



บันทึกองค์ความรู้เรื่องการเกิดตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต อุดตันในระบบกรองน้ำ รีเวอร์สออสโมซิส และวิธีป้องกัน

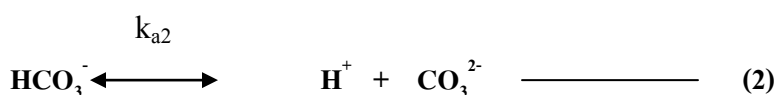
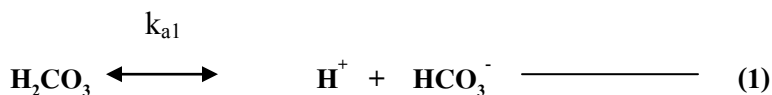
แสง เกิดประทุม water108@hotmail.com

ตะกอนของแคลเซียมคาร์บอเนตหรือหินปูนที่ก่อให้เกิดปัญหาการอุดตันในระบบกรองน้ำ RO เป็นปัญหาที่พบบ่อยทั้งนี้เพราะ Ca^{2+} , CO_3^{2-} และ HCO_3^- อนุมูลคาร์บอเนตและไบคาร์บอเนตมักมีปนเปื้อนอยู่ในน้ำ การเกิดตะกอนหินปูนแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดจากแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) คาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) และ ไบคาร์บอเนต (HCO_3^-) มีความเข้มข้นสูงเกินกว่าความสามารถการละลายของ CaCO_3 รวมตัวเป็นผลึกของ CaCO_3

ดังนั้นในการป้องกันมิให้เกิดตะกอนหินปูน CaCO_3 ทำได้โดยการควบคุมความเข้มข้นของ Ca^{2+} , CO_3^{2-} และ HCO_3^-

ในการหาค่าบ่งชี้การเกิดตะกอน CaCO_3 ซึ่งไม่สามารถใช้ค่า K_{sp} ของ CaCO_3 มาใช้ในการพิจารณาเพียงอย่างเดียวได้ ทั้งนี้เพราะ Ca^{2+} และ HCO_3^- มีการเปลี่ยนแปลงตามค่าความเป็นกรดต่าง (pH) อุณหภูมิและสิ่งเจือปนต่าง ๆ ในน้ำ ตลอดจนความกระด้างของน้ำ

การแตกตัวของกรดคาร์บอนิก (Carbonic) H_2CO_3 ในน้ำจะเกิดการแตกตัว 2 ขั้นตอนดังนี้



การแตกตัวของกรดคาร์บอนิกในสมการที่ 1 ถือว่าแตกตัว 100 % k_a ถือว่าเป็นค่าคงที่แสดงอัตราการสลายตัวของกรดคาร์บอนิก

$$k_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3)$$

การละลายของหินปูนแคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate)



$$K_{sp} \text{ (ของ } \text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (5)$$

$$\frac{k_{sp}}{k_{a2}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}$$



$$\frac{k_{sp}}{k_{a2}} = \frac{[HCO_3^-][Ca^{2+}]}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \frac{k_{a2}}{k_{sp}} [HCO_3^-][Ca^{2+}]$$

$$-\log[H^+] = -\log \left[\frac{k_{a2}}{k_{sp}} [HCO_3^-][Ca^{2+}] \right]$$

$$pH = -\log \frac{k_{a2}}{k_{sp}} + \{ -\log[HCO_3^-] \} + \{ -\log[Ca^{2+}] \}$$

$$pH = C + pAlk + pCa$$

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pAlk = -\log[HCO_3^-]$$

$$pCa = -\log[Ca^{2+}]$$

$$C = -\log \frac{k_{a2}}{k_{sp}}$$

เพราะว่า $-\log$ ของค่าคงที่จะได้ค่าคงที่ตัวใหม่เรียกว่า **C**

สรุปสมการให้ดูง่ายขึ้น

$$pH = pCa + pAlk + C \quad \text{—————} \quad (6)$$

จากการปรับสมการให้อยู่ในรูปที่ดูง่ายและสัมพันธ์กับค่าที่สามารถวัดได้และหาค่าได้จะเห็นว่า สมการ (6) แสดงค่า pH ของน้ำมีผลต่อการตกผลึกของหินปูน จึงสามารถพิจารณาค่า pH ที่จุดหินปูน อิ่มตัว

