

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

คำจำกัดความ (ธราพงษ์ วิจิตตานต์, 2535)

1. สารละลาย (solution) คือสารตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปมารวมกันเป็นวัฏภาคเดียวกัน โดยวัฏภาคของสารละลายเป็นได้ทั้งแก๊ส ของเหลว และของแข็ง

ในสารละลายหนึ่งจะประกอบด้วย

ตัวทำละลาย (solvent) เป็นสารที่มีอยู่เป็นปริมาณมากกว่า

ตัวถูกละลาย (solute) เป็นสารซึ่งกระจายในตัวทำละลาย และมีปริมาณน้อยกว่า

2. ความเข้มข้น (concentration) ความเข้มข้นของสาร A ในสารละลายกำหนดเป็นปริมาณของ A ต่อหนึ่งหน่วยปริมาณของตัวทำละลาย หรือปริมาณของสารละลาย โดยอาจกำหนดเป็น

กรัมของตัวถูกละลายที่ไม่เกิดสารประกอบกับตัวทำละลาย ต่อ 100 กรัมของตัวทำละลาย หรือต่อ 100 กรัมของสารละลาย หรือ

กรัมของตัวถูกละลาย (ที่เกิดสารประกอบกับตัวทำละลาย) ต่อ 100 กรัมของตัวทำละลาย หรือต่อ 100 กรัมของสารละลาย

3. ค่าการละลายและสภาพอิ่มตัว (solubility and saturation)

ค่าการละลาย คือค่าความเข้มข้นที่มากที่สุดของตัวถูกละลายชนิดหนึ่งที่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ

สภาพอิ่มตัว คือสภาพของสารละลาย ที่มีตัวถูกละลายละลายอยู่เท่ากับค่าการละลาย

อิทธิพลที่มีผลต่อค่าการละลาย

- อุณหภูมิ ส่วนมากค่าการละลายจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ของค่าการละลายกับอุณหภูมิจะเป็นไปตามสมการ

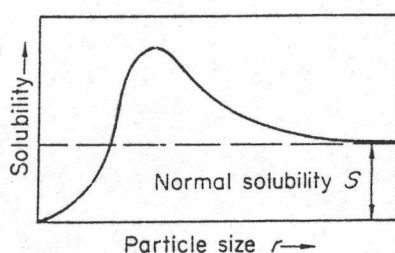
$$\frac{d \ln C^*}{dT} = \frac{q_d}{RT^2} \quad (2.1)$$

C คือค่าการละลายที่อุณหภูมิ T

R คือค่าคงที่ของแก๊ส

q_0 คือค่าอนุพันธ์ของความร้อนในสารละลายเจือจาง

- ขนาดของอนุภาค ถ้าอนุภาคของแข็งซึ่งแขวนลอยอยู่ในสารละลายมีขนาดเล็กพอ จะทำให้เกิดการละลาย โดยค่าการละลายจะมากกว่าค่าการละลายที่อิ่มตัวปกติ สภาพนี้จะเกิดขึ้นชั่วคราว ดังรูป 2.1



รูปที่ 2.1 ผลของขนาดอนุภาคที่มีต่อค่าการละลาย (Mullin, J.W., 1971)

- สิ่งเจือปน อิทธิพลของสิ่งเจือปนจะทำให้ธรรมชาติของระบบเปลี่ยนไปจากเดิม ผลที่เกิดขึ้นจะไม่แน่นอน แบ่งเป็น 4 กรณีคือ

กรณีที่ 1 สิ่งเจือปนจะไม่มีผลต่อค่าการละลาย

กรณีที่ 2 สิ่งเจือปนจะเกิดปฏิกิริยา หรือเกิดเป็นสารเชิงซ้อนหรือสารประกอบกับตัวถูกละลาย

กรณีที่ 3 สิ่งเจือปนจะมีผลทำให้ตัวถูกละลายตกตะกอนออกมา สภาพนี้เรียกว่า "salt-out"

กรณีที่ 4 สิ่งเจือปนจะมีผลทำให้เกิดภาวะอิ่มตัวزدึง คือจะทำให้ตัวถูกละลายละลายได้มากขึ้น สภาพนี้เรียกว่า "salt-in"

4. สภาพอิ่มตัวزدึง

เมื่อทำให้สารละลายอิ่มตัวที่อุณหภูมิ T_1 เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจนมีอุณหภูมิ T_2 ผลึกจะยังไม่เกิดขึ้นในทันที ดังนั้นสารละลายจึงมีค่าการละลายมากกว่าความเข้มข้นที่อิ่มตัวที่อุณหภูมิ T_2 เราเรียกจุดนี้ว่า สารละลายอิ่มตัวزدึง

ความแตกต่างของความเข้มข้น $C - C^*(T_2)$ เรียกว่า สภาพอิ่มตัวยวดยิ่ง ถ้าทำให้เย็นตัวลงเรื่อย ๆ จนถึงอุณหภูมิหนึ่งจะเกิดผลึกขึ้น ซึ่งเรียกว่า germs หรือ นิวคลีโอ (nuclei) ปฏิกิริยาการนี้เรียกว่า นิวคลีโอเซชัน (nucleation) สภาพอิ่มตัวและกราฟของสภาพอิ่มตัวเมื่อเกิดนิวคลีโอเซชันเรียกว่า สภาพอิ่มตัวยวดยิ่งจำกัด

