

ทฤษฎีและแนวเหตุผล

3.1 ทฤษฎีการตกตะกอนทางเคมี

การตกตะกอนทางเคมีเป็นกระบวนการทางฟิสิกส์-เคมี ที่เปลี่ยนสารที่อยู่ในรูปของสารละลายให้มาอยู่ในสถานะของแข็ง ซึ่งจะแยกออกจากสารละลายนั้นได้ การตกตะกอนทางเคมีนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะสมดุลทางเคมีที่มีผลต่อการละลายน้ำของสารนั้นๆ ซึ่งการตกตะกอนทางเคมีเกิดขึ้นได้หลายวิธี โดยมีกระบวนการเป็นไปตามขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งหรือหลายขั้นตอนรวมกัน ดังต่อไปนี้ (5,6)

1. ใส่สารซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาโดยตรงกับสารที่ละลายอยู่ในน้ำ เพื่อเปลี่ยนเป็นสารประกอบใหม่ ซึ่งมีสมบัติที่ละลายน้ำได้น้อย
2. ใส่สารซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนสภาวะ สมดุลของการละลายน้ำ (SOLUBILITY EQUILIBRIUM) ให้เลื่อนมาถึงจุดซึ่งสารที่ละลายอยู่ในน้ำไม่สามารถละลายอยู่ได้อีกต่อไป
3. เปลี่ยนอุณหภูมิของสารละลายอิ่มตัว หรือเกือบอิ่มตัว ไปในทิศทางที่ทำให้มีค่าการละลายน้ำ (SOLUBILITY) ลดลง จนเปลี่ยนไปอยู่ในสภาวะของแข็งเนื่องจากค่าการละลายน้ำขึ้นกับอุณหภูมิ

กระบวนการการตกตะกอนทางเคมี (CHEMICAL PRECIPITATION) แตกต่างไปจากกระบวนการโคแอกกูเลชัน (COAGULATION) ทั้งนี้เป็นเพราะการตกตะกอนทางเคมีเป็นการเติมสารลงไปลงในน้ำ เพื่อให้ทำปฏิกิริยากับสารที่ละลายในน้ำ เกิดเป็นสารประกอบใหม่ซึ่งเป็นตะกอนที่ใหญ่และหนักจนตัวได้ ส่วนกระบวนการโคแอกกูเลชันเป็นการเติมสารเคมี เพื่อให้ทำปฏิกิริยากับสารที่ละลายในน้ำ เกิดเป็นสารประกอบใหม่ ซึ่งจะช่วยให้ตะกอนขนาดเล็กมารวมตัวกันเป็นตะกอนขนาดใหญ่ และตกตะกอนในที่สุด

การตกตะกอนทางเคมีเกิดขึ้นโดยความสัมพันธ์ของสภาวะสมดุลระหว่างสถานะ

ที่ละลายน้ำและสถานะที่ไม่ละลายน้ำของสารที่ละลายน้ำได้เล็กน้อย การพิจารณาถึงสถานะที่ละลายน้ำและสถานะที่ไม่ละลายน้ำ ต้องพิจารณาจากค่าคงที่การละลายน้ำ (SOLUBILITY PRODUCT CONSTANT) ที่อุณหภูมิคงที่หนึ่งๆ เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ K_{sp} ซึ่งเท่ากับ ผลคูณของความเข้มข้นของไอออนทั้งหมดในสารนั้น โดยแต่ละไอออนยกกำลังด้วยจำนวนไอออนนั้นที่สถานะสมมูลสัมพันธ์ที่อุณหภูมินั้นๆ ยกตัวอย่างสารที่มีสูตรเคมีเป็น C_xA_y อยู่ในสภาวะสมมูลสัมพันธ์ในการละลายน้ำ แสดงได้ด้วยสมการเคมีดังนี้ (7,8,9)



และค่าคงที่การละลายน้ำ ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ เป็นดังนี้

$$K_{sp} = [C^{+x}]^y * [A^{-y}]^x$$

การตกตะกอนทางเคมีจะเกิดขึ้นได้ เมื่อผลคูณดังกล่าวมีค่ามากกว่าค่าคงที่การละลายน้ำ ที่อุณหภูมิที่ระบุไว้