$$pH_s = pCa_c + pAlk_c + C \quad \text{—————} \quad (7)$$

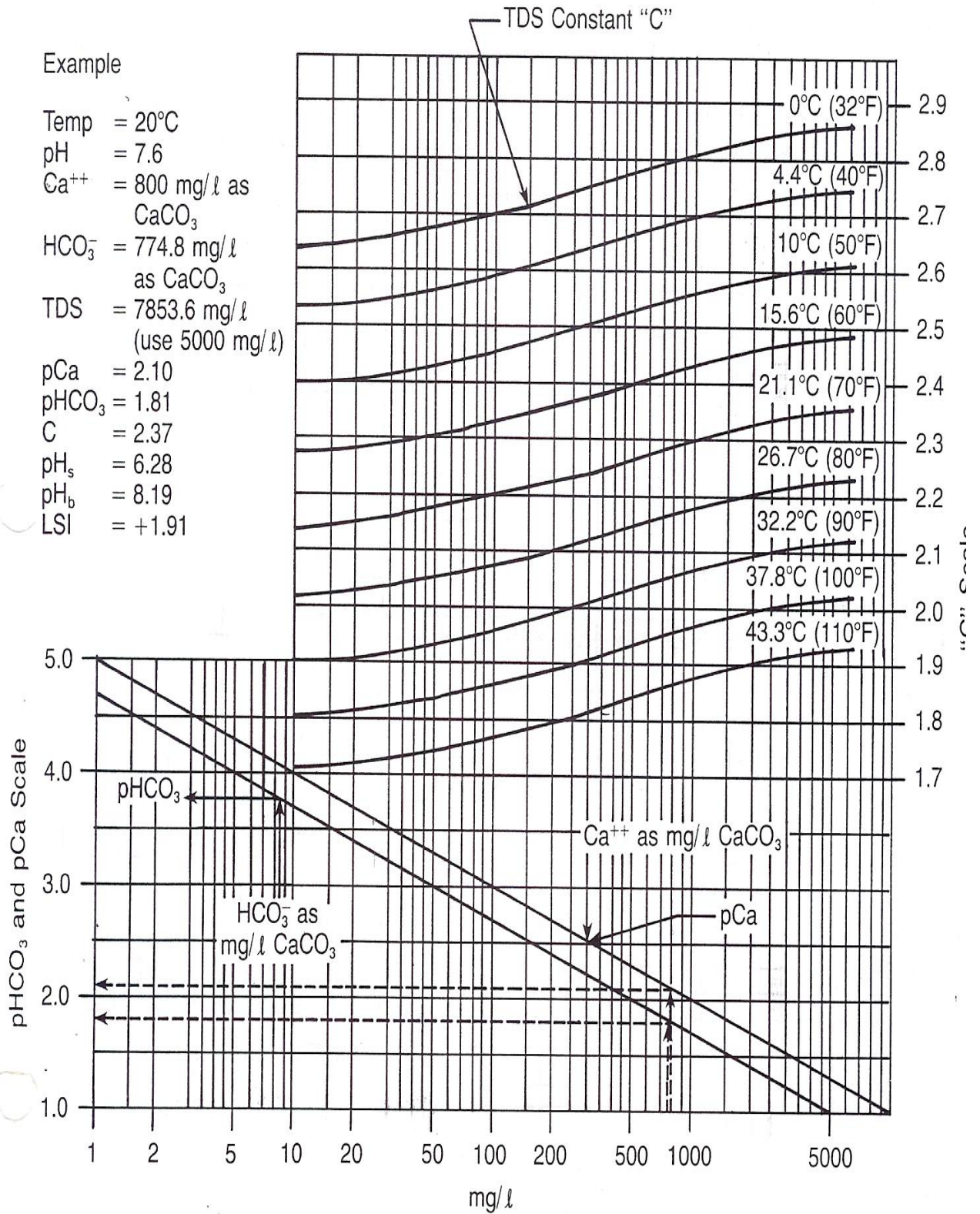
pH_s คือ pH ที่จุดหินปูนอิ่มตัวพอดี

ในปี 1930 ได้ทำการ Derive สมการ (7) และได้ทำการทดลองหาค่า C ซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิ และค่าปริมาณสารละลายรวมในช่วงความเข้มข้น 1 -10,000 มิลลิกรัมต่อลิตร (TDS) ดังแสดงในรูปที่ 3