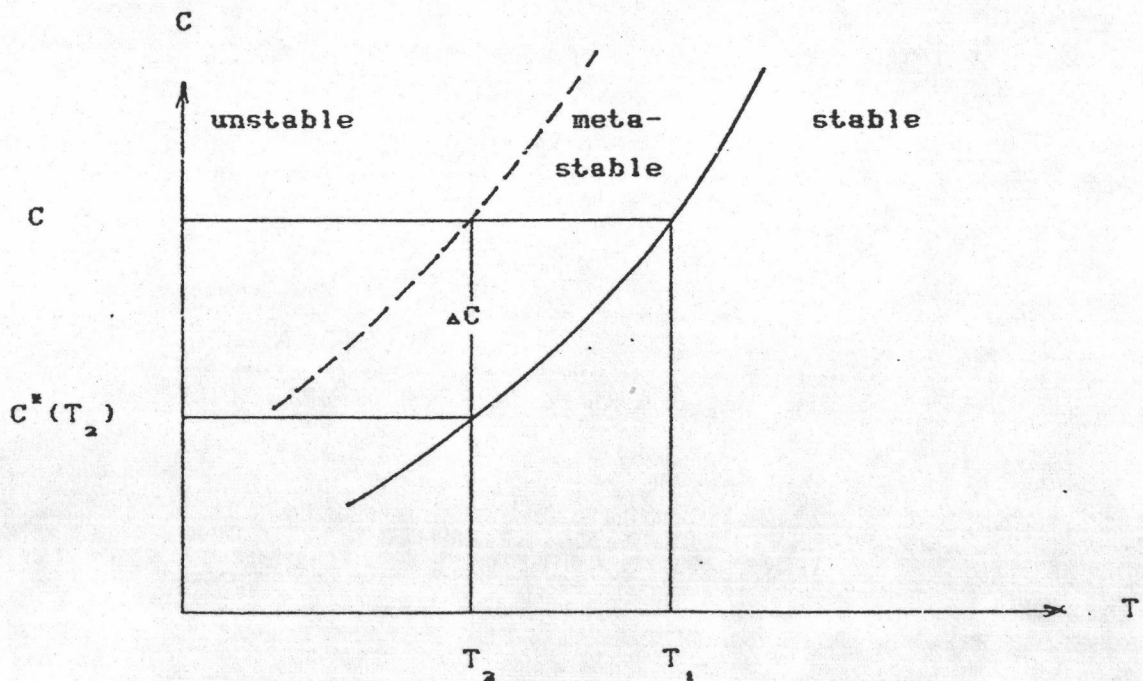
การแสดงค่าสภาพอิ่มตัวยวดยิ่ง จะแสดงได้ในรูปของ สภาพอิ่มตัวยวดยิ่ง สมบูรณ์, ΔC อัตราส่วนสภาพอิ่มตัวยวดยิ่ง, S และดัชนีของสภาพอิ่มตัวยวดยิ่ง, σ หรือ ร้อยละของดัชนีของสภาพอิ่มตัวยวดยิ่ง, 100σ ค่าเหล่านี้จะแสดงได้โดย

$$\Delta C = C - C^* \quad (2.2)$$

$$S = C/C^* \quad (2.3)$$

$$\sigma = \Delta C/C^* = S - 1 \quad (2.4)$$

รูปแสดงสภาพอิ่มตัวและสภาพอิ่มตัวยวดยิ่งจะแบ่งเป็น 3 บริเวณดังรูป 2.2



รูปที่ 2.2 ค่าการละลายและสภาพอิ่มตัวยวดยิ่ง (ธราพงษ์ วิจิตรศานต์, 2535)

เขตเสถียร (stable) เป็นบริเวณความเข้มข้นที่ต่ำกว่ากราฟอิ่มตัวปกติ ถ้ามีผลึกผลึกจะละลายไปในสารละลาย

เขตกึ่งเสถียร (metastable) อยู่ระหว่างเส้นแสดงค่าการละลายและเส้นแสดงสภาพอิ่มตัวด้วยยิ่ง บริเวณนี้จะไม่มีการตกผลึกเอง แต่ถ้านำผลึกมาวางจะทำให้มีการขยายขนาดเกิดขึ้น

เขตไม่เสถียร (nonstable) เป็นบริเวณเหนือเส้นแสดงสภาพอิ่มตัวด้วยยิ่ง สารละลายจะตกผลึกออกมาได้เอง แต่ไม่เสมอไป

การวัดค่าสภาพอิ่มตัวด้วยยิ่ง ต้องทำการวัดค่าความเข้มข้น และการวัดค่าความเข้มข้นสามารถทำได้หลายวิธี ทั้งการวิเคราะห์โดยตรง หรือวัดคุณสมบัติที่สัมพันธ์กับความเข้มข้น เช่น ค่าความหนาแน่น ค่าความหนืด ค่าดัชนีหักเหของแสง หรือ ค่าการนำไฟฟ้า ปกติแล้วค่าความหนาแน่น และค่าดัชนีหักเหของแสงจะมีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป

ในโรงงานทั่วไปถ้าไม่สามารถวัดค่าความเข้มข้นที่แท้จริงได้ ก็อาจหาได้จากการทำสมดุลมวลสารระหว่าง สารที่ใส่เข้าไป สารละลายที่ออกมา และผลึกที่เป็นผลิตภัณฑ์

