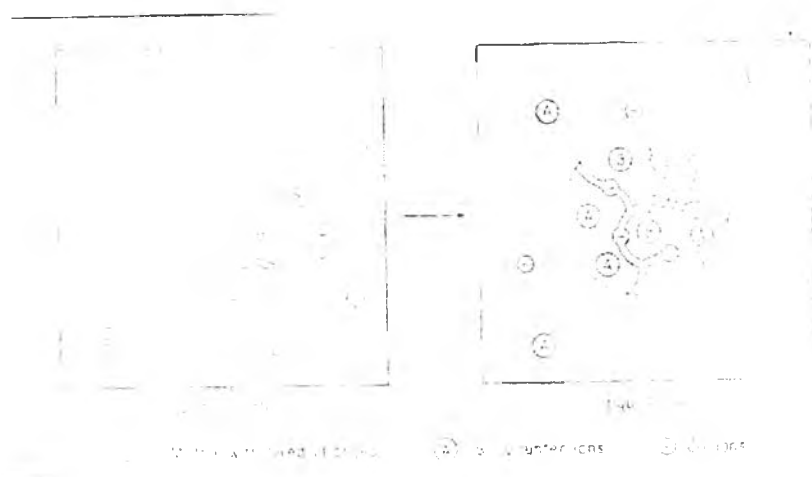
วิธีนี้จะแยกโลหะที่ผสมกันออกจากกัน โดยหลักการที่สารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายไม่เท่ากันที่ค่าความเป็นกรด - เบสต่างกันคือ ทองแดงจะตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรด - เบสสูงกว่า 5 สังกะสีตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรด - เบสสูงกว่า 6 นิกเกิลตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรด - เบสสูงกว่า 7.5 ส่วนโครเมียมตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรด - เบสระหว่าง 8.5 - 9



รูปที่ 2.1 ค่าความเข้มข้นของโลหะที่ละลายในน้ำเสียที่ค่าความเป็นกรด - เบส ต่าง ๆ [8]

2.2.3 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) [10] การแลกเปลี่ยนไอออนมีความหมายโดยทั่วไปหมายถึง วัสดุที่มีไอออนเป็นส่วนประกอบไม่ว่าจะเป็นไอออนบวกหรือไอออนลบและไอออนดังกล่าวสามารถถูกแลกเปลี่ยนด้วยไอออนชนิดเดียวกันและจำนวนเท่ากันระหว่างวัสดุและสารละลายที่วัสดุนั้นละลายอยู่ได้ด้วย โดยวัสดุที่มีไอออนลบเป็นองค์ประกอบเรียกว่า anion exchanger ส่วนวัสดุที่มีไอออนบวกเป็นองค์ประกอบเรียกว่า cation exchanger สารแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchanger) มีสมบัติพิเศษคือ มีโครงสร้างที่มีลักษณะเฉพาะดังนี้ โครงสร้างหลัก (frame work) จะเชื่อมกันอยู่ด้วยพันธะเคมีหรือพลังงานแลตทิซ (lattice energy) โครงสร้างหลักนี้มีประจุบวกหรือประจุลบเป็นองค์ประกอบ และเมื่อมีไอออนตรงข้ามเข้ามาเป็นส่วนประกอบเพิ่มเรียกว่า ไอออนแลกเปลี่ยน (counter ion) เพื่อปรับสมดุล แต่ไอออนแลกเปลี่ยนนี้สามารถเคลื่อนที่และถูกแทนที่ด้วยไอออนชนิดเดียวกันจากสารละลายได้ต่างจากไอออนในโครงสร้างหลัก

ดังนั้นเมื่อนำสารแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลาย ไอออนจากสารนั้นจะเคลื่อนที่ออกเข้าสู่สารละลายและไอออนที่มีประจุชนิดเดียวกันจากสารละลายก็จะเคลื่อนที่เข้ามาแทนที่ไอออนที่หลุดออกไป หลักการทำงานของสารแลกเปลี่ยนแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของสารแลกเปลี่ยน [10]

ในระบบการบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักเจือปนอยู่ตามปกติใช้การแลกเปลี่ยนไอออนด้วยเรซิน โดยอาศัยหลักการที่ไอออนแต่ละชนิดมีความชอบหรือถูกดูดซับโดยเรซินได้ไม่เท่ากัน ประเภทของเรซินแบ่งออกเป็น 4 ประเภทย่อยดังนี้

1. Weak acid cation resins เป็นเรซินที่สามารถจับไอออนบวกโดยมีปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนดังนี้



ควรควบคุมความเป็นกรด - เบสให้อยู่สูงกว่า 7 มิฉะนั้นจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ การนำกลับมาใช้ใหม่สามารถทำได้โดยล้างด้วยกรด เช่น กรดเกลือ (HCl) หรือ กรดซัลฟูริก (H₂SO₄)

2. Strong acid cation resins เป็นเรซินที่สามารถจับไอออนบวก สามารถแตกตัวได้ดีกว่า Weak acid cation resins จึงทำงานได้ในช่วงความเป็นกรด - เบสที่กว้างกว่า และการนำกลับมาใช้ใหม่ต้องล้างด้วยกรดเช่นเดียวกันแต่ต้องใช้ในปริมาณที่มากกว่า

3. Weak base anion resins เป็นเรซินที่สามารถจับไอออนลบควรควบคุมให้มีความเป็นกรด - เบสอยู่ต่ำกว่า 7 เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นดังนี้



เรซินนี้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการล้างด้วยเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

4. Strong base anion resins สามารถจับไอออนลบได้ทุกตัวทั้งที่มาจากกรดแก่หรือกรดอ่อน ควรควบคุมให้มีความเป็นกรด - เบสอยู่ต่ำกว่า 7 และการนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการล้างด้วยเบสเช่นเดียวกับ Weak base anion resins แต่ต้องใช้ในปริมาณที่มากกว่า

ข้อดีของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน [9] คือ

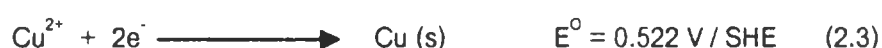
- มีความคุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์ในการกำจัดน้ำเสียที่ค่าความเข้มข้นโลหะต่ำ ๆ เพราะความรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับไอออนที่ต้องการแลกเปลี่ยน และเรซินที่เลือกใช้
- โดยหลักการแล้วสารละลายที่ผ่านกระบวนการนี้จะมีความบริสุทธิ์สูงแม้ว่าจะมีความหลากหลายของไอออนในสารละลายขาเข้า เนื่องจากเรซินมีหลายชนิดและมีค่าในการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูง
- มีอายุการใช้งานนานเพราะการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ ทำให้เรซินที่ผ่านกระบวนการสามารถถูกรีเจนเนอเรต (regenerate) กลับมาใช้ใหม่ได้

ข้อจำกัดของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน คือ สารละลายที่จะผ่านเข้ากระบวนการนี้ ต้องมีการกำจัดสารเจือปนชนิดอื่นออกไปก่อน ดังนั้นการบำบัดเบื้องต้นจึงเป็นสิ่งสำคัญสำหรับกระบวนการนี้

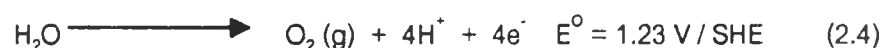
2.2.4 กระบวนการไฟฟ้าเคมี (Electrochemical process)

เราสามารถแยกไอออนโลหะในสารละลายได้อย่างง่ายด้วยการผ่านกระแสไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอกไปยังขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วที่จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ไอออนในสารละลายสามารถถูกแยกออกจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้า

ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด :



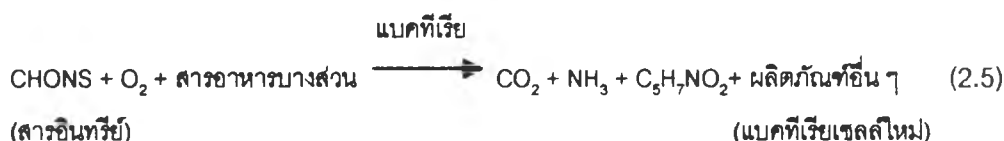
ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด :



กระบวนการไฟฟ้าเคมีมีข้อดีคือ เป็นกระบวนการที่มีค่าใช้จ่ายในการดำเนินการต่ำไม่จำเป็นต้องเติมสารเคมีอื่นลงในระบบ, มีความห่วงใยและมีค่าในการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูง กล่าวคือ สามารถดำเนินการที่ค่าความเข้มข้นในหน่วยไมโครโมลาร์ได้, ไม่ก่อให้เกิดตะกอนหรือของเสียที่ต้องมีกระบวนการบำบัดต่อไป

2.2.5 กระบวนการทางชีวภาพ (Biological process) [7, 9]