Langelier Saturation Index

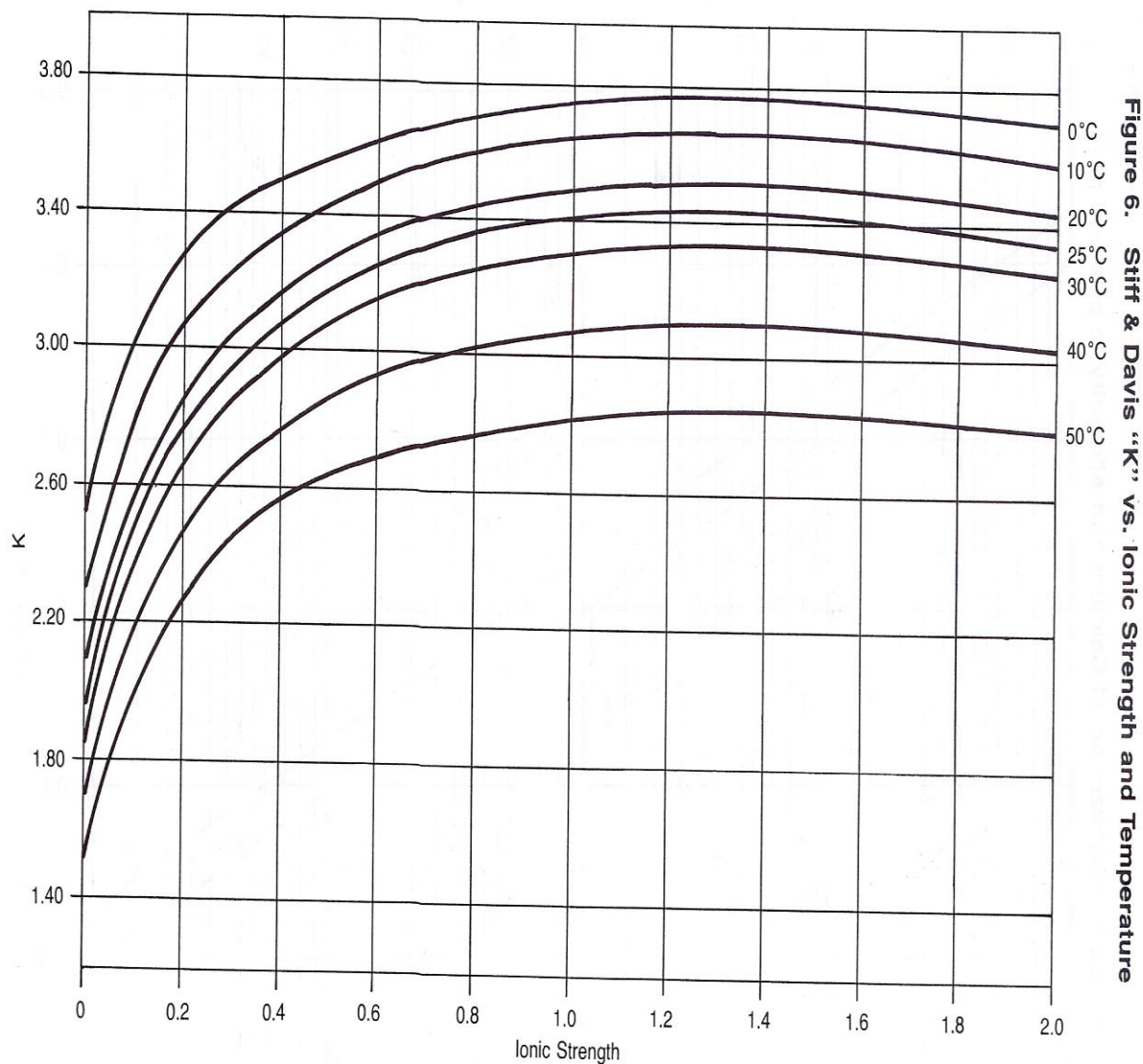


Figure 3. Langelier Saturation Index





ส่วนในน้ำที่มีค่า TDS สูง ๆ สูงกว่า 10,000 มิลลิกรัมต่อลิตร (ช่วงความเข้มข้นของน้ำทะเล)
Stiff และ Davis ได้หาความสัมพันธ์ของค่า C ในสมการ (6) และ (7) ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิและค่า TDS
เรียกค่าคงที่นี้ว่า **K** ดังรูปที่ 4