การตกผลึก (Crystallization) (Mullin, J.W. 1971)

การตกผลึกเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารละลายที่เป็นของเหลว แก๊ส หรืออาจเป็นของไหลที่บริสุทธิ์ แล้วมีการรวมตัวเป็นวัฏภาคของแข็งแยกออกมา ซึ่งเรียกว่าผลึก โดยส่วนมากจะเป็นวัฏภาคของแข็งแยกออกจากของเหลว

การตกผลึกจะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ซึ่งทั้ง 2 ขั้นตอนจะเกิดเฉพาะในสารละลายที่อิ่มตัวด้วยยิ่งเท่านั้น

1. การเกิดนิวคลีเอชัน (nucleation)

1.1 นิวคลีเอชันปฐมภูมิ (primary nucleation)

1.1.1 กลไกการเกิดนิวคลีเอชัน

สารละลายที่เข้มข้นมาก ๆ เมื่อถูกแรงกระทำจากภายนอกอย่างทันทีทันใด จะเกิดการเรียงตัวของโมเลกุลเป็นกลุ่มก้อนเล็ก ๆ (aggregates) จากนั้นกลุ่มก้อนเหล่านี้จะรวมตัวเป็นผลึกเล็ก ๆ เรียกว่า นิวคลีไอ (nuclei)

ปรากฏการณ์ที่กล่าวมานี้ เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (free energy) ของระบบ, ΔG ซึ่งเป็นผลรวมของการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการรวมตัวเป็น

กลุ่มของโมเลกุลของตัวถูกละลาย, ΔG_v ซึ่งมีค่าเป็นลบ และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการเกิดผิวใหม่, ΔG_s ซึ่งมีค่าเป็นบวก จะได้ว่า

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (2.5)$$

ถ้าเป็นอนุภาคทรงกลมจะได้ว่า

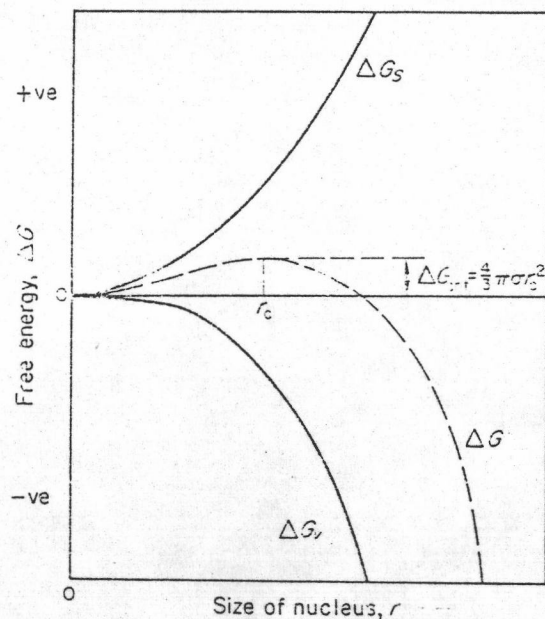
$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + 4\pi r^3 \Delta G_v / 3 \quad (2.6)$$

ΔG คือการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร

สรุปได้ว่าทั้งค่า ΔG_v และ ΔG_s ขึ้นอยู่กับขนาดของกลุ่มก้อนนั่นเอง

ขนาดของกลุ่มก้อนที่ ΔG มีค่ามากที่สุดจะเป็นขนาดวิกฤติของ

นิวเคลียส, r_c การเปลี่ยนแปลงพลังงานจะเป็นพลังงานอิสระวิกฤติ, ΔG_c



รูปที่ 2.3 แผนภาพพลังงานอิสระในการเกิดนิวเคลียสขึ้น แสดงถึงขนาดวิกฤติของนิวเคลียส

(Mullin, J.W., 1971)

ถ้า $r < r_c$ กลุ่มก้อนจะไม่เปลี่ยนเป็นนิวเคลียสแต่จะละลายกลับไปในสารละลาย

ถ้า $r > r_c$ กลุ่มก้อนจะเป็นเป็นนิวเคลียสและจะมีการขยายขนาดขึ้นเรื่อย ๆ

ดังนั้นระบบจะต้องมีพลังงานอิสระสูงกว่า ΔG_c จึงจะทำให้เกิดการตกผลึกได้

1.1.2 อิทธิพลที่มีต่อการเกิดนิวคลีเอชันปฐมภูมิ

- อุณหภูมิ จะมีอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ค่าหนึ่ง ถ้าอุณหภูมิสูงกว่าหรือต่ำกว่านี้จะตกผลึกได้น้อยลง

- การปั่น หรือพ่นฟองแก๊สผ่านสารละลาย โดยทั่วไปจะทำให้เกิดนิวคลีเอชันเพิ่มขึ้น สารละลายที่ถูกปั่นจะเกิดนิวคลีเอชันที่องศาของสภาพอิ่มตัววัดยิ่งต่ำกว่าปกติ นั่นคือ ค่าการละลายวัดยิ่งจะมีแนวโน้มที่จะเข้าใกล้ค่าการละลายมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้การปั่นจะทำให้อนุภาคเสียดสีกันและแตกออกซึ่งจะทำให้จำนวนนิวคลีโอเพิ่มขึ้น