ตัวอย่างเช่น แมกนีเซียมคาร์บอเนต ($MgCO_3$) จะตกตะกอนได้ เมื่อผลคูณของความเข้มข้นของแมกนีเซียมไอออน (Mg^{+2}) และออนคาร์บอเนต (CO_3^{-2}) มากกว่าค่าคงที่การละลายน้ำของแมกนีเซียมคาร์บอเนต ($K_{sp} = 2.6 * 10^{-5}$ โมลต่อลิตร ที่ 12 °เซลเซียส) ซึ่งแสดงเป็นผลคูณของความเข้มข้นของไอออนได้ดังนี้

$$[Mg^{+2}] * [CO_3^{-2}] > 2.6 * 10^{-5} \text{ โมลต่อลิตร}$$

ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยต้องการศึกษาการตกตะกอนทางเคมีของออนแอมโมเนียม (NH_4^+) และออนฟอสเฟต (PO_4^{-3}) ในรูปของแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต ($MgNH_4PO_4$) ตามตารางที่ 3.1 ได้แสดงค่าคงที่การละลายน้ำของสารต่างๆ เมื่อพิจารณาจากค่าคงที่การละลายน้ำ (K_{sp}) ของแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต มีค่า $2.5 * 10^{-13}$ โมลต่อลิตร ที่ 25 °เซลเซียส ซึ่งแสดงเป็นผลคูณของความเข้มข้นของไอออน ได้ดังนี้

$$[Mg^{+2}] * [NH_4^+] * [PO_4^{-3}] = 2.5 * 10^{-13} \text{ โมล/ลิตร}$$

ตารางที่ 3.1 ค่าคงที่การละลายน้ำ (SOLUBILITY PRODUCT CONSTANT : K_{sp}) ของสารประกอบต่างๆ ที่อุณหภูมิที่ระบุไว้ (10) หน่วย : โมลต่อลิตร

สารประกอบ	ค่าคงที่การละลายน้ำ ที่อุณหภูมิที่ระบุไว้
ALUMINIUM HYDROXIDE	4×10^{-13} (15°) 1.1×10^{-15} (18°) 3.7×10^{-15} (25°)
BARIUM CARBONATE	7×10^{-9} (16°) 8.1×10^{-9} (25°)
BARIUM CHROMATE	1.6×10^{-10} (18°) 2.4×10^{-10} (28°)
BARIUM FLUORIDE	1.6×10^{-8} (9.5°) 1.7×10^{-6} (18°) 1.73×10^{-6} (25.8°)
BARIUM IODATE, $Ba(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$	8.4×10^{-11} (10°) 6.5×10^{-10} (25°)
BARIUM OXALATE, $BaC_2O_4 \cdot 3.5H_2O$	1.93×10^{-7} (18°)
BARIUM OXALATE, $BaC_2O_4 \cdot 2.0H_2O$	1.2×10^{-7} (18°)
BARIUM OXALATE, $BaC_2O_4 \cdot 0.5H_2O$	2.18×10^{-7} (18°)
BARIUM SULFATE	0.87×10^{-10} (18°) 1.08×10^{-10} (25°) 1.98×10^{-10} (50°)
CADMIUM OXALATE	1.53×10^{-8} (18°)
CADMIUM SULFIDE	3.6×10^{-29} (18°)
CADMIUM CARBONATE (CALCITE)	0.99×10^{-8} (15°)

(มีต่อ)

ตารางที่ 3.1(ต่อ) ค่าคงที่การละลายน้ำ(SOLUBILITY PRODUCT CONSTANT
: K_{sp}) ของสารประกอบต่างๆ ที่อุณหภูมิที่ระบุไว้(10)
หน่วย : โมลต่อลิตร