เป้าหมายหลักของกระบวนการทางชีวภาพคือ การกำจัดหรือการลดความเข้มข้นของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่มีอยู่ในน้ำเสีย สารดังกล่าวเหล่านี้จะถูกย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ และเมื่อน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการนี้แล้วสามารถนำไปใช้ในการเกษตรได้อีกครั้ง จุลินทรีย์ที่สำคัญในการบำบัดน้ำเสีย คือ แบคทีเรีย, เชื้อรา, และโปรโตซัว แต่ส่วนมากจะใช้แบคทีเรีย กระบวนการทางชีวภาพแบ่งตามลักษณะการดำรงชีวิตของแบคทีเรียได้เป็น 2 ประเภทคือกระบวนการทางชีวภาพแบบใช้ออกซิเจน (Aerobic Process) และกระบวนการทางชีวภาพแบบไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic Process) พื้นฐานทางทฤษฎีของระบบบำบัดทั้งสองนี้เหมือนกันคือ น้ำเสียที่มีสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์เป็นองค์ประกอบจะถูกป้อนเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ที่มีแบคทีเรียอยู่ แบคทีเรียจะย่อยสลายสารดังกล่าวเพื่อใช้เป็นอาหารและใช้ในการเจริญเติบโตตั้งสมการ



ในระบบบำบัดด้วยกระบวนการทางชีวภาพแบบใช้ออกซิเจน เพื่อให้ระบบดำเนินไปอย่างมีประสิทธิภาพจึงต้องมีการเพิ่มการเป่าอากาศซึ่งจะช่วยให้มีการผสมอย่างทั่วถึงของสารภายในถังปฏิกรณ์ จากนั้นสารละลายจะถูกปล่อยออกจากปฏิกรณ์แล้วเข้าสู่ถังตกตะกอนเพื่อแยกแบคทีเรียและสารละลายที่ผ่านการบำบัดออกจากกัน โดยสารละลายอาจผ่านสู่กระบวนการบำบัดต่อไปหรืออาจถูกปล่อยทิ้งได้เลย ส่วนตะกอนที่ประกอบด้วยแบคทีเรานั้น บางส่วนจะถูกป้อนกลับเข้าสู่ระบบบางส่วนจะถูกปล่อยทิ้งเพื่อรักษาปริมาณของแบคทีเรียและตะกอนทิ้งให้คงที่ ซึ่งในการบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักเป็นส่วนประกอบนั้นระบบนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้เช่น

กันแต่ต้องเป็นน้ำเสียที่มีปริมาณโลหะเจือปนอยู่น้อยและมีอัตราการไหลต่ำ และข้อจำกัดของกระบวนการนี้คือ ระบบมีความไวต่อสิ่งแวดลอมเช่น อุณหภูมิ, ค่าความเป็นกรด - เบส, ปริมาณสารที่มีพิษ และอัตราการไหลของสารละลาย

จากข้อดีและข้อเสียของกระบวนการบำบัดต่าง ๆ ที่ได้กล่าวมาแล้ว พบว่ากระบวนการโดยส่วนมากต้องมีการบำบัดรองรับของเสียที่ออกจากกระบวนการ ซึ่งเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายและยังมีความเสี่ยงต่อการปนเปื้อนของสารพิษออกสู่สิ่งแวดล้อมอีกด้วย แต่กระบวนการไฟฟ้าเคมีจะพบปัญหาน้อยที่สุด โดยเฉพาะในการกำจัดโลหะที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้และเป็นการลดปริมาณตะกอนอีกทางหนึ่ง จึงเป็นแนวทางที่น่าสนใจที่จะนำมาใช้ในการบำบัดแทนกระบวนการที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน ในหัวข้อต่อไปจึงขอกล่าวถึงทฤษฎีต่าง ๆ เกี่ยวกับกระบวนการไฟฟ้าเคมี

2.3 การแยกโลหะด้วยกระบวนการไฟฟ้าเคมี [1, 11, 12, 13, 14]

กระบวนการไฟฟ้าเคมีคือ กระบวนการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเพื่อก่อให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี กระบวนการนี้ได้ถูกค้นพบเมื่อกลางศตวรรษที่ 19 การเปลี่ยนแปลงทางปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นได้โดยการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไป-มาระหว่างขั้วไฟฟ้า (Electrode) 2 ขั้วที่ต่ออยู่กับเครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอก [12] หลักการขั้นพื้นฐานสำหรับปรากฏการณ์ไฟฟ้าเคมี ถูกค้นพบโดย Michael Faraday และนักวิทยาศาสตร์คนอื่น ๆ ก่อนที่จะมีการค้นพบอิเล็กตรอนโดย J.J. Thomson ในปี 1893

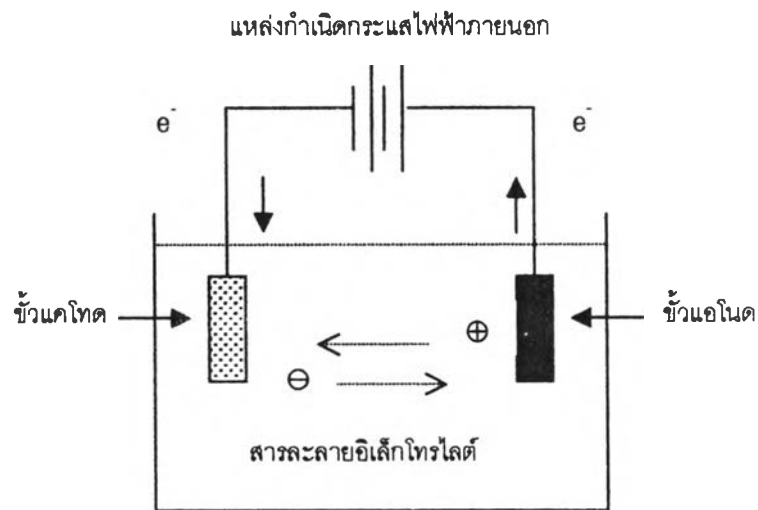
ในช่วง 4 ทศวรรษที่ผ่านมา มีการศึกษากลไกและศึกษาพลศาสตร์ (dynamics) ของกระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอน โดยเน้นในเรื่องกลไกการเกิดปฏิกิริยาอันซับซ้อนของไอออนโลหะอันเชื่อมโยงไปสู่การประยุกต์ใช้กระบวนการไฟฟ้าเคมีกับการศึกษาด้านสารอินทรีย์, สารอนินทรีย์ และ ชีวเคมี ซึ่งในปัจจุบันกระบวนการไฟฟ้าเคมีได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในหลาย ๆ ด้าน รวมทั้งการบำบัดน้ำเสียด้วย

ดังที่กล่าวมาแล้วว่ากระบวนการไฟฟ้าเคมีเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารละลายและผิวหน้าขั้วไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงทางเคมีนี้เกิดขึ้นได้โดยอาศัยพลังงานไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอก [1] โดยการให้กระแสไฟฟ้าผ่านขั้วไฟฟ้าเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชันของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ไอออนโลหะทำหน้าที่เป็นสารออกซิไดซ์จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะเกาะที่ขั้วไฟฟ้าจึงสามารถแยกโลหะออกมาจากสารละลายได้ ส่วนประกอบที่สำคัญของกระบวนการนี้คือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์, ขั้วไฟฟ้า และแหล่งกำเนิดไฟฟ้าภายนอก

แหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอก เป็นส่วนที่ควบคุมปริมาณของกระแสไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้าผ่านเข้าสู่ระบบ

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำหน้าที่ส่งผ่านกระแสไฟฟ้าโดยผ่านทางไอออนต่าง ๆ ที่อยู่ในสารละลาย ซึ่งไอออนเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการส่งกระแสผ่านไปยังขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ในกระบวนการไฟฟ้าเคมี สมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาและกระบวนการ อาทิเช่น องค์ประกอบ, ความเข้มข้น, ค่าความเป็นกรด - เบส หรือแม้กระทั่งอุณหภูมิ

พิจารณาการเดินทางของอิเล็กตรอนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อต่อแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอกเข้ากับขั้วไฟฟ้าทั้งสองซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในอิเล็กโทรไลต์เซลล์ แสดงดังรูปที่ 2.3

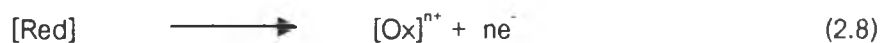


รูปที่ 2.3 กระบวนการไฟฟ้าเคมี

กระแสไฟฟ้าภายนอกจะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าผลักดันให้อิเล็กตรอนในเส้นลวดเคลื่อนที่ไปในทิศทางตามลูกศรไปยังขั้วไฟฟ้า โมเลกุลหรือไอออนของสารออกซิไดซ์ในสารละลายจะถ่ายโอนเข้าสู่ผิวหน้าของขั้วโดยการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับอิเล็กตรอนดังนี้



เราเรียกขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันหรือขั้วลบว่า “ขั้วแคโทด (Cathode)” ส่วนขั้วทางขวามีชื่อในรูปที่ 2.3 โมเลกุลหรือไอออนของสารรีดิวซ์ในสารละลายจะถูกออกซิไดซ์ซึ่งจะให้อิเล็กตรอนออกสู่ระบบดังสมการ



เราเรียกขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือขั้วบวกว่า "ขั้วแอโนด (Anode)" ซึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่จากขั้วแอโนดผ่านสายไฟของแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอกสู่ขั้วแคโทด

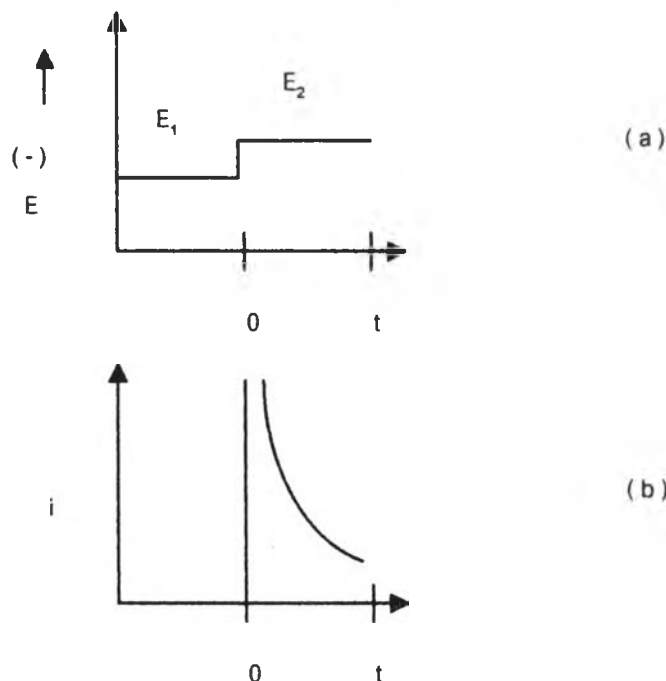
2.4 การควบคุมการทำงานของระบบการไฟฟ้าเคมี

สามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้าให้คงที่ และการทำงานแบบควบคุมกระแสไฟฟ้าให้คงที่ซึ่งหลักการทำงานแต่ละแบบเป็นดังนี้

2.4.1 การทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้าให้คงที่ [10]

(Controlled – Potential Method or Potentiostatic Mode)

พื้นฐานของการทำงานเป็นการควบคุมค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ให้คงที่ อยู่ที่ค่ากระแสไฟฟ้าในระบบจะเปลี่ยนแปลงไปกับเวลา เมื่อปรับค่าความต่างศักย์เพียงพอไอออนบวกในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ผิวของขั้วแคโทด ซึ่งจะทำให้ความเข้มข้นของไอออนที่บริเวณผิวหน้ามีค่าต่ำลง ผลที่เกิดจากการทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่แสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้ากับเวลา เมื่อมีการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์จาก E_1 เป็น E_2 ที่ขั้วแคโทด



รูปที่ 2.4 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์กับเวลาในการควบคุมแบบศักย์ไฟฟ้าคงที่
(b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาในการควบคุมแบบศักย์ไฟฟ้าคงที่

E_1 คือ ค่าความต่างศักย์เริ่มต้นก่อนการเกิดปฏิกิริยา และ E_2 คือ ค่าความต่างศักย์ที่เป็น diffusion limited rate หรือเป็น mass transfer limited ซึ่งตัวออกซิไดซ์จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ทำให้ความเข้มข้นของไอออนบวกที่ผิวหน้าของขั้วแคโทดลดลงจนเกือบเป็นศูนย์ การลดลงของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะมีผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าของระบบลดลงดังแสดงในรูป 2.4 (b) เนื่องจากค่ากระแสไฟฟ้าเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น ($i = kc$)

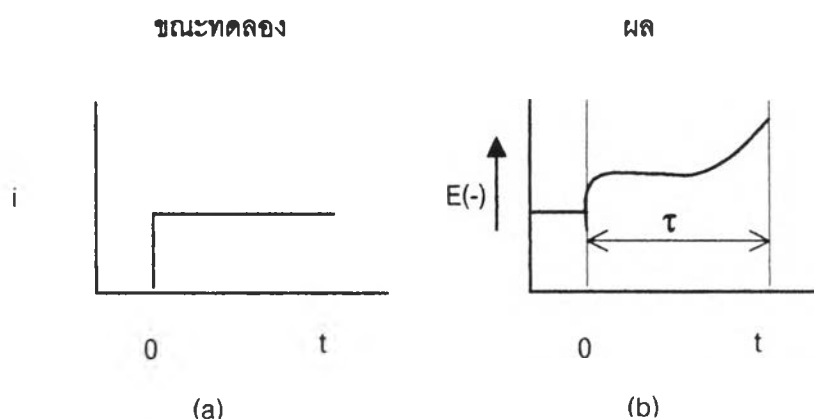
2.4.2 การทำงานแบบควบคุมกระแสไฟฟ้าให้คงที่

(Controlled – Current Method or Galvanostatic Mode)

การทำงานที่ ควบคุมกระแสไฟฟ้าในระบบให้คงที่ ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะเปลี่ยนไปกับเวลา วิธีการนี้เรียกว่า Chronopotentiometry หรือ Chronopotentiometric technique เมื่อควบคุมให้กระแสไฟฟ้าผ่านขั้วไฟฟ้าทั้งสองคงที่ ทำให้สารออกซิไดซ์ (M^{n+}) เกิดปฏิกิริยารีดักชันกลายเป็นสารรีดิวซ์ (M) ด้วยอัตราที่คงที่



ดังนั้นค่าความต่างศักย์จะแปรตามค่าความเข้มข้นของตัวรีดิวซ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลง M^{n+}/M ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับเวลา เมื่อเวลาผ่านไปความเข้มข้นของ M^{n+} ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าลดลง ค่าความต่างศักย์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าก็จะลดลงด้วย ในช่วงเวลาที่เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์โดยที่กระแสไฟฟ้าคงที่เรียกว่า Transition time (τ) ซึ่งค่านี้สัมพันธ์กับความเข้มข้นและสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficient) ดังรูปที่ 2.5 [1]



รูปที่ 2.5 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาในการควบคุมแบบกระแสไฟฟ้าคงที่
(b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์กับเวลาในการควบคุมแบบกระแสไฟฟ้าคงที่

ค่าความต่างศักย์ที่เปลี่ยนแปลงไปกับความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์สามารถแสดงได้ตามสมการของเนิร์นส (Nernst's equation)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (2.10)$$

เมื่อ	E	=	ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ณ สภาวะใด ๆ (โวลต์)
	E°	=	ค่าความต่างศักย์มาตรฐานระหว่างขั้วแคโทดและสารละลาย (โวลต์)
	R	=	ค่าคงที่ของแก๊สเท่ากับ 8.314 (จูลต่อโมลต่อเคลวิน)
	T	=	อุณหภูมิ (เคลวิน)
	n	=	จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา (ประจุต่อโมล)
	F	=	ค่าคงที่ฟาราเดย์เท่ากับ 96,500 (แอมแปร์ · วินาทีต่อประจุ)
	$[ox], [red]$	=	ความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ตามลำดับ (โมลต่อลิตร)

เพื่อให้ได้อัตราในการกำจัดสูงสุด การรีดักชันของไอออนโลหะควรเป็นการควบคุมแบบถ่ายโอนมวลสาร (mass transport control) [15] สมการแสดงอัตราในการนำกลับโลหะออกจากสารละลาย เขียนได้ดังนี้

$$-V \frac{dc}{dt} = \frac{-I_L}{nF} = k_m A_e \quad (2.11)$$

เมื่อ	V	=	ปริมาตรของสารละลาย (ลูกบาศก์เซนติเมตร)
	c	=	ความเข้มข้นของไอออนโลหะ (โมลต่อลิตร)
	t	=	เวลา (วินาที)
	I_L	=	กระแสจำกัด (limiting current) (แอมแปร์)
	k_m	=	สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสาร (mass transfer coefficient)
	A_e	=	พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (ตารางเมตร)

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ 2.8 เทียบกับเวลาจะได้สมการดังนี้

$$\frac{c(t)}{c(0)} = \exp - \frac{k_m A_e}{V} t \quad (2.12)$$

เมื่อ $C(0)$ = ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)
 $C(t)$ = ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เมื่อเวลาเปลี่ยนไป (โมลต่อลิตร)
 t = เวลา (วินาที)

จากสมการจะเห็นได้ว่าอัตราการแยกไอออนขึ้นกับตัวแปรที่สำคัญคือ

1. การถ่ายโอนมวลสารจากสารละลายสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ขึ้นกับสมบัติของอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า การกวนจะช่วยเพิ่มการถ่ายโอนมวลสาร
2. พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า