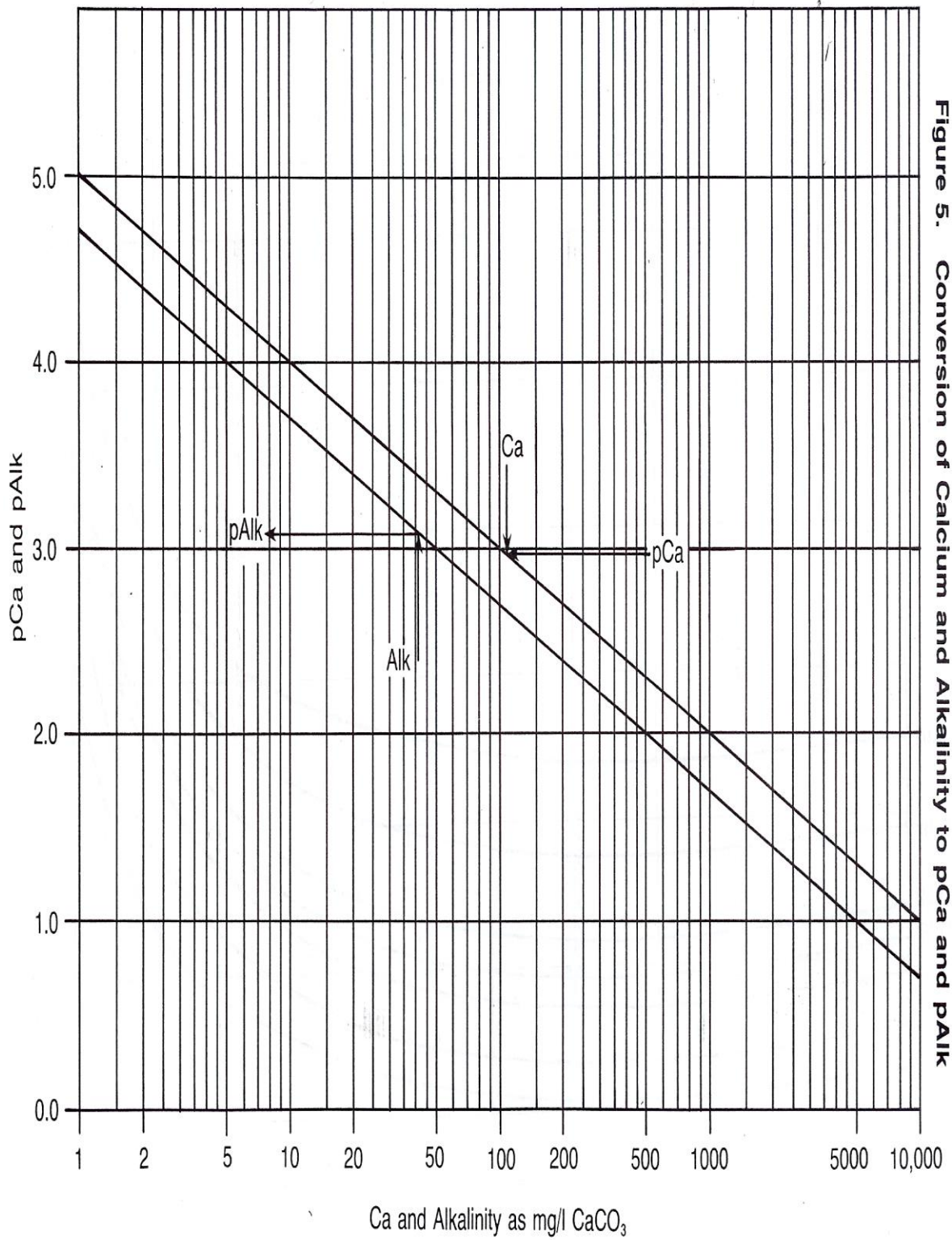




Figure 1. Effect of Feed pH on HCO_3^- Passage for B-9 Permeator

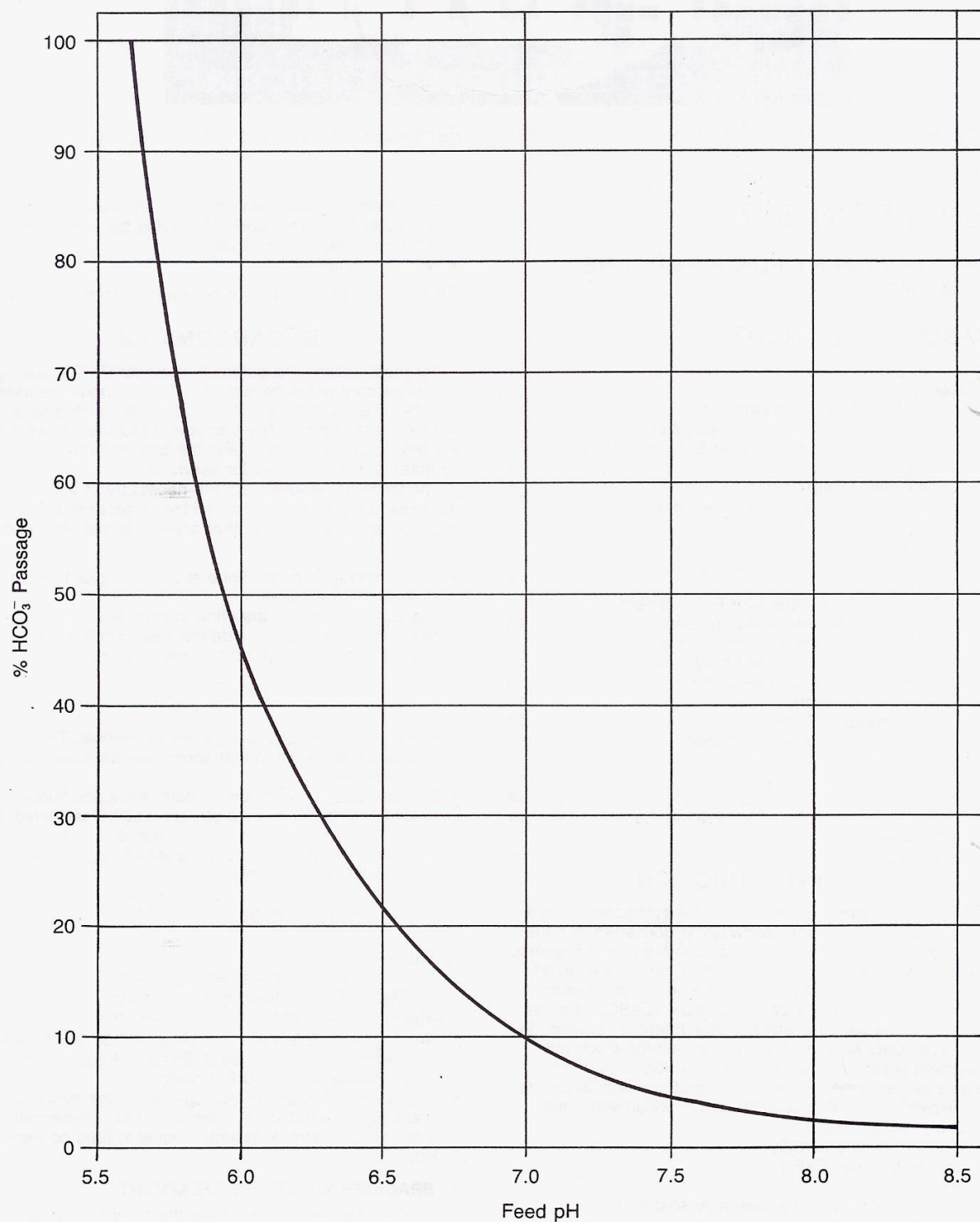
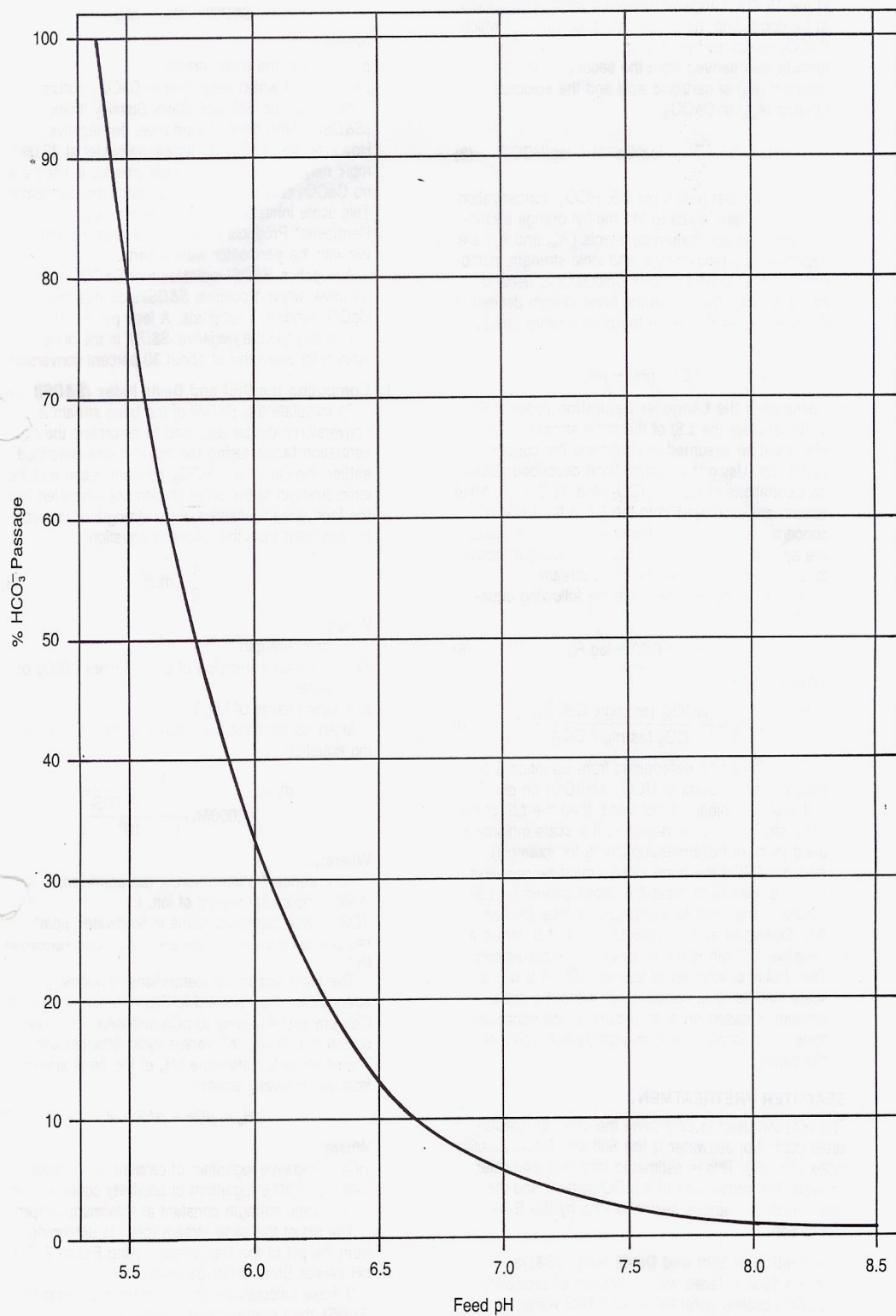




Figure 2. Effect of Feed pH on HCO_3^- Passage for B-10 Permeator





การในพิจารณาดัชนีบ่งชี้การเกิดตะกอนของ CaCO_3 โดยพิจารณาจากค่า pH ของน้ำ เทียบกับ pH_s เรียกว่า LSI

$$\text{LSI (Langelier Saturation Index)} = \text{pH}_b - \text{pH}_s$$

$$\text{S \& DSI (Stiff and Davis Stability Index)} = \text{pH}_b - \text{pH}_s$$