- พลังงานระหว่างผิวผลึกและสารละลาย

- สิ่งเจือปน บางกรณีสิ่งเจือปนเป็นตัวเหนี่ยวนำทำให้เกิดนิวคลีเอชันได้

ดีขึ้น

1.2 นิวคลีเอชันทุติยภูมิ (secondary nucleation)

เป็นการเกิดเกล็ดเล็ก ๆ ของผลึกในสารละลาย ซึ่งจะต้องมีการหว่านผลึกเล็ก ๆ เป็นตัวเหนี่ยวนำ โดยตัวเหนี่ยวนำนี้จะต้องเป็นสารชนิดเดียวกับตัวถูกละลาย

1.2.1 กลไกการเกิดนิวคลีเอชันทุติยภูมิ

สิ่งเจือปนอาจมีผลต่อการเกิดนิวคลีเอชันในกรณีหนึ่ง แต่อาจมีผลทำให้เกิดได้ดีในกรณีอื่น จึงยังไม่มีทฤษฎีที่แน่นอนแต่พอจะแยกได้เป็น 2 กระบวนการที่สำคัญดังนี้

1.2.1.1 กระบวนการเสียดสี เมื่อผลึกที่ใส่เข้าไปเพื่อเป็นการเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกมีผิวหยาบ จะมีบางส่วนแตกออกจากผลึกเดิมได้ ซึ่งอาจเกิดเนื่องมาจากแรงภายนอกกระทำทันทีทันใด ผลึกจะกระทบกันเอง หรือผลึกกระทบกับตัวทำละลาย จากนั้นอนุภาคที่หลุดออกมาจะเป็นต้นกำเนิดของผลึกใหม่ และมีการขยายขนาดของผลึกต่อไป

1.2.1.2 กระบวนการเกิดขอบเขตจำกัด บริเวณรอยต่อของผลึกที่ใส่ลงไปเพื่อเหนี่ยวนำสารละลายจะมีกลุ่มโมเลกุลซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของสารละลายถูกดึงมาที่ผิวผลึกด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ เมื่อสารละลายอิ่มตัววัดยิ่ง กลุ่มโมเลกุลจะสามารถเปลี่ยนเป็นนิวคลีโอได้ หรือเมื่อกลุ่มโมเลกุลนี้หลุดไปในสารละลาย ถ้ามีขนาดใหญ่กว่าขนาดวิกฤตก็จะเกิดผลึกใหม่ได้

งานวิจัยเกี่ยวกับการตกผลึกคอปเปอร์ซัลเฟตแบบทุติยภูมิที่ได้มีผู้วิจัยไว้มีดังนี้

Zumstein and Rousseau (1988) ได้ศึกษาการรวมตัวเป็นผลึกของ Copper sulphate pentahydrate ในเครื่องตกผลึกแบบกะ แบบกึ่งต่อเนื่อง และแบบต่อเนื่องที่ steady-state การ

กระจายตัวของผลึกเป็นแบบเอกซโปเนนเชียลอย่างง่าย พบว่าสภาพอิ่มตัวด้วยวดยิ่งเป็นตัวแปรที่สำคัญยิ่ง แต่การขยายขนาดของผลึกไม่สามารถทำนายได้โดยใช้แบบจำลองของการแตกแฉงผลึกอย่างง่ายได้ เนื่องจากมีผลจากขนาดของอนุภาค ซึ่งเป็นตัวแปรที่มีผลต่อการขยายขนาด

Zumstein and Rousseau (1989) ศึกษาการขยายขนาดของผลึก Copper sulphate pentahydrate ขนาดใหญ่ และเล็ก ในการตกผลึกแบบทุติยภูมิ จลนศาสตร์ของการขยายขนาดของผลึกขนาดเล็กและใหญ่จะต่างกัน

ผลที่ได้ ผลึกขนาดเล็ก การขยายขนาดของนิวคลีไอจะไม่ขึ้นกับขนาด จากสมการ $G = k_g \sigma^g$ เมื่อ $k_g = 76.8 \pm 23.8 \mu\text{m}/\text{min}$ $g = 1.82 \pm 0.1$

ผลึกขนาดใหญ่ ขนาดของผลึกจะมีผลต่ออัตราการขยายขนาด นอกจากนี้ยังพบว่าการกวนมีผลต่อการขยายขนาดของผลึกขนาดใหญ่ด้วย โดยความเร็วใบพัดที่เหมาะสมที่สุดคือ 1500 รอบ/นาที

นอกจากนี้ยังมีค่าอัตราการขยายขนาดของผลึกที่ขึ้นกับค่าสภาพอิ่มตัวด้วยวดยิ่ง ซึ่งมีผู้ศึกษาไว้ดังนี้

study	growth kinetic order, g	comments
McCabe and Stevens, 1951	1.8	batch crystallizer; size-dependent growth; 200-1000- μm crystals
Karpinski and Toyokura, 1979	1.2	fluidized bed; velocity dependent $\approx 1000\text{-}\mu\text{m}$ crystals
Karpinski, 1981	1.4	fluidized bed; velocity dependent $\approx 1000\text{-}\mu\text{m}$ crystals
Toyokura et al., 1982	1.6	fluidized bed; no velocity given; $\approx 1000\text{-}\mu\text{m}$ crystals
Tai and Pan, 1985	1.8	single crystals; (100) face; velocity dependent
present	1.82	batch crystallization; contact nuclei; 9-40 μm
present	2.55	batch crystallization; 200-1000 μm