2.5 ตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า [1]

พิจารณาสมการที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ การเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยขั้นตอนที่เปลี่ยนตัวออกซิไดซ์ที่ละลายอยู่ในสารละลายให้กลายเป็นตัวรีดิวซ์ ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย กระบวนการต่าง ๆ ดังนี้

2.5.1 การถ่ายโอนมวลสาร (ถ่ายโอนตัวออกซิไดซ์ในสารละลายสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า)

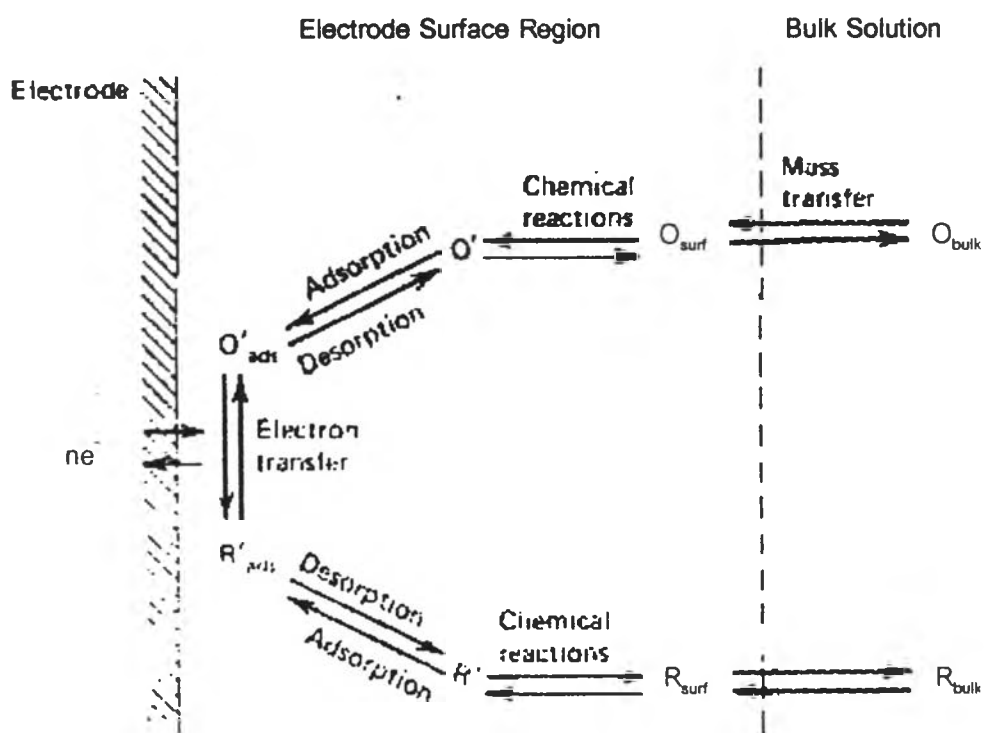
[12] การถ่ายโอนมวลสารในสารละลายประกอบด้วย 3 กลไกด้วยกันคือ ไมเกรชัน (migration), การแพร่ (diffusion), และ การพา (convection) ซึ่งสามารถอธิบายแต่ละกระบวนการได้ดังนี้

ไมเกรชัน เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในสารละลายนั้น โดยไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแคโทดและไอออนลบจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแอโนด ความเร็วของการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาหรือเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าของขั้วอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแต่ศักย์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น ซึ่งมีผลให้การไหลของกระแสในวงจรมันเพิ่มขึ้นหรือลดลงไปด้วย นอกจากนี้ถ้ามีไอออนที่มีประจุเท่ากันจำนวนมากอยู่รวมกัน จะเกิดการแย่งการเคลื่อนที่แบบไมเกรชัน ทำให้มีการสูญเสียกระแสส่วนหนึ่งไปในการเคลื่อนที่ของไอออนที่ไม่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยา

การแพร่ เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า จนกว่าจะไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นในสารละลาย อัตราเร็วในการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น

การพา ของไอออนหรือโมเลกุลเข้าหาหรือออกจากขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้เนื่องมาจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่นของสารละลาย

- 2.5.2 การถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า
- 2.5.3 การเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอน
- 2.5.4 ปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เช่น ปฏิกิริยาการดูดซับ (adsorption) ปฏิกิริยาการถ่าย (desorption) , ปฏิกิริยาอิเล็กโทรดีโพสิชัน ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย [1]

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า (V) เป็นอัตราส่วนโดยตรงกับกระแสไฟฟ้า และ

Electrolysis rate

$$i(\text{Ampere}) = \frac{dQ}{dt} (\text{Coulomb/second}) \quad (2.12)$$

$$\frac{Q}{nF} \left(\frac{\text{Coulomb}}{\text{Coulomb/mole}} \right) = N (\text{Mole}) \quad (2.13)$$

$$v(\text{mole/sec}) = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (2.14)$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าจะซับซ้อนกว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพราะว่าปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาเกิดที่พื้นที่ระหว่างผิวขั้วไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับการถ่ายโอนมวลสารสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และผลของพื้นที่ผิวที่อาจส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ในหน่วยของ โมลต่อวินาที ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิว ดังสมการที่

$$v(\text{mol/sec} \cdot \text{m}^2) = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (2.15)$$

เมื่อ j = ความหนาแน่นกระแส (แอมแปร์ต่อตารางเมตร)

ส่วนความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวออกซิไดซ์ในสารละลายขึ้นอยู่กับอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารละลายและผิวหน้าของขั้วแคโทด ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา (k_{∞}) และความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์ โดยที่ตัวแปรทั้งสองต่างก็เป็นฟังก์ชันกับค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทด ($\Delta E^{\circ}_{\infty}$) ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยสมการของเนิร์ส (Nerst's equation) (2.10) ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ในเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ว่า ค่าความต่างศักย์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าพลังงานอิสระ (Gibbs free Energy) ดังสมการที่ 2.16

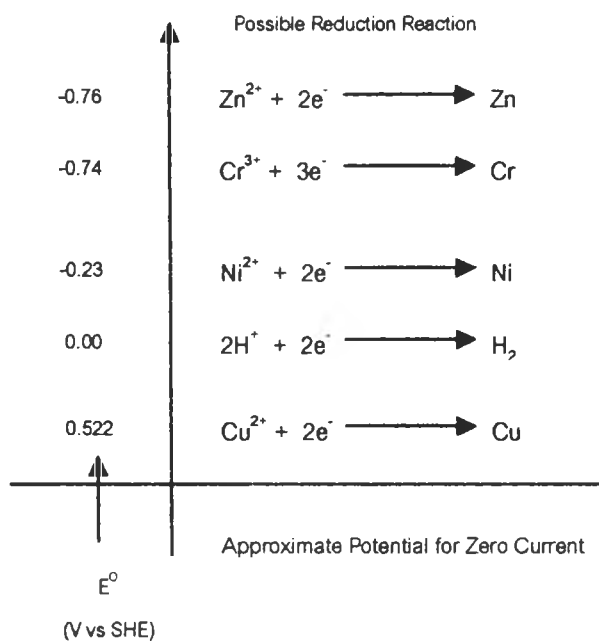
$$-\Delta G^{\circ} = nFE^{\circ} = RT \ln k_{\infty} \quad (2.16)$$

เมื่อ ΔG° คือ พลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free Energy) (กิโลจูล)

k_{∞} คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา

ค่าพลังงานอิสระนี้สามารถอธิบายแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ได้ ว่าเมื่อพลังงานอิสระเป็นลบปฏิกิริยานั้นสามารถเกิดขึ้นได้เอง ดังนั้นเพื่อให้เป็นไปตามกฎ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาต้องมีค่าเป็นบวก จึงจะมีแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยา

ในกรณีที่สารละลายมีตัวออกซิไดซ์ (ไอออนโลหะ) หลาย ๆ ชนิด ละลายผสมกันอยู่ การเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทด จะเรียงตามลำดับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่ 25 องศาเซลเซียส (E°) ซึ่งหมายความว่าตัวออกซิไดซ์ที่มีค่าความศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานมากกว่า จะเกิดปฏิกิริยาได้ก่อนหรือสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าตัวออกซิไดซ์ตัวอื่น ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของแต่ละธาตุแสดงดังรูปที่ 2.7



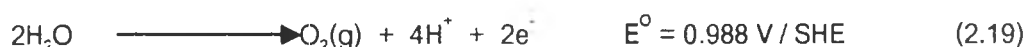
รูปที่ 2.7 การเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของแต่ละธาตุ [1]