สารประกอบ	ค่าคงที่การละลายน้ำ ที่อุณหภูมิที่ระบุไว้
CALCIUM CARBONATE (CALCITE)	0.87×10^{-8} (25°)
CALCIUM FLUORIDE	3.4×10^{-11} (18°)
	3.95×10^{-11} (26°)
CALCIUM IODATE, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22.2×10^{-8} (10°)
	64.4×10^{-8} (18°)
CALCIUM OXALATE, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.78×10^{-9} (18°)
	2.57×10^{-9} (25°)
CALCIUM SULFATE	2.45×10^{-5} (25°)
CALCIUM TARTRATE, $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.77×10^{-5} (18°)
COBALT SULFIDE	3×10^{-26} (18°)
CUPRIC IODATE	1.4×10^{-7} (25°)
CUPRIC OXALATE	2.87×10^{-8} (25°)
CUPRIC SULFIDE	8.5×10^{-45} (18°)
CUPROUS BROMIDE	4.15×10^{-8} (18-20°)
CUPROUS CHLORIDE	1.02×10^{-5} (18-20°)
CUPROUS IODIDE	5.06×10^{-12} (18-20°)
CUPROUS SULFIDE	2×10^{-47} (16-18°)
CUPROUS THIOCYANATE	1.6×10^{-11} (18°)
FERRIC HYDROXIDE	1.1×10^{-36} (18°)
FERROUS HYDROXIDE	1.64×10^{-14} (18°)
FERROUS OXALATE	2.1×10^{-7} (25°)

(มีต่อ)

014389

ตารางที่ 3.1 (ต่อ) ค่าคงที่การละลายน้ำ (SOLUBILITY PRODUCT CONSTANT
 K_{sp}) ของสารประกอบต่างๆ ที่อุณหภูมิที่ระบุไว้^(๑)
 หน่วย : โมลต่อลิตร

สารประกอบ	ค่าคงที่การละลายน้ำ ที่อุณหภูมิที่ระบุไว้
FERROUS SULFIDE	3.7×10^{-19} (18 °)
LEAD CARBONATE	3.3×10^{-14} (18 °)
LEAD CHROMATE	1.77×10^{-14} (18 °)
LEAD FLUORIDE	2.7×10^{-8} (9 °)
	3.2×10^{-8} (18 °)
LEAD IODATE	5.3×10^{-14} (9.2 °)
	1.2×10^{-13} (18 °)
	2.6×10^{-13} (25.8 °)
LEAD IODIDE	7.47×10^{-9} (15 °)
	1.39×10^{-8} (25 °)
LEAD OXALATE	2.74×10^{-11} (18 °)
LEAD SULFATE	1.06×10^{-8} (18 °)
LEAD SULFIDE	3.4×10^{-28} (18 °)
LITHIUM CARBONATE	1.7×10^{-3} (25 °)
MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATE	2.5×10^{-13} (25 °)
MAGNESIUM CARBONATE	2.6×10^{-5} (12 °)
MAGNESIUM FLUORIDE	7.1×10^{-9} (18 °)
MAGNESIUM HYDROXIDE	1.2×10^{-11} (18 °)
MAGNESIUM OXALATE	8.57×10^{-5} (18 °)

(มีต่อ)

ตารางที่ 3.1(ต่อ)ค่าคงที่การละลายน้ำ(SOLUBILITY PRODUCT CONSTANT
: K_{sp}) ของสารประกอบต่างๆ ที่อุณหภูมิที่ระบุไว้(10)
หน่วย : โมลต่อลิตร

สารประกอบ	ค่าคงที่การละลายน้ำ ที่อุณหภูมิที่ระบุไว้
MANGANESE HYDROXIDE	4×10^{-14} (18°)
MANGANESE SULFIDE	1.4×10^{-15} (18°)
MERCURIC SULFIDE	4×10^{-53} TO 2×10^{-49} (18°)
MERCUROUS BROMIDE	1.3×10^{-21} (25°)
MERCUROUS BROMIDE	1.3×10^{-21} (25°)
MERCUROUS CHLORIDE	2×10^{-18} (25°)
MERCUROUS IODIDE	1.2×10^{-28} (25°)
NICKEL SULFIDE	1.4×10^{-24} (18°)
POTASSIUM ACID TARTRATE	3.8×10^{-4} (18°)
SILVER BROMATE	3.97×10^{-5} (20°) 5.77×10^{-5} (25°)
SILVER BROMIDE	4.1×10^{-13} (18°) 7.7×10^{-13} (25°)
SILVER CARBONATE	6.15×10^{-12} (25°)
SILVER CHLORIDE	0.21×10^{-10} (4.7°) 0.37×10^{-10} (9.7°) 1.56×10^{-10} (25°) 13.2×10^{-10} (50°) 215×10^{-10} (100°)
SILVER CHROMATE	1.2×10^{-12} (14.8°)