2. การขยายขนาดของผลึก (crystal growth)

เมื่อนิวคลีโอไออยู่ในภาวะสมดุล (อนุภาคมีขนาดใหญ่กว่าขนาดวิกฤติ) อยู่ในระบบที่อิ่มตัวด้วยดีจึงจะมีการขยายขนาดเกิดขึ้น

2.1 ทฤษฎีการขยายขนาดของผลึก ทฤษฎีที่จะอธิบายการขยายขนาดของผลึกมี 3 แนวทางคือ

2.1.1 ทฤษฎีว่าด้วยพลังงานพื้นผิว ใช้หลักพื้นฐานของ GIBB คือเมื่อผลึกถูกปล่อยให้มีการขยายขนาดในตัวกลางที่อิ่มตัวด้วยดี ผลึกจะมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดรูปร่างที่สมดุล กล่าวคือพยายามพัฒนาให้พลังงานอิสระที่พื้นผิวรวมมีค่าต่ำสุด

2.1.2 ทฤษฎีขอบเขตของการดูดซึม อยู่บนพื้นฐานของการมีบริเวณที่มีความหนาไม่กึ่งสมมาตรอยู่ระหว่างผลึกและสารละลาย จะมีโมเลกุลของตัวถูกละลายที่ถูกดูดเข้ามาบริเวณนี้ จากนั้นจะเกิดเป็นกลุ่มก้อนและมีการขยายขนาดต่อไป

2.1.3 ทฤษฎีการแพร่ เป็นทฤษฎีที่นิยมใช้โดยทั่วไป การขยายขนาดของผลึกเกิดจากขั้นตอนที่เกิดอย่างต่อเนื่อง 2 ขั้นตอนคือ

2.1.3.1 ขั้นตอนการแพร่ จะเกิดการแพร่ของโมเลกุลของตัวถูกละลายจากสารละลายมายังผิวผลึก สมการการแพร่สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{dm_c}{dt} = K_d a_c (C - C_i) \quad (2.7)$$

2.1.3.2 ขั้นตอนเสมือนเกิดปฏิกิริยาที่ผิวผลึก เป็นการสร้างโครงข่ายผลึกทั่วบริเวณผิวทำให้ขนาดของผลึกขยายออกจากเดิม สมการของอัตราการเกิดในขั้นตอนนี้สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{dm_c}{dt} = K_r a_c (C_i - C)^r \quad (2.8)$$

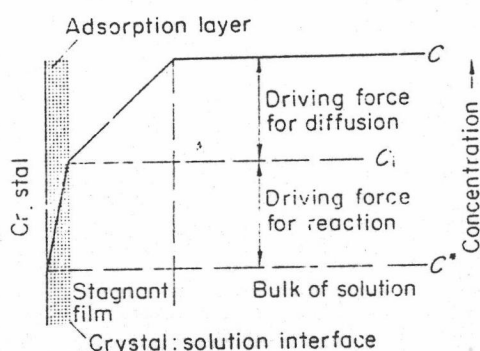
$\frac{dm_c}{dt}$ = มวลของตัวถูกละลายที่เกาะบนผิวผลึกหนึ่งผลึกต่อหนึ่งหน่วยเวลา

K_d = สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสารโดยการแพร่

K_r = ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ผิวผลึก

r = อันดับของการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวผลึก

C, C_i และ C^* = ความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งจะแสดงดังรูป



รูปที่ 2.4 การกระจายของความเข้มข้นของตัวถูกละลายจากสารละลายมายังผิวของผลึก

(Mullin, J.W., 1971)

ค่าความเข้มข้น C_i เป็นค่าที่ไม่สามารถวัดได้โดยตรงจึงควรจะเป็นอัตรา
รวมของปฏิกิริยาทั้งสอง โดยความแตกต่างของความเข้มข้นทั้งสองชั้นตอนจะเป็น $\Delta C = C - C^*$
ของสารละลาย สมการใหม่จะเป็น

$$\frac{dm_c}{dt} = K_g a_c \Delta C^g \quad (2.9)$$

K_g = ค่าคงที่รวมของการขยายขนาดของผลึก

g = ค่าอันดับรวมของการขยายขนาดของผลึก

ถ้าการขยายขนาดของผลึกถูกจำกัดด้วยขั้นตอนการแพร่ $K_g = K_d$ และ $g = 1$

ถ้าการขยายขนาดของผลึกถูกจำกัดด้วยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวผลึก $K_g = K_r$ และ $g = r$

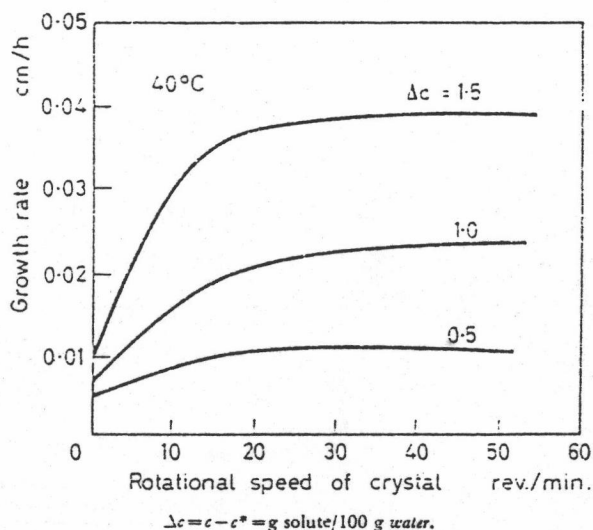
ถ้าการขยายขนาดของผลึกขึ้นกับทั้งสองขั้นตอน และถ้า $r = 1$ จะได้