(สำหรับ TDS เกิน 10,000 (Mg/l))

$$\text{pH}_s = \text{pH ที่มีความเข้มข้น } \text{CaCO}_3 \text{ อิ่มตัวพร้อมตกผลึก}$$

$$\text{pH}_b = \text{pH ของน้ำเข้มข้นที่ทิ้งจากระบบ RO'}$$

ซึ่งอาจวัดได้จากการเดินระบบ RO แล้ววัด pH_b ของน้ำทิ้ง แต่ถ้าระบบยังไม่ได้สร้างหรือยังไม่ได้เดินระบบสามารถหาได้โดยการคำนวณเพื่อประเมินสถานการณ์การอุดตันจากหินปูนจาก สมการ (6)

วิธีการคำนวณหา pH_b

$$\text{pH}_b = \text{pCa}_b + \text{pAlk}_b + C$$

$$\text{pH}_b = \text{pCa}_b + \text{pAlk}_b + K$$

$$\text{pCa}_b = -\log[\text{Ca}^{2+}]_b$$

$$\text{pAlk}_b = -\log[\text{HCO}_3^-]_b$$

$[\text{Ca}^{2+}]_b$ = ความเข้มข้นของ Ca^{2+} ในน้ำเข้มข้น (น้ำทิ้ง Brine) , โมลต่อลิตร

$[\text{HCO}_3^-]_b$ = ความเข้มข้นของ HCO_3^- ในน้ำเข้มข้น (น้ำทิ้ง Brine) , โมลต่อลิตร(as CaCO_3)

$$[\text{Ca}^{2+}]_b = [\text{Ca}^{2+}]_f \left[\frac{1 - (y)(SP)}{1 - y} \right]$$

SP = Salt passage ของ Ca^{2+} มีค่าใกล้เคียงศูนย์

$$[\text{Ca}^{2+}]_b = [\text{Ca}^{2+}]_f \left[\frac{1}{1 - y} \right]$$

$$SP = 1 - SR$$

SP = Salt passage

SR = Salt Rejection



y = Conversion Ratio ในการเดินระบบ

$$[HCO_3^-]_b = [HCO_3^-]_f \left[\frac{1 - (y)(SP)}{1 - y} \right]$$

$[Ca^{2+}]_b$ = ความเข้มข้นของ Ca^{2+} ในน้ำเข้มข้น (น้ำทิ้ง Brine) , โมลต่อลิตร

$[Ca^{2+}]_f$ = ความเข้มข้นของ Ca^{2+} ในน้ำป้อนเข้าระบบ(Feed) , โมลต่อลิตร

$[HCO_3^-]_b$ = ความเข้มข้นของ HCO_3^- ในน้ำเข้มข้น (น้ำทิ้ง Brine) , โมลต่อลิตร

$[HCO_3^-]_f$ = ความเข้มข้นของ HCO_3^- ในน้ำป้อนเข้าระบบ(Feed) , โมลต่อลิตร

SP : Salt Passage ของ HCO_3^- มีความสามารถในการซึมแพร่ผ่านเนื้อเยื่อเมมเบรนได้อย่างมีนัยสำคัญและแปรผันกับ pH ของน้ำที่ป้อนเข้าระบบ หาได้จากกราฟที่ 1 และ 2

ค่า C และ K อาจหาจากกราฟรูปที่ 3 , 4

เมื่อได้ค่า pH_b และ pH_s นำไปแทนค่าในสมการ

$$LSI = pH_b - pH_s$$

$$\text{หรือ } S \text{ \& } LSI = pH_b - pH_s$$

ถ้า ค่า LSI หรือ S & DSI < 0 แสดงว่าไม่เกิดตะกอน $CaCO_3$

ค่า LSI หรือ S & DSI = 0 สมดุลในการตกผลึก

ค่า LSI หรือ S & DSI > 0 ระบบอาจเกิดการตกผลึกของ $CaCO_3$

ถ้าจะเดินระบบที่ LSI อยู่ในช่วง 0 – 1 จะต้องเติม Anti scalant ถ้ามากกว่า 1 ต้องเติมกรด

หมายเหตุ

การหาค่า pH_b อาจหาได้จากสัดส่วนของไบคาร์บอเนต HCO_3^- และคาร์บอนไดออกไซด์ CO_2 ที่ละลายในน้ำโดยอ่านจาก Scale Fig.1

$$pH_b = 6.30 + \log R_b$$

$$R_b = \frac{HCO_3^- \text{ (In Brine as } CaCO_3)}{CO_2 \text{ (In Brine as } CO_2)}$$