(มีต่อ)

ตารางที่ 3.1(ต่อ)ค่าคงที่การละลายน้ำ(SOLUBILITY PRODUCT CONSTANT
: K_{sp}) ของสารประกอบต่างๆ ที่อุณหภูมิที่ระบุไว้(10)
หน่วย : โมลต่อลิตร

สารประกอบ	ค่าคงที่การละลายน้ำ ที่อุณหภูมิที่ระบุไว้
SILVER CHROMATE	9×10^{-12} (25°)
SILVER CYANIDE	2.2×10^{-12} (20°)
SILVER DICROMATE	2×10^{-7} (25°)
SILVER HYDROXIDE	1.52×10^{-8} (20°)
SILVER IODATE	0.92×10^{-8} (9.4°)
SILVER IODIDE	0.32×10^{-16} (13°)
	1.5×10^{-16} (25°)
SILVER SULFIDE	1.6×10^{-49} (18°)
SILVER THIOCYANATE	0.49×10^{-12} (18°)
	1.16×10^{-12} (25°)
STRONTIUM CARBONATE	1.6×10^{-9} (25°)
STRONTIUM FLUORIDE	2.8×10^{-9} (18°)
STRONTIUM OXALATE	5.61×10^{-8} (18°)
STRONTIUM SULFATE	2.77×10^{-7} (2.9°)
	3.81×10^{-7} (17.4°)
ZINC HYDROXIDE	1.8×10^{-14} (18-20°)
ZINC OXALATE, $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	1.35×10^{-18} (18°)
ZINC SULFIDE	1.2×10^{-23} (18°)

เมื่อพิจารณาจากสูตรทางเคมีของแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต จะพบว่าการเข้ารวมตัวกันของแมกนีเซียมอ็อกไซด์, แอมโมเนียม, แอมโมเนียมฟอสเฟต เพื่อเกิดเป็นสารประกอบนี้ มีอัตราส่วนของจำนวนโมลเป็น 1:1:1 ตามลำดับ ดังนั้นเพื่อให้เกิดการตกตะกอนทางเคมีในรูปของแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต ในการกำจัดแอมโมเนียและฟอสเฟตที่มีอยู่ในน้ำอย่างสมบูรณ์ที่สุด จึงต้องการแมกนีเซียมในปริมาณเท่ากับหรือมากกว่าจำนวนโมลที่น้อยที่สุด เมื่อเปรียบเทียบระหว่างจำนวนโมลของแอมโมเนียมและแอมโมเนียมฟอสเฟตที่มีในน้ำ ทั้งนี้ผลของความเข้มข้นของอ็อกไซด์ทั้งหมดต้องมากกว่าค่าคงที่การละลายน้ำด้วย ยกตัวอย่างในน้ำซึ่งมีปริมาณแอมโมเนีย 10 โมลและปริมาณฟอสเฟต 8 โมล เมื่อต้องการให้ตกตะกอนทางเคมีอย่างสมบูรณ์ จะต้องใช้แมกนีเซียมในปริมาณเท่ากับ 8 โมลเป็นอย่างน้อย โดยอ็อกไซด์ทั้งสามตัวจะเข้าทำปฏิกิริยากันอย่างละ 8 โมล เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วยังคงมีแอมโมเนียมเหลืออยู่ 2 โมลเป็นอย่างน้อย และยังคงมีแมกนีเซียมอ็อกไซด์ และ/หรือแอมโมเนียมฟอสเฟต ทั้ง 2 ตัวหรือตัวใดตัวหนึ่ง ซึ่งเป็นองค์ประกอบของแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟตละลายอยู่ในน้ำ ในปริมาณที่คิดเป็นผลของความเข้มข้นของแอมโมเนียมและอ็อกไซด์ทั้ง 3 ตัวแล้วน้อยกว่าค่าคงที่การละลายน้ำ หรือในกรณีที่เหลือแอมโมเนียมหรืออ็อกไซด์ไม่ครบ 3 ตัว ผลของความเข้มข้นของแอมโมเนียมหรืออ็อกไซด์ที่เหลืออาจมากกว่าค่าคงที่การละลายน้ำได้