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_r} \quad \text{และ } g = 1 \quad (2.10)$$

2.2 อิทธิพลที่มีผลต่อการขยายขนาดของผลึก

2.2.1 การบั่น ในช่วงแรกอัตราการขยายขนาดจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเร็วในการ
บั่นเพิ่มขึ้น แต่เมื่อถึงจุดหนึ่งความเร็วในการบั่นจะไม่มีผลต่ออัตราการขยายขนาด ดังแสดงใน

รูป 2.5



รูปที่ 2.5 ผลของความเร็วในการปั่นต่ออัตราการขยายขนาดของ sodium thiosulphate ที่ 40 °C (Mullin, J.W., 1961)

- 2.2.2 ขนาดของผลึก ผลของขนาดของผลึกที่มีต่อการขยายขนาดยังไม่แน่นอน
- 2.2.3 ค่าการอิ่มตัวด้วยยิ่ง ยิ่งสารละลายมีค่าการอิ่มตัวด้วยยิ่งมากก็จะมี การขยายขนาดมากขึ้นด้วย
- 2.2.4 อุณหภูมิ จะมีอิทธิพลในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวมากกว่าขั้นตอน การแพร่ เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการขยายขนาดก็จะเพิ่มมากขึ้น
- 2.2.5 สิ่งเจือปน การมีสิ่งเจือปนจะให้ผลที่ไม่แน่นอนว่าจะเพิ่มหรือลด การขยายขนาด แต่ที่แน่นอนคือจะเปลี่ยนคุณสมบัติทางกายภาพของการละลาย โดยเฉพาะ ค่าการละลาย นอกจากนี้ยังสามารถเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมของชั้นขอบเขตการดูดซึมที่อยู่ ระหว่างผลึกกับสารละลาย

การตกผลึกในอุตสาหกรรม (Mullin, J.W., 1971)

กระบวนการตกผลึกในเครื่องตกผลึก สามารถแบ่งได้ 2 กรณีคือ

1. กระบวนการใช้ความร้อน

1.1 การลดอุณหภูมิของสารละลายแบบธรรมดา

การลดอุณหภูมิแบบธรรมดา เหมาะที่จะใช้ในการตกผลึกสารละลายที่มีค่าการละลายเปลี่ยนแปลงได้มากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป เมื่อทำการลดอุณหภูมิสารละลายก็จะเกิดการอิมิตัววดยิ่งและจะเกิดการตกผลึกแยกออกมา ถ้าสามารถลดอุณหภูมิได้ก็จะสามารถควบคุมขนาดของผลึกให้ได้ตามที่ต้องการได้

1.2 การระเหยตัวทำละลายออกจากสารละลาย

การระเหยตัวทำละลายเป็นวิธีที่เหมาะสมจะใช้ในการตกผลึกเมื่อค่าการละลายเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป

1.3 การลดอุณหภูมิภายใต้สุญญากาศ

วิธีนี้เป็นการประยุกต์ วิธีการลดอุณหภูมิแบบธรรมดา และการระเหยตัวทำละลายเข้าด้วยกัน กล่าวคือเมื่อสารละลายถูกลดความดัน ตัวทำละลายก็จะระเหยออกไปส่วนหนึ่ง ซึ่งการระเหยนี้จะพาความร้อนออกจากระบบ ทำให้อุณหภูมิจึงของสารละลายลดลงด้วย

2. กระบวนการทางเคมี

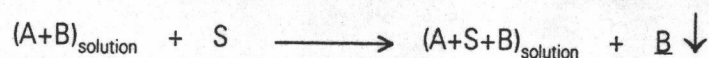
2.1 การเติมตัวเจือจาง

เมื่อเติมตัวเจือจาง (diluent) จะทำให้สารละลายเกิดสภาพอิมิตัววดยิ่ง โดยที่สารนี้จะไปลดการละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลาย ดังนั้นคุณสมบัติของตัวเจือจางที่เติมก็คือ ต้องละลายได้ดีในตัวทำละลายแต่ละละลายได้ไม่ดีในตัวถูกละลาย

2.2 การแทนที่และการรวมเป็นสารประกอบ

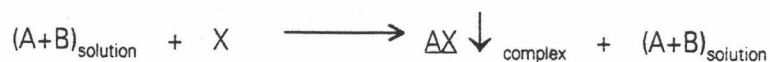
การแยกสารละลายที่ประกอบด้วยสาร 2 อย่าง คือ A และ B โดยให้ตกผลึกอยู่ในรูปของของผสมที่จุดยูเทคติก ทำได้โดยการเติมสารละลายที่เป็นของเหลว S ซึ่ง S จะไปเปลี่ยนแปลงสมดุลของการละลาย ดังนี้

- เติมสาร S โดยที่สาร B ละลายใน S ได้น้อย ในขณะที่สาร A ละลายได้ดีมากใน S ดังสมการ