R_b หาได้จากกราฟที่ 4 หรือ Scale Fig.1

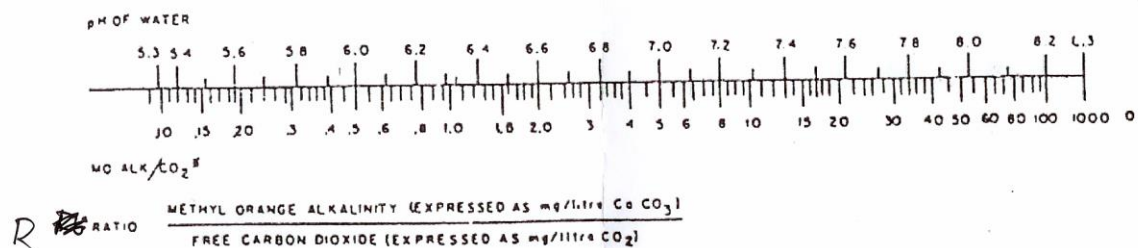


FIG. 1 pH Versus Methyl Orange Alkalinity/Free CO₂

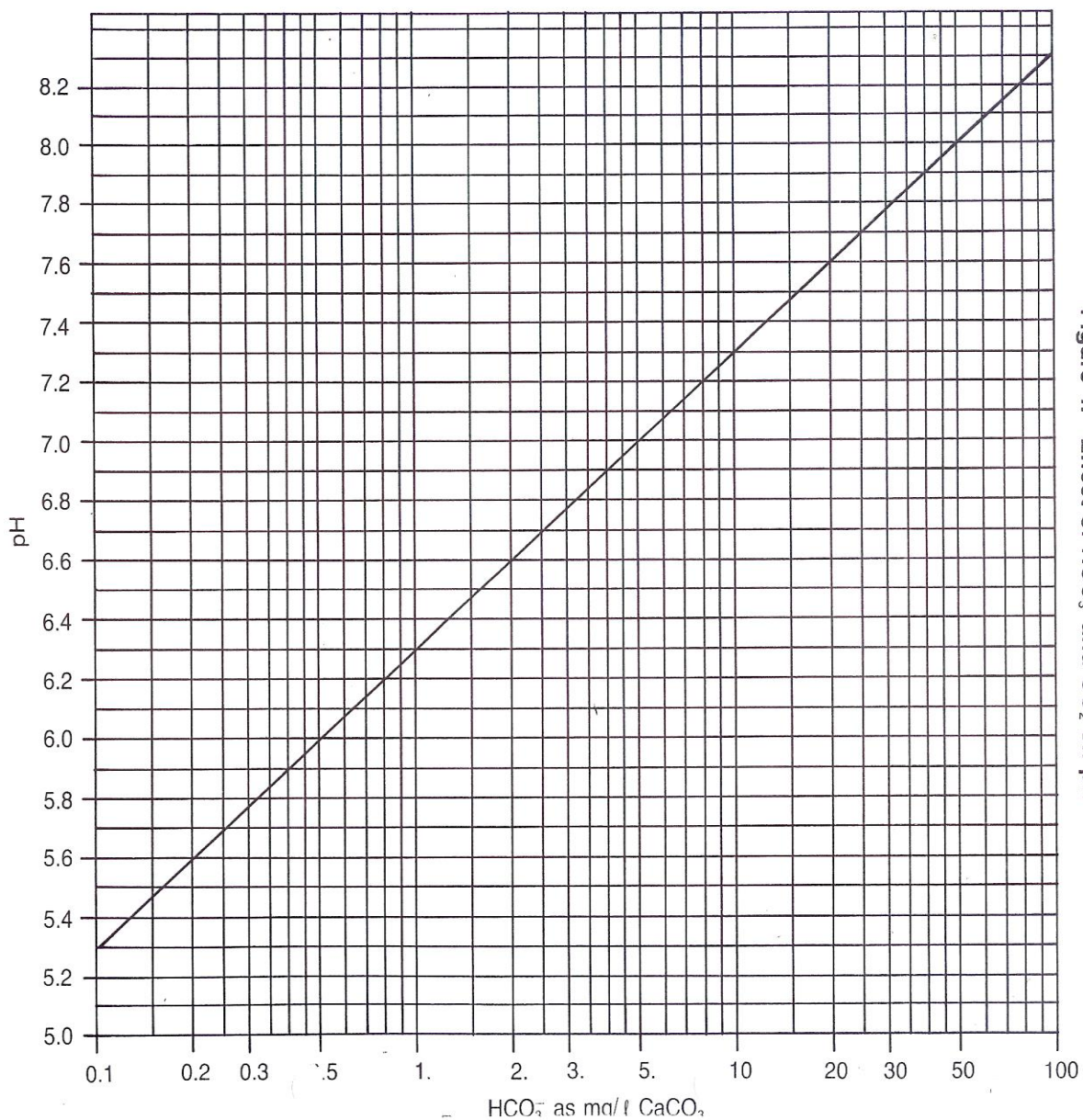
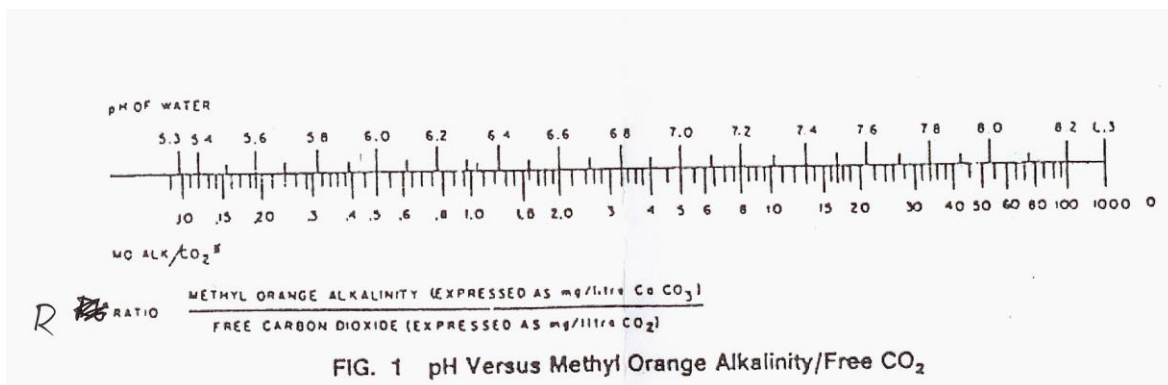