เมื่อทราบปริมาณความเข้มข้นของแอมโมเนียและฟอสเฟตที่มีในน้ำ ทำให้สามารถคำนวณหาปริมาณความเข้มข้นของแมกนีเซียม ที่ต้องใช้เพื่อการตกตะกอนในรูปแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟตได้

3.2 แนวเหตุผล

จากปัญหาที่เกิดขึ้นกับแหล่งน้ำ อันเนื่องมาจากการมีปริมาณไนโตรเจนและฟอสฟอรัสจำนวนมากอยู่ในน้ำทั้งที่ไหลลงสู่แหล่งน้ำ ดังได้กล่าวมาแล้ว จึงมีความจำเป็นต้องกำจัดไนโตรเจนและฟอสฟอรัส ที่มีอยู่ในน้ำทั้งออกก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ ซึ่งจัดเป็นการบำบัดน้ำเสียขั้นสูง

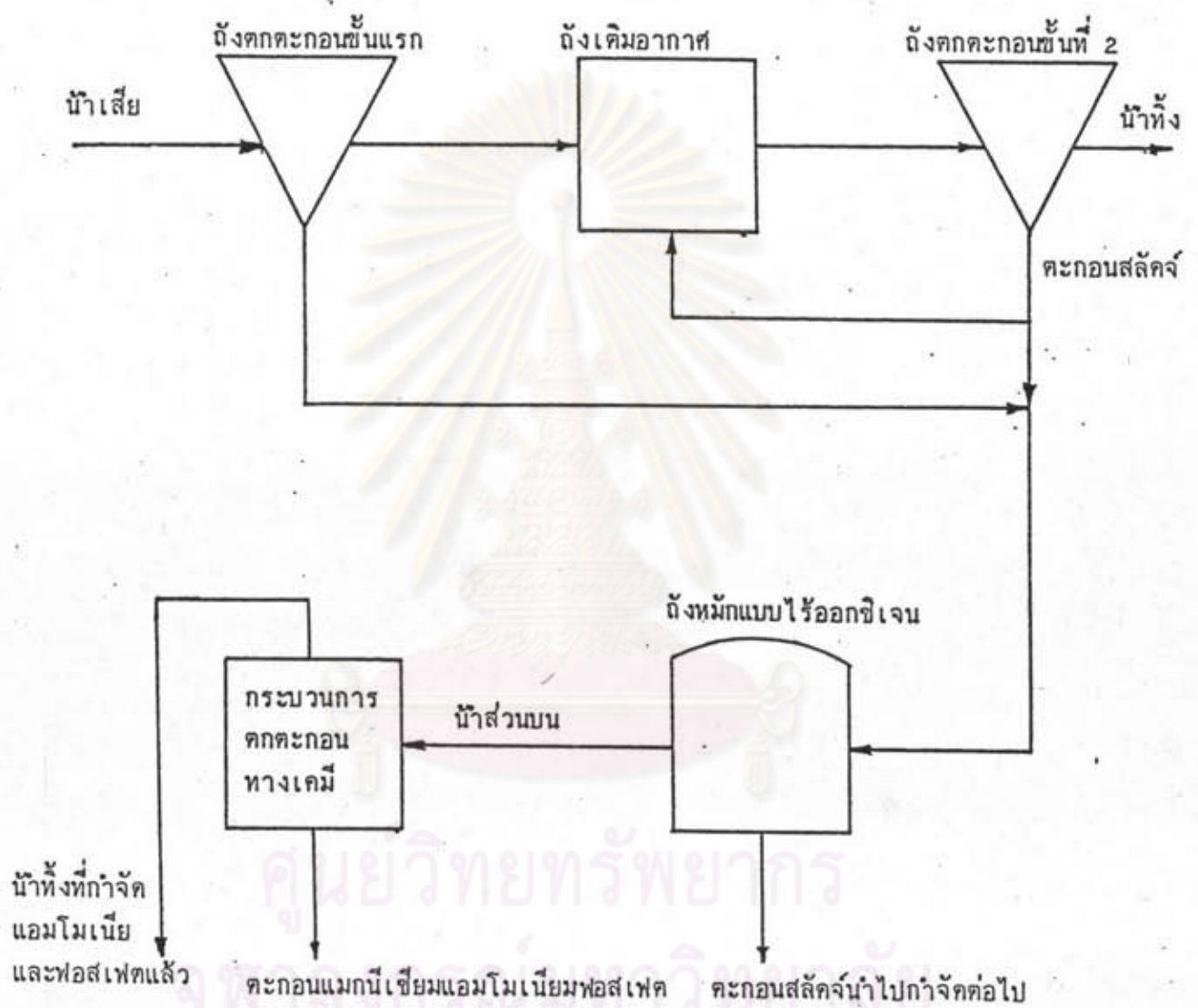
ข้อจำกัดของกระบวนการบำบัดน้ำเสียขั้นสูง ที่ใช้งานกันอยู่ในปัจจุบัน ได้แก่ แต่ละระบบสามารถใช้งานได้เพียงสารใดสารหนึ่งเท่านั้น แต่โดยทั่วไปแล้วในน้ำที่จากชุมชน จะพบว่ามีปริมาณไนโตรเจนและฟอสฟอรัสอยู่ด้วยกันเสมอ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีระบบบำบัดน้ำเสีย 2 ระบบ นั่นคือระบบบำบัดน้ำเสียเพื่อกำจัดไนโตรเจน และระบบบำบัดน้ำเสียเพื่อกำจัดฟอสฟอรัส