วิธีนี้เรียกว่า การตกผลึกแบบแทนที่ (extractive crystallization)

- เติมสารละลาย X โดยที่ X จะรวมตัวกับ A เป็นสารประกอบที่เป็นของแข็งตกผลึกแยกออกมา ดังสมการ



สารประกอบ AX จะถูกสลายด้วยความร้อนได้เป็นสาร A และ X วิธีนี้เรียกว่าการตกผลึกแบบรวมเป็นสารประกอบ (adductive crystallization)

2.3 การตกผลึกโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมี

การตกผลึกออกมาจากสารละลายประเภทนี้ เป็นผลที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาจะละลายในสารละลายที่เป็นสารตั้งต้นของการทำปฏิกิริยา ต่อมาสารละลายก็จะเกิดสภาพอิ่มตัวด้วยยิ่งและเกิดการตกผลึก ตัวอย่างเช่น การผลิตแอมโมเนียมซัลเฟตในอุตสาหกรรมโดยได้จากปฏิกิริยาระหว่างสารละลายแอมโมเนียกับกรดซัลฟูริก

ชนิดของเครื่องตกผลึก (Mullin, J.W., 1971)

1. เครื่องตกผลึกชนิดลดอุณหภูมิแบบธรรมดา

เป็นแบบง่าย ซึ่งประกอบด้วยถังขนาดใหญ่ มีพื้นที่หน้าตัดกว้าง ๆ เพื่อให้สัมผัสกับอากาศได้ดี ทำให้อุณหภูมิของสารละลายเย็นลงได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้เรายังสามารถควบคุมขนาดของผลึกได้ การถ่ายโอนความร้อนของสารละลาย ถ้าจะให้ดียิ่งขึ้นก็สามารถทำได้โดยพ่นอากาศลงไปในสารละลาย จะช่วยให้เกิดการควบพร้อมกับการเพิ่มพื้นที่การส่งถ่ายความร้อน

2. เครื่องตกผลึกชนิดเครื่องระเหยตัวทำละลาย

แบบที่เห็นกันมากและเป็นแบบง่าย ๆ คือเป็นถังที่มีพื้นที่หน้าตัดกว้าง ๆ แล้ววางฝั่งแคบไว้ การระเหยของตัวทำละลายจะอาศัยพลังงานจากแสงอาทิตย์นั่นเอง แต่บางครั้งอาจใช้พลังงานจากการเผาไหม้แทน โดยเฉพาะโบราณใช้วิธีนี้ทำเกลือ เพื่อนำมาใส่ปลาให้เก็บได้นาน วิธีนี้ไม่สามารถจะควบคุมขนาดของผลึกได้

3. เครื่องตกผลึกชนิดลดอุณหภูมิภายใต้สุญญากาศ

ใช้หลักการคล้ายกับแบบระเหยตัวทำละลาย แต่จะไม่ใช้พลังงานความร้อนเป็นตัวทำให้สารละลายระเหย จะใช้การลดความดันภายในระบบแทน

4. เครื่องตกผลึกชนิดเครื่องปฏิกรณ์

เมื่อกระบวนการตกผลึก เป็นผลมาจากการทำปฏิกิริยากันของแก๊สกับของเหลว เครื่องปฏิกรณ์จึงถูกดัดแปลงให้เป็นเครื่องตกผลึก

การทำความสะดวกผลึก (Mullin, J.W., 1971)

ผลึกที่ได้จากเครื่องตกผลึก โดยทั่วไปแล้วจะบริสุทธิ์ แต่บางครั้งที่ผิวของผลึกอาจจะสกปรกเพราะที่ผิวมีการดูดซึมสารละลายเดิม ทำให้มีการสกปรกขึ้นที่ผิว อาจจะทำให้ผลึกมีรูปร่างผิดปกติ การกรองโดยอาศัยแรงเหวี่ยง (centrifugal force) สามารถลดปริมาณของสารที่ติดอยู่บนผิวผลึกเนื่องจากสารละลายเดิมได้ ระหว่างร้อยละ 5 ถึง 10 ของน้ำหนักผลึก และเมื่อผิวสะอาดแล้วก็จะได้ผลึกที่มีรูปร่างปกติเฉพาะของมัน โดยทั่วไปหลังจากการกรองผลึกจะถูกล้างด้วยสารที่สามารถละลายได้ดีกับสารละลายเดิม และละลายได้เพียงเล็กน้อยกับตัวผลึก