Figure 4. Effect of HCO₃⁻ and CO₂ on pH



$$R = \frac{HCO_3^- (as CaCO_3) (mg/l)}{CO_2 (as CO_2) (mg/l)}$$

$$R = \frac{MethylOrangeAlkalinity(as CaCO_3)(mg/l)}{FreeCarbindioxide(as CO_2)}$$

ทำได้โดยการหา $R_f = R$ ของน้ำป้อนเข้าระบบโดยใช้ค่า pH ของน้ำเข้าระบบ หาค่า R แล้วนำค่า R ไปหารค่า Methyl orange-Alkalinity จะได้ค่า Free CO₂ ในน้ำที่ป้อนเข้าระบบ

ค่า Free CO₂ ในน้ำที่ป้อนเข้าระบบ = Free CO₂ ในน้ำ Brine
ทั้งนี้เพราะ CO₂ ผ่านเมมเบรนได้ 100 % (SP CO₂=1)

นำค่า Methyl orange-Alkalinity ในน้ำ Brine ที่คำนวณได้ ไปหาค่า R_b
ดังนั้นในการเดินระบบจะต้องตรวจสอบหาค่า LSI ว่ามีค่าเท่าไร

LSI < 0 เดินระบบได้โดยไม่เกิดตะกอน CaCO₃

$1 \geq LSI \geq 0$ เดินระบบได้โดยเติม Anti scalant 10 mg/l : NaHMP

LSI > 0 ต้องการระบบ Pretreatment

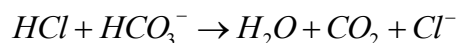
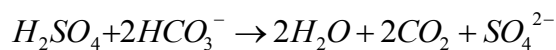
การปรับสภาพน้ำก่อนนำเข้าระบบ RO

กรณีคำนวณหาค่า LSI แล้วได้ค่ามากกว่าศูนย์แสดงว่า CaCO₃ มีโอกาสตกผลึกได้ การป้องกันทำได้ 4 วิธีคือ

1. เดินระบบโดยเติมสาร Anti scalant ร่วมด้วย โดยใช้ความเข้มข้น 10 mg/l ของ NaHMP หรือสาร Anti scalant ที่มีขายตามท้องตลาดในชื่อทางการค้าต่าง ๆ แต่ไม่ควรใช้น้ำที่มีค่า LSI มากกว่า 1 และเมื่อใช้ Anti scalant จะต้องมีการ flush น้ำทิ้งทุก ๆ 4-6 ชั่วโมง หรือเมื่อหยุดเดินระบบจะต้อง flush ด้วยน้ำสะอาดทุกครั้ง



2. ลดปริมาณ CO_3^{2-} และ HCO_3^- โดยการเติมกรด H_2SO_4 หรือ HCl กรดจะทำปฏิกิริยากับ CO_3^{2-} และ HCO_3^- เป็น CO_2 ดังสมการ



ถ้าการเดินระบบที่มี SO_4^{2-} และมีปัญหาการอุดตันเนื่องจากตะกอนของเกลือซัลเฟตควรหลีกเลี่ยงการใช้กรดซัลฟิวริก H_2SO_4 เพราะจะไปเพิ่ม SO_4^{2-} ควรใช้ HCl จะเหมาะสมกว่า

3. กำจัด Ca^{2+} โดยใช้ระบบ Softener Cationic Resin จะจับ Ca^{2+} เอาไว้ทำให้จำนวน Ca^{2+} ลดลงทำให้มีค่า LSI ลดลง

4. ลด Conversion จะทำให้ความเข้มข้นของ Ca^{2+} ในน้ำทิ้ง Brine ลดลง ทำให้มีค่า LSI ลดลงด้วย

การล้างตะกอน CaCO_3 ที่อุดตันในระบบ RO

1. ล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก HCl $\text{pH} = 2$

2. ล้างด้วยกรดมะนาว Citric acid % โดยน้ำหนักปรับ $\text{pH} = 4$ ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

ไซต์ อาจผสม Na_2EDTA 2 % โดยน้ำหนักจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการล้างให้ดีขึ้น

การล้างทำได้โดยปั๊มสารละลายหมุนเวียนในระบบโดยใช้ปริมาณสารละลายประมาณ 25-50 เท่าของน้ำที่อยู่ในระบบ และควบคุมอุณหภูมิไม่ให้เกิน 40 องศาเซลเซียส น้ำที่ใช้ล้างจะมีสีเหลืองอ่อน และมีฟองก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาด้วย