พบว่าไอออนของทองแดงมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานสูงที่สุดซึ่งก็หมายความว่าทองแดงมีความว่องไวในการรับอิเล็กตรอนหรือมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเร็วที่สุด ดังนั้นทองแดงจะถูกนำกลับด้วยวิธีไฟฟ้าเคมีได้ก่อนโลหะอื่น เพราะไอออนของโลหะอื่นมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานค่อนข้างต่ำโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันมีน้อย นอกจากนี้ยังมีโมเลกุลของน้ำและไฮโดรเจนไอออนในสารละลายที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันแข่งกับไอออนต่างๆ ได้อีกด้วย โดยโมเลกุลของน้ำอาจถูกรีดิวซ์หรือถูกออกซิไดซ์แล้วกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทดหรือแก๊สออกซิเจนที่ขั้วแอโนด ตามปฏิกิริยา

ปฏิกิริยารีดักชันของน้ำที่ขั้วแคโทด



ปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่ขั้วแอโนด



ดังนั้นธาตุชนิดอื่นที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานน้อยกว่าน้ำ จะเกิดการรีดิวซ์ของธาตุได้ยากกว่าการรีดักชันของน้ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้อาจต้องใช้กระแสสูงมากในการนำกลับโลหะอื่นที่ไม่ใช่ทองแดง หรืออาจต้องหากระบวนการบำบัดต่อไป

2.6 กฎของฟาราเดย์ (Faraday's Law) [16]

ไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) พบความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกระแสไฟฟ้าและการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าเมื่อต้นศตวรรษที่ 19 โดยพบว่าการเปลี่ยนแปลงทางเคมีในกระบวนการไฟฟ้าเคมี จะมีความสัมพันธ์กับปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และระยะเวลา

เมื่อให้กระแสไฟฟ้าค่าหนึ่งเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะที่ขั้วแคโทด ปริมาณของโลหะที่เกิดปฏิกิริยานั้นสามารถวัดได้โดยการใช้กฎของฟาราเดย์ ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$m = \frac{sMt}{nF} \quad (2.20)$$

- เมื่อ m คือ มวลของสารที่ควรจะเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎี (กรัม)
 s คือ จำนวนโมลของตัวออกซิไดซ์ตามสมการเคมี
 M คือ มวลโมเลกุล (กรัมต่อกรัมโมล)

สมการดังกล่าวจะให้ได้เมื่อเป็นกระบวนการควบคุมค่ากระแสไฟฟ้าให้คงที่ แต่ในกรณีที่กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองไม่คงที่ ต้องหาค่ากระแสไฟฟ้าโดยประมาณตลอดการทดลองดังสมการ

$$Q = \int_0^t Idt \quad (2.21)$$

มวลของสารที่คำนวณได้จากกฎฟาราเดย์ คือ มวลของสารที่ควรเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎี หมายความว่ากระแสไฟฟ้าทั้งหมดที่ให้แก่ระบบถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนโลหะทั้งหมด ในทางปฏิบัติปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ให้กับระบบไม่ได้ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการทั้งหมด เนื่องจากสูญเสียไปในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง อาทิเช่น การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทดหรือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเป็นแก๊สออกซิเจนที่ขั้วแอโนด หรือ อาจเกิดจากความต้านทานต่าง ๆ เนื่องจากมีตัวออกซิไดซ์หลายชนิดละลายอยู่รวมกันในสารละลาย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการวัดประสิทธิภาพเชิงกระแส (Current Efficiency, ϕ_c) ดังสมการ

$$\phi_c = \frac{\text{Actual Mass}}{\text{Theoretical Mass}} \quad (2.22)$$

2.7 การบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะผสมด้วยวิธีอิเล็กโทรไลต์โพสิชัน

การนำโลหะกลับคืนโดยกระบวนการนี้มีความรวดเร็ว แม่นยำเพราะมีค่าในการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูง และข้อได้เปรียบของกระบวนการนี้คือ ไอออนโลหะสามารถนำกลับคืนได้ในรูปของโลหะบริสุทธิ์ หลักการทำงานของกระบวนการมีดังนี้

ผ่านกระแสจากแหล่งกำเนิดกระแสภายนอกสู่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยไอออนบวกและไอออนลบ ก่อให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ที่จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะทำให้กระแสเดินทางครบวงจร

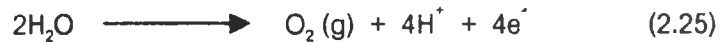
กระบวนการอิเล็กโทรลิซิสโพสิชันที่จะเกิดขึ้นที่พื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้ามีดังนี้

- กระบวนการรีดักชันของไอออนโลหะที่ขั้วแคโทด
- เกิดรีดักชันของน้ำได้ แก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด
- เกิดออกซิเดชันของน้ำได้แก๊สออกซิเจนที่ขั้วแอโนด

ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด



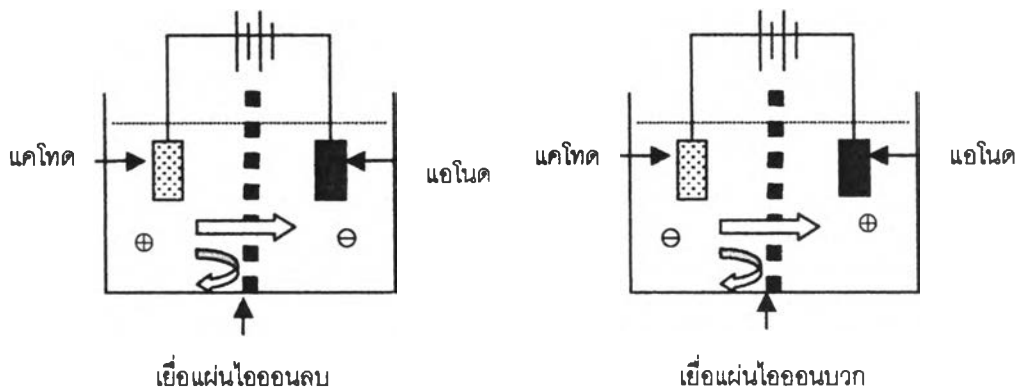
ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด



ดังที่กล่าวมาแล้วว่าไอออนใดที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานสูงที่สุดสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ก่อน แต่เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยไอออนของโลหะหลายชนิดคือ ทองแดงไอออน, นิกเกิลไอออน, สังกะสีไอออน และโคบอลต์ไอออนละลายอยู่ร่วมกัน ดังนั้นไอออนทองแดงสามารถแยกออกจากสารละลายได้ก่อน ไอออนที่สามารถแยกได้เป็นไอออนที่สองถ้าพิจารณาตามค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานแล้ว คือ นิกเกิล ซึ่งในขณะที่เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรลิซิสโพสิชันเพื่อแยกโลหะนิกเกิลออกจากสารละลาย ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดและขั้วแอโนดเป็นไปตามสมการที่ 2.24 และ 2.25 ซึ่งในการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะใช้กระแสไฟฟ้าที่ควรใช้ในปฏิกิริยาอิเล็กโทรลิซิสโพสิชันบางส่วน จึงทำให้ประสิทธิภาพเชิงกระแสต่ำลงดังนั้นในการกำจัดไอออนของโลหะชนิดอื่นที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานต่ำกว่าน้ำจำเป็นต้องหากระบวนการบำบัดอื่นต่อไป

2.8 การบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะผสมด้วยวิธีการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า [17, 18, 19]

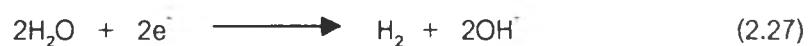
เนื่องจากมีโลหะบางชนิดเช่น โครเมียมที่ไม่สามารถนำกลับโดยตรงด้วยวิธีอิเล็กโทรลิซิส เพราะโครเมียมไอออนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโครเมียมไตรวาเลนส์ไปเป็นโครเมียมเฮกซะวาเลนส์ที่ขั้วแอโนด และในทางกลับกันจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโครเมียมเฮกซะวาเลนส์ไปเป็นโครเมียมไตรวาเลนส์ที่ขั้วแคโทดตลอดเวลา ดังนั้นกระบวนการการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้เพื่อกำจัดโลหะดังกล่าวออกจากสารละลาย กระบวนการการตกตะกอนด้วยไฟฟ้ามีข้อดีคือ เป็นกระบวนการที่ทำให้โลหะตกตะกอนโดยไม่จำเป็นต้องมีการเติมสารเคมีลงในระบบซึ่งจะเกิดตะกอนจำนวนมากแต่ในทางตรงข้ามตะกอนจำนวนน้อยของโลหะจะตกตะกอน โดยการให้กระแสไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอกแก่ระบบ ซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือ ขั้วแคโทดและขั้วแอโนดวางคร่อมเยื่อแผ่น ดังรูปที่ 2.8



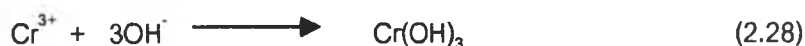
รูปที่ 2.8 ลักษณะการจัดวางอุปกรณ์สำหรับกระบวนการการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า