ซึ่งนับว่ายุงยากและทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียค่อนข้างมาก

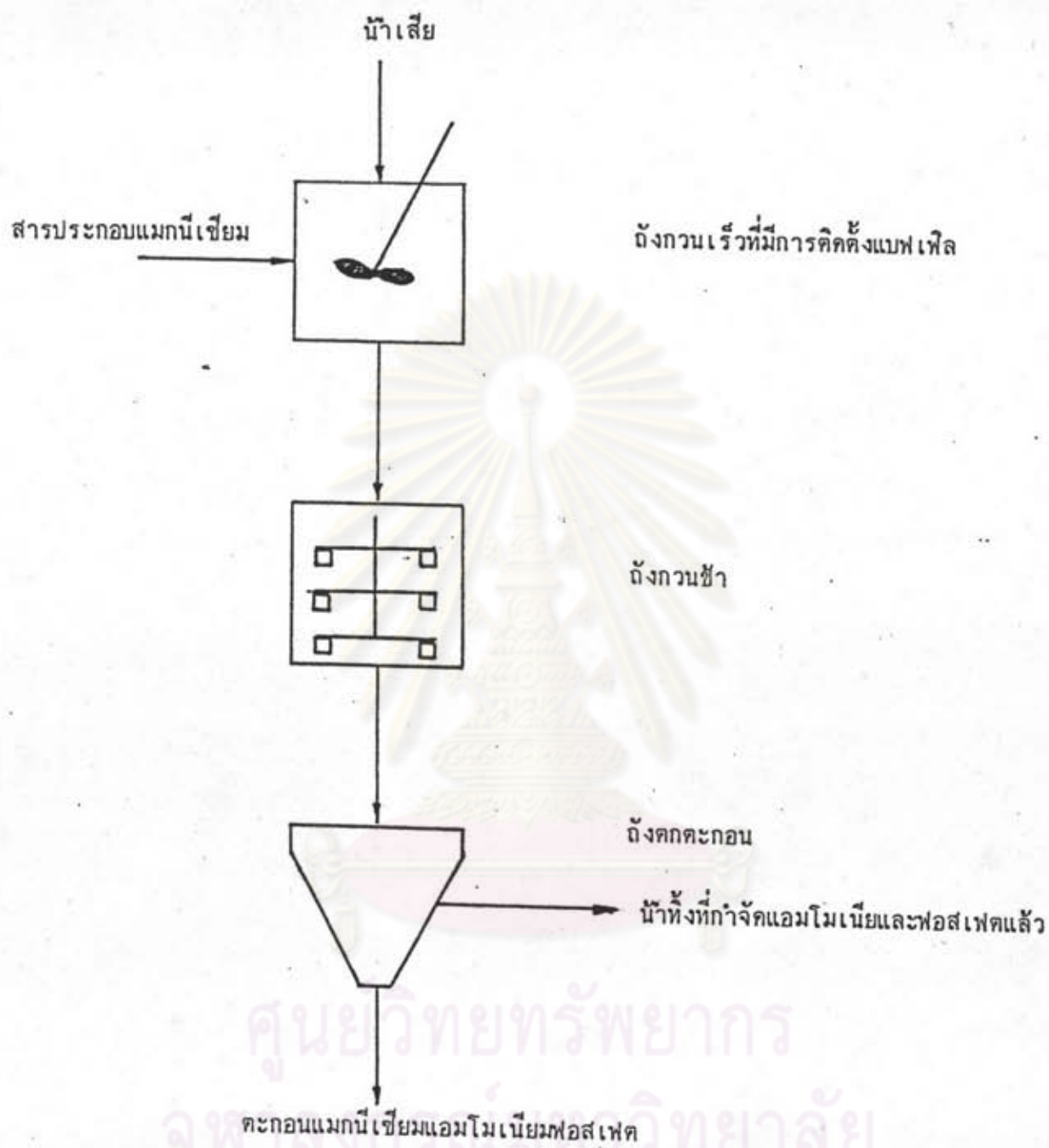
การประยุกต์ใช้งานของกระบวนการตกตะกอนทางเคมี ในรูปของแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต มาใช้ในการบำบัดน้ำเสียเพื่อกำจัดไนโตรเจนและฟอสฟอรัส มีข้อได้เปรียบคือ การตกตะกอนทางเคมีในรูปแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต เป็นการกำจัดทั้งแอมโมเนียและฟอสเฟตไปพร้อมกัน โดยใช้ระบบบำบัดน้ำเสียเพียงระบบเดียวทำให้เกิดความสะดวกและสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียน้อยลง

การประยุกต์กระบวนการตกตะกอนทางเคมีในรูปแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต ในระบบบำบัดน้ำเสียที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันมีที่ใช้ คือแหล่งน้ำที่มีอัตราการไหลของน้ำทิ้งต่ำแต่มีปริมาณไนโตรเจนและปริมาณฟอสฟอรัสละลายอยู่ในน้ำสูง ซึ่งในที่นี้ได้พิจารณาเลือกน้ำทิ้งจากน้ำใสส่วนบนของถังหมักแบบไร้ออกซิเจน และแสดงการประยุกต์ใช้งานไว้ในแผนภูมิรูปที่ 3.1 การกำจัดแอมโมเนียและฟอสเฟตพร้อมกัน โดยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีในลักษณะกระบวนการต่อเนื่องได้แสดงในแผนภูมิรูปที่ 3.2

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.1 แผนภูมิแสดงการประยุกต์ใช้กระบวนการตกตะกอนทางเคมี เพื่อกำจัดแอมโมเนียและฟอสเฟต ร่วมกัน ในระบบบำบัดน้ำเสียที่ใช้ในปัจจุบัน



รูปที่ 3.2 แผนภูมิแสดงการกำจัดแอมโมเนียและฟอสเฟต โดยการตกตะกอนทางเคมี ร่วมกัน
ในลักษณะกระบวนการต่อเนื่อง