จากการดำเนินการคล้ายกับกระบวนการการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าทั่วไปคือ ที่ด้านแคโทด จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันร่วมกับการเกิดปฏิกิริยาฟิสิกส์ที่เพิ่มขึ้นของไฮดรอกไซด์ ดังสมการ

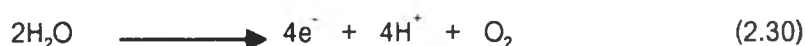
ปฏิกิริยาด้านแคโทด



และจะเกิด การตกตะกอนของไฮดรอกไซด์ของโลหะตามมา



ปฏิกิริยาด้านแอโนด



จากสมการพบว่าทางด้านขั้วแคโทดจะมีค่าความเป็นกรด - เบสเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีไฮดรอกไซด์ไอออนเกิดขึ้นอยู่ตลอดเวลา และไฮดรอกไซด์ไอออนก็จะเกิดปฏิกิริยากับไอออนโลหะต่อแล้วตกตะกอนในรูปโลหะไฮดรอกไซด์ ทำให้ความเข้มข้นของโลหะในส่วนของขั้วแคโทดลดลง

ในการทดลองปฏิกิริยาจะเกิดเร็วขึ้นเมื่อมีการติดตั้งเยื่อแผ่นเข้าไปในระบบ ซึ่งต่อไปจะกล่าวถึงทฤษฎีของเยื่อแผ่นสังเคราะห์เพื่อให้เข้าใจถึงหลักการทำงานของเยื่อแผ่น

2.9 เยื่อแผ่นสังเคราะห์ [20, 21, 22, 23]

สิ่งสำคัญของกระบวนการเยื่อแผ่นสังเคราะห์ คือ ต้องมีแรงขับเคลื่อนที่ทำให้สารละลายไหลผ่านเยื่อแผ่นและเกิดการแยก เช่นผลต่างของความเข้มข้น หรือผลต่างของความดัน ลักษณะที่สำคัญที่สุดของเยื่อแผ่นคือ มีสมบัติในการเลือกผ่านสารหนึ่งมากกว่าอีกสารอื่น การเลือกผ่านสารเป็นผลมาจากโครงสร้างทางเคมีหรือทางกายภาพ ซึ่งอาจพิจารณาได้จากการมี affinity ของเยื่อแผ่นต่อสารนั้น ๆ หรือจากขนาดของรูพรุนหรือจากการมีประจุของเยื่อแผ่น เป็นต้น

ข้อดีของกระบวนการเยื่อแผ่น

กระบวนการเยื่อแผ่นมีข้อได้เปรียบจากกระบวนการอื่น ๆ เช่น

1. เป็นการแยกตามขนาดโมเลกุล (รูปร่างหรือชนิดของประจุ) ซึ่งทำให้สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิปกติ จึงเหมาะสำหรับแยกสารที่สามารถเสื่อมสภาพเพราะความร้อนได้
2. กระบวนการเยื่อแผ่นส่วนใหญ่ใช้พลังงานในการแยกค่อนข้างต่ำ เพราะสามารถแยกได้โดยไม่ต้องเปลี่ยนเฟส ตัวอย่างเช่น กระบวนการแยกเกลือจากน้ำกร่อยหรือน้ำทะเล ถ้าใช้กระบวนการออสโมซิสผันกลับหรืออิเล็กโตรไดอะไลซิส จะมีข้อได้เปรียบทางด้านพลังงานมากกว่าการกลั่นหรือการต้มระเหย

3. ไม่ก่อให้เกิดของเหลือทิ้ง เพราะกระบวนการเยื่อแผ่นสามารถแยกผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ แล้วยังนำสารที่ผ่านการแยกหรือเรียกว่าเพอมีเอต (permiate) และสารที่เหลือจากการแยกเรียกว่ารีเทนเทต (retaintate) ไปใช้ต่อได้อีกเช่น การผลิตน้ำสะอาดจากน้ำทะเล ได้ เพอมีเอตคือน้ำจืด ส่วนสารละลายเกลือเข้มข้นสามารถนำไปต้มระเหย ตกผลึกเพื่อผลิตเกลือได้ หรือในกระบวนการบำบัดน้ำทิ้งบางชนิดที่ได้น้ำสะอาดกลับไปใช้ในกระบวนการ และได้ผลิตภัณฑ์เข้มข้นซึ่งใช้ประโยชน์ต่อไปได้
4. สามารถขยายขนาดจากระดับต้นแบบให้เป็นระดับอุตสาหกรรมได้ไม่ยาก เนื่องจากชุดเยื่อแผ่นมีลักษณะเป็นชุด (modular) หรือหน่วยและสามารถนำหน่วยย่อยมาต่อกันเพื่อเพิ่มพื้นที่ในการแยก
5. สามารถดำเนินการแบบกะ (batch) หรือแบบต่อเนื่อง (continuous) ตลอดจนถึงติดตั้งระบบควบคุมงานอัตโนมัติได้ไม่ยาก
6. มีขนาดกระทัดรัดไม่เปลืองพื้นที่ เพราะอุปกรณ์เยื่อแผ่นมีการออกแบบให้มีพื้นที่ในการกรองต่อหน่วยปริมาตรของอุปกรณ์สูง

ข้อจำกัดของกระบวนการเยื่อแผ่น

แม้ว่ากระบวนการเยื่อแผ่นจะมีประสิทธิภาพหรือศักยภาพในการประยุกต์ใช้แต่มีข้อจำกัดหรือข้อเสียเช่นเดียวกับกระบวนการอื่น ๆ อาทิเช่น

1. Concentration polarization (CP) หมายถึงการสะสมของโมเลกุล หรือ อนุภาคของตัวถูกละลายที่ไม่สามารถผ่านเยื่อแผ่นได้ทำให้ความเข้มข้นบริเวณผิวหน้าเยื่อแผ่นสูงกว่าในสารละลาย (หรือบริเวณที่อยู่ห่างออกไป) การลด CP ในระดับหนึ่งทำได้โดยออกแบบอุปกรณ์ให้มีการป้อนสารผ่านเยื่อแผ่นแบบไหลขวางและที่ความเร็วสูงซึ่งจะช่วยให้ตัวถูกละลายที่สะสมเกิดการแพร่กลับไปในสารละลาย
2. อาจเกิดการสะสมหรืออุดตันของตัวถูกละลายทั้งบนผิวหน้าเยื่อแผ่นและภายในรูพุน ซึ่งทำให้ฟลักซ์ของสารลดลงและยังส่งผลกระทบต่อสมรรถนะของกระบวนการเยื่อแผ่นด้วย
3. ความคงตัวของเยื่อแผ่น เยื่อแผ่นที่ผลิตจากพอลิเมอร์จะมีความคงตัวจำกัด เช่นเยื่อแผ่นจำพวกเซลลูโลส (cellulosics) คงตัวช่วง ค่าความเป็นกรด - เบส 4 – 8 ส่วนพอลิซัลไฟน์ (polysulfone) สามารถใช้งานในช่วงกว้างกว่า คือ ค่าความเป็นกรด - เบส 1 – 13 อุณหภูมิก็มีผลต่อเยื่อแผ่น ปัจจุบันการพัฒนาเยื่อแผ่นบางชนิด ที่ทนอุณหภูมิได้ถึง 60 – 80 องศาเซลเซียส เยื่อแผ่นบางชนิดไม่ทนต่อคลอรีนหรือตัวทำละลายอินทรีย์ ส่วนเยื่อแผ่นเซรามิกส์ (ceramics) มีความคงตัวต่ออุณหภูมิและสารเคมีดีมาก, สามารถฆ่าเชื้อ

ด้วยไอน้ำได้, ทนต่อจุลินทรีย์ แต่ความสามารถในการแยกยังด้อยกว่าเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ การพัฒนายังค่อนข้างจำกัดและราคาแพง

เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน ผลิตจากพอลิเมอร์ที่มีประจุอยู่ด้วย ในสายโซ่ของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ และมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกหรือไอออนลบ ซึ่งโครงสร้างของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนประกอบด้วย สายโซ่ของพอลิเมอร์ที่อาจมีการเชื่อมขวาง (crosslink) ระหว่างสายโซ่ซึ่งมีน้ำอยู่ในโครงสร้างสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ตามสมบัติการเลือกผ่านไอออน ได้แก่เยื่อแผ่นเลือกผ่านไอออนบวกและลบตามลำดับ เยื่อแผ่นเลือกผ่านไอออนบวกเมื่ออยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไอออนบวกในสารละลายจะสามารถผ่านเยื่อไปได้ขณะที่ไอออนลบจะถูกกีดกัน นั่นคือเยื่อเลือกผ่านคาOUNTERไอออน (counter ion) (ไอออนเคลื่อนที่ที่มีประจุตรงข้ามกับไอออนที่อยู่กับที่) แต่กีดกันโคไอออน (co-ion) (ไอออนเคลื่อนที่ที่มีประจุเหมือนไอออนที่อยู่กับที่) สำหรับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบก็มีลักษณะตรงกันข้ามคือ ไอออนที่อยู่กับที่เป็นไอออนบวกและไอออนเคลื่อนที่เป็นไอออนลบ และจะให้ไอออนลบผ่านแต่กีดกันไอออนบวก

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กิจจา สุรเดชาพันธ์ (1995) ศึกษาการแยกดีบุกออกจากสารละลายที่สกัดออกจากตะกอนดีบุกด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า โดยใช้ขั้วแคโทดแบบฟลูอิดิซ์เบด (Electrowinning of Tin using fluidized bed cathodes) ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิของสารละลายในช่วง 50 –70 องศาเซลเซียส, ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 1,000 – 3,000 แอมแปร์ต่อตารางเมตร และปริมาณเม็ดโลหะที่ใช้เป็น ฟลูอิดิซ์เบด ซึ่งการใช้ขั้วแคโทดแบบฟลูอิดิซ์เบด คือ การใช้เม็ดโลหะเล็ก ๆ ร่วมกับขั้วแคโทดแบบเป็นแท่งด้วย ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีเคมีไฟฟ้าธรรมดา คือ

- ทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสมีค่าลดลง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น
- การที่ต้องมีการไหลเวียนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้เม็ดเบดลอยตัว ซึ่งการไหลเวียนเช่นนี้จะลดการก่อตัวของ Nernst diffusion layer และเพิ่ม limiting diffusion currents

ข้อดีดังกล่าวจะช่วยลดปัญหาเรื่อง concentration polarization และสามารถดำเนินการได้ในภาวะที่สารละลายมีความเข้มข้นต่ำ ๆ

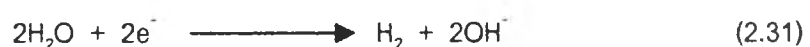
ผลการทดลองพบว่าประสิทธิภาพการใช้กระแสไฟฟ้าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น ปริมาณดีบุกที่สกัดได้จะเพิ่มขึ้นด้วย แต่ปริมาณเม็ดโลหะจะจำกัดที่ประมาณ 30 กรัม เพราะถ้าปริมาณมากไปกว่านี้มีผลทำให้ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าลดลงเนื่องจากจำนวนเม็ดเบดมากเกินไปจนไม่สามารถเคลื่อนตัวแบบฟลูอิดิซ์ได้

K. Pruksathorn และคณะ (1997) ศึกษาการกำจัดโลหะจากตะกอนที่ได้จากการบำบัดน้ำเสียชุมชนและน้ำเสียโรงงาน (Removal of metals in sludge of publicly owned treatment works and industrial effluents) โดยแบ่งงานวิจัยออกเป็น 3 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนแรกน้ำเสียจะถูกบำบัดด้วยวิธีทางชีวภาพแบบ Activated sludge เพื่อทำการกำจัดโลหะออกจากสารละลายและศึกษา จลนพลศาสตร์ของการกำจัดโลหะออกจากสารละลาย ผลการทดลองพบว่า ทองแดง, นิกเกิล และโครเมียมไตรวาเลนซ์ (Cr^{3+}) ถูกดูดซับ (Uptake) โดยแบคทีเรียได้อย่างรวดเร็ว ปริมาณสารที่ดูดซับไว้ในตะกอนเป็นดังนี้ โครเมียม 52 กรัม, ทองแดง 45 กรัม และนิกเกิล 20 กรัม ต่อตะกอนแห้ง 1 กิโลกรัม แต่อัตราการดูดซับของโครเมียมเฮกซะวาเลนซ์ (Cr^{6+}) ค่อนข้างช้า คือใช้เวลาประมาณ 4-5 วันที่จะเข้าสู่สมดุลโดยสามารถดูดซับไว้ได้เพียง 50% ของโครเมียมที่ใส่เข้าไป ขั้นตอนที่สองตะกอนที่ได้จากระบบบำบัดแบบชีวภาพในขั้นตอนที่หนึ่งจะถูกนำมาละลายเอาโลหะหนักออกด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า ภาวะที่เหมาะสมคือใช้ความเข้มข้นกรด 0.05 โมลาร์หรือค่าความเป็นกรด – เบส ประมาณ 1.5 ในระยะเวลา 1 ชั่วโมง จะละลายตะกอนออกมาได้ดีที่สุด โดยมีร้อยละการนำกลับอยู่ในช่วง 86-91% ขั้นตอนสุดท้ายโลหะในสาร

ละลายถูกกำจัดออกโดยวิธีอิเล็กโทรไลต์โพสิชันและอิเล็กโทรโคแอกกูเลชัน (Electrocoagulation) เพราะในสารละลายประกอบด้วยโลหะหลายชนิด คือ ทองแดง, นิกเกิล และโครเมียม ตามค่าศักย์ไฟฟ้า มาตรฐานของโครเมียม ($E^\circ = -0.74 \text{ V/SHE}$) และนิกเกิล ($E^\circ = -0.23 \text{ V/SHE}$) จะต่ำกว่าค่าของปฏิกิริยาการรีดักชันของไฮโดรเจนไอออน ($E^\circ = 0.00 \text{ V/SHE}$) จึงไม่สามารถกำจัดได้ด้วยวิธีอิเล็กโทรไลต์โพสิชัน ดังนั้นในกระบวนการอิเล็กโทรไลต์โพสิชันจึงใช้เพื่อกำจัดทองแดงเพียงชนิดเดียว โดยมีภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการอยู่ที่ค่าความต่างศักย์ -300 mV / SCE ซึ่งสามารถกำจัดทองแดงได้ถึง 100% ในระยะเวลาเพียง 4 ชั่วโมง ภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดนิกเกิลคือ ค่าความหนาแน่นกระแส 24 mA/cm^2 และสำหรับโครเมียมคือ 1.57 mA/cm^2

Kongsricharoenและคณะ (1995) ศึกษาการกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนส์ (Cr^{6+}) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ (Electrochemical precipitation of chromium (Cr^{6+}) from an electroplating wastewater) โดยน้ำเสียที่ใช้ในการศึกษามีความเข้มข้นของโครเมียมเฮกซะวาเลนส์อยู่ประมาณ 215 – 3860 ppm และมีค่าความเป็นกรด - เบสเท่ากับ 1.5 ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าเพื่อกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนส์โดยประสิทธิภาพในการกำจัดโครเมียมจากการทดลองสูงถึง 77–100% มีความเข้มข้นโครเมียมเหลือในสารละลายขาออกต่ำกว่า 0.2 ppm โดยภาวะการทดลองเป็นดังนี้ ค่าความต่างศักย์คงที่ที่ 75 โวลต์, กระแสไฟฟ้า 3-6 แอมแปร์, ความเป็นกรด - เบสเริ่มต้นมากกว่า 3.2, ค่าความเป็นกรด - เบสในระบบ 10-11 และระยะเวลาที่ใช้ในการทดลอง 50 นาที สารละลายถูกปรับค่าการนำไฟฟ้าด้วย โปแตสเซียมคลอไรด์ (KCl) ให้มีค่าเท่ากับ 1.59 มิลลิซีเมนตต่อเซนติเมตร

ผลจากการศึกษาค่าความเป็นกรด - เบสเริ่มต้นของสารละลายที่มีต่อพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ (Power consumption), กระแสและค่าความต่างศักย์ พบว่าเมื่อค่าความเป็นกรด - เบสของสารละลายเพิ่มขึ้นจะใช้พลังงานและกระแสไฟฟ้าลดลงเพียงเล็กน้อยในขณะที่ค่าความต่างศักย์ค่อนข้างคงที่ ค่าพลังงานและค่ากระแสไฟฟ้าที่ใช้ในช่วง 8.8 – 12 กิโลวัตต์·ชั่วโมงต่อลูกบาศก์เมตร และ 1.2 – 1.7 แอมแปร์ตามลำดับ สำหรับค่าความเป็นกรด - เบสของสารละลายอยู่ในช่วง 1.6 – 10.6 ตลอดเวลาที่ทำกรทดลองค่าความเป็นกรด - เบสจะเพิ่มขึ้นและคงที่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นกรด - เบสเนื่องมาจากปฏิกิริยารีดักชันของน้ำได้ไฮดรอกไซด์ไอออนเป็นผลิตภัณฑ์ดังสมการ



นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาผลของความต่างศักย์ไฟฟ้าที่มีต่ออัตราการนำกลับของโครเมียมจากสารละลาย (Sludge production rate, SPR mg/l·min) พบว่าอัตราการนำกลับเพิ่มขึ้นเมื่อค่าความต่างศักย์เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด

สุดท้ายเป็นการประเมินค่าทางเศรษฐศาสตร์เพื่อทำการเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายในการดำเนินการของระบบการตกตะกอนด้วยไฟฟ้ากับวิธีตกตะกอนด้วยสารเคมี ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{NaOH}$) และวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยเรซิน ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการของวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยเรซิน และการตกตะกอนด้วยไฟฟ้านั้นต่ำกว่าวิธีตกตะกอนด้วยสารเคมี แต่อย่างไรก็ดีวิธีการตกตะกอนด้วยไฟฟ้านั้นดำเนินงานง่ายกว่าอีก 2 วิธีที่เหลือ

Scott (1980) ศึกษาการละลายโลหะออกจากตะกอนน้ำทิ้ง (Extraction of metals from sewage sludge) โดยใช้สารละลายกรดซัลฟูริกที่ถูกกำหนดค่าความเป็นกรด - เบสให้คงที่ที่ 1.5 และ 0.8 โดยใช้น้ำหนักตะกอนที่ใช้เท่ากับ 500 กรัม กวนสารละลายเป็นระยะเวลา 20 นาที หลังจากต้มให้เดือดเป็นเวลา 5 นาทีแล้วปล่อยให้สารละลายเย็นลงจนมีอุณหภูมิประมาณ 65 องศาเซลเซียส กรองสารละลายพร้อมล้างตะกอนและปรับปริมาตรให้เป็น 1000 มิลลิลิตร ตะกอนที่ใช้ในงานวิจัยนี้แบ่งตามแหล่งที่มาดังนี้

- Sludge A คือตะกอนจากกระบวนการบำบัดด้วยวิธีชีวภาพแบบไม่ใช้อากาศ โดยมี การเติม FeCl_3 ช่วยในการตกตะกอน
- Cake B คือตะกอน A แต่ผ่านการอบไล่น้ำโดยใช้ Rotary Vacuum
- Sludge C คือตะกอนจากกระบวนการบำบัดด้วยวิธีชีวภาพแบบใช้อากาศ
- Cake D คือตะกอน A และ C รวมกันในปริมาณที่เท่ากันแล้วผ่านการกำจัดน้ำ ออกโดยใช้ Rotary Vacuum และผ่านเข้าเตาเผาอีกทีหนึ่ง
- Sludge E คือตะกอนจากกระบวนการบำบัดด้วยวิธีชีวภาพแบบไม่ใช้อากาศ โดยมี การเติม Alum ช่วยในการตกตะกอน

ตารางที่ 2.1 ผลจากการวิเคราะห์ตะกอนทางกายภาพ

Description	%dry solid	%Ash	pH	Volatile solids
Sludge A	3.16	47.6	7.9	53%
Cake B	14.5	46.4	7.6	-
Sludge C	4.09	34.9	6.7	57.2%
Cake D	13.4	32.5	6.7	61.3%
Sludge E	5.67	-	7.2	40.9%

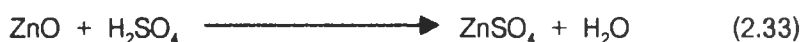
ตารางที่ 2.2 ผลการทดลองการละลายโลหะหนักออกจากตะกอนด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก

Element	Sludge A	Sludge A	Cake B	Sludge C	Sludge C	Cake D	Sludge E
	pH 1.5	pH 0.8	pH 1.5	pH 1.5	pH 0.8	pH 0.8	pH 1.5
P	100	97.5	78.0	78	92	83	96.5
Fe	98.6	100	96.9	81	98	99.6	92.0
Al	73.5	80.2	58.9	96.8	100	93.9	100
Zn	89.2	97.0	70.0	100	100	97.9	57.6
Mg	100	100	-	100	100	96.3	96.5
Ca	-	-	-	39	74	66	17.5
Ni	-	-	-	100	100	100	-
Cu	0	2.7	0	94.5	100	73.1	1
Mn	100	100	100	100	100	100	100
Pb	32.3	33.3	9.3	0	0	0	8.6
Cr	76.6	97.9	55.5	100	98.8	91.9	91.7

จากผลการวิจัย ในแง่ของความชื้นผู้วิจัยอธิบายว่าตะกอนที่ได้จากกระบวนการบำบัดด้วยวิธีชีวภาพแบบใช้อากาศ มีความสามารถในการละลายได้ดีกว่าตะกอนที่ได้จากกระบวนการบำบัดด้วยวิธีชีวภาพแบบไม่ใช้อากาศ เนื่องจากตะกอนจากกระบวนการบำบัดด้วยวิธีชีวภาพแบบใช้อากาศอุ้มน้ำไว้ได้ดีกว่า ดังนั้นในตะกอนจากกระบวนการบำบัดด้วยวิธีชีวภาพแบบไม่ใช้อากาศ จะมีความชื้นน้อยกว่า ส่วนค่าความเป็นกรด - เบสที่เหมาะสมในการละลายคือ 1.5 เพราะว่ามีปริมาณโลหะละลายออกมามาก นอกจากนี้ผู้วิจัยยังให้ความเห็นว่าการใช้กรดซัลฟูริกไม่สามารถ

ตะโลหะเช่น ทองแดง, แคลเซียม, ตะกั่ว จากตะกอนในกระบวนการบำบัดด้วยวิธีชีวภาพแบบไม่ใช้อากาศได้ เนื่องจากไอออนเหล่านี้เกิดปฏิกิริยากับซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) ดังนั้นถ้าจะละลายทองแดงหรือตะกั่วให้ได้ประสิทธิภาพสูงควรใช้กรดไฮโดรคลอริก (HCl) นอกจากนี้ทองแดงยังสามารถละลายออกจากตะกอนได้ด้วยการเติมเกลือเฟอร์ริกลงในตะกอนซึ่งเกลือจะทำหน้าที่ออกซิไดซ์ทองแดงให้อยู่ในสถานะ Divalent stage ซึ่งสามารถละลายในกรดซัลฟูริก และถ้าโครเมียมไม่ละลายออกมาให้เติมเฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl_3) ลงไปจะช่วยทำให้การละลายของโครเมียมละลายในสารละลายกรดซัลฟูริกได้ดีขึ้น

Feitosa (1999) ศึกษาการนำกลับทองแดงและสังกะสีจากสารตัวเร่งที่ใช้แล้วโดยวิธีเคมีไฟฟ้า (Electrochemical treatment of lixiviated solution from solid waste) ในขั้นตอนแรกสารตัวเร่งที่ใช้แล้วถูกชะละลายด้วยกรดซัลฟูริก และศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดที่มีต่ออัตราการชะละลาย ถ้าความเข้มข้นของกรดมากอัตราการชะละลายจะเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาของการชะละลายทองแดงและสังกะสีจากสารตัวเร่งที่ใช้แล้วด้วยกรดซัลฟูริก ทำให้โลหะทั้งสองละลายอยู่ในรูปสารประกอบซัลเฟตดังสมการ



งานวิจัยนี้ยังได้นำเสนอการประยุกต์ใช้วิธีอิเล็กโทรไลต์โพสิชันเพื่อกำจัดโลหะหนักออกจากสารละลาย ผลการทดลองสรุปได้ว่าการนำกลับทองแดงใช้ค่าความหนาแน่นกระแสประมาณ 300 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ซึ่งให้ค่าความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดประมาณ $-550 \text{ mV} / \text{SCE}$ ส่วนการนำกลับสังกะสี ใช้ความหนาแน่นกระแส 1,100 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

สรุปผลงานวิจัยนี้ ร้อยละ 98.3 ของทองแดงและร้อยละ 86 ของสังกะสีสามารถละลายออกจากตะกอนโดยใช้สารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ การกำจัดทองแดงโดยวิธีอิเล็กโทรไลต์โพสิชันมีค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าสูงถึง 85% ในขณะที่ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าในการกำจัดสังกะสีโดยวิธีอิเล็กโทรไลต์โพสิชันได้เพียง 15% ซึ่งในการที่จะให้ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าในการกำจัดสังกะสีเพิ่มขึ้นคือการปรับค่าความเป็นกรด - เบสของสารละลายให้อยู่ในช่วง 2 - 4

Pletcher (1996) ศึกษาและพัฒนาวิธีการกำจัดโลหะจากน้ำทิ้ง โดยวิธีการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าในระบบ Porocell ซึ่งเป็นระบบที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในวงการอุตสาหกรรม มีลักษณะเป็นทรงกระบอกโดยมีขั้วของเหลวไหลผ่านเข้า-ออกตรงกลาง ขั้วแคโทดทรงกระบอกทำจากคาร์บอนซึ่งเคลือบอยู่บนผนังท่อที่มีพอลิเมอร์และมีการติดตั้ง เยื่อแผ่นไอออนบวก (Cation membrane) ในระบบด้วย จากการศึกษาพบว่า Porocell 1 หน่วยประกอบด้วย 5 เซลล์ย่อย แต่ละหน่วยมีอัตราการกำจัดโลหะเช่น ทองแดง สูงถึง 2 กิโลกรัมต่อวันมีอายุการใช้งาน 30 วัน ซึ่งแต่ละหน่วยสามารถนำกลับทองแดงได้ถึง 10 – 20 กิโลกรัม