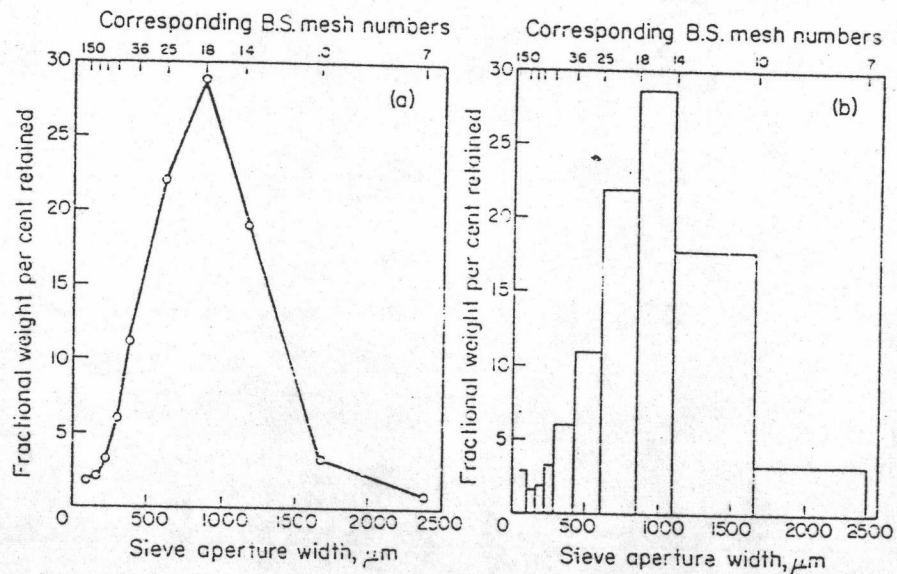
การหาขนาดของผลึก (Mullin, J.W., 1971)

ขนาดของผลึกเป็นตัวแปรอันหนึ่งที่สำคัญของการตกผลึก โดยปกติแล้วผลึกภัณฑ์ที่ได้จากการตกผลึกจะประกอบด้วยขนาดของผลึกต่าง ๆ กัน ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับตัวแปรมากมาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งชนิดของเครื่องตกผลึกและเวลาที่ผลึกอยู่ในเครื่องตกผลึกนั้น ๆ ด้วยเหตุนี้จึงมีความจำเป็นต้องแยกขนาดของผลึกต่าง ๆ โดยอาศัยเครื่องร่อนขนาด

ในห้องปฏิบัติการก็เช่นกัน เราใช้เครื่องร่อนขนาด เพื่อหาการกระจายขนาดของผลึกในผลึกภัณฑ์ที่ได้ ทำได้โดยใส่ผลึกที่ทราบน้ำหนักบนตะแกรงร่อน ทำการเขย่าจนกระทั่งไม่มีการร่วงของผลึกลงในชั้นถัดลงไป เราจะชั่งน้ำหนักเป็นส่วนของแต่ละขนาดที่ติดค้างอยู่บนชั้นร่อนที่เป็นแบบมาตรฐาน ตัวอย่างผลของการร่อนแยกขนาดแสดงดังในตาราง 2.1 และสามารถเขียนเป็นกราฟระหว่างเศษส่วนโดยน้ำหนักที่อยู่บนแต่ละชั้นร่อน กับขนาดรูของชั้นร่อนได้ เราจะได้กราฟโพลีกอนตามความถี่ ดังรูปที่ 2.6a หรือสามารถเขียนเป็นฮิสโตแกรมได้ ดังรูปที่ 2.6b และแบบสุดท้ายเป็นกราฟระหว่าง ร้อยละการสะสม ซึ่งคือร้อยละของน้ำหนักทั้งหมดของผลึกที่ผ่านชั้นร่อนขนาดต่าง ๆ กัน กับขนาดรูของชั้นร่อน จะแสดงดังรูปที่ 2.7

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างผลการร่อนแยกขนาด (Mullin, J.W., 1971)

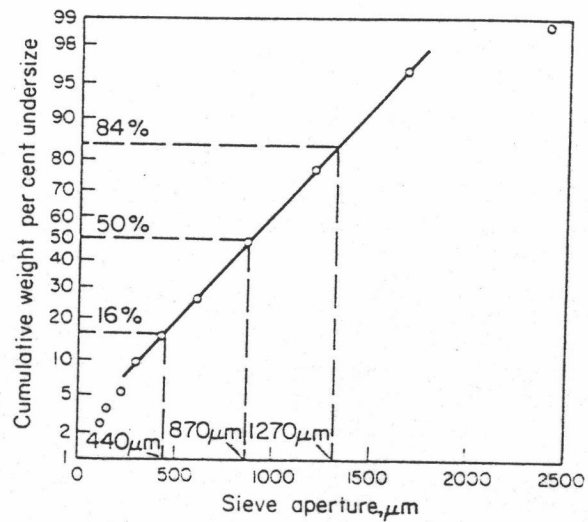
B.S. mesh number	Sieve aperture, μm	Fractional weight per cent retained	Cumulative weight per cent oversize	Cumulative weight per cent undersize
7	2360	1.2	1.2	98.8
10	1700	2.9	4.1	95.9
14	1180	18.8	22.9	77.1
18	850	28.8	51.7	48.3
25	600	22.0	73.7	26.3
36	425	11.1	84.8	15.2
52	300	6.0	90.8	9.2
72	212	3.9	94.7	5.3
100	150	1.8	96.5	3.5
150	106	1.3	97.8	2.2
> 150	—	2.2	—	—



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผลึก และค่าสัดส่วนร้อยละของน้ำหนักรวมผลึก

(a) ความสัมพันธ์ในรูปโพลีแกรม (b) ความสัมพันธ์ในรูปฮิสโตแกรม

(Mullin, J.W., 1971)



รูปที่ 2.7 สัดส่วนร้อยละของผลึกสะสม ในแต่ละชั้นตะแกรงร่อน (Mullin, J.W., 1971)

กราฟระหว่างร้อยละของการสะสมกับขนาดร่อนของชั้นร่อน จะมีการกระจายขนาดแบบเกาส์เป็นเส้นตรง และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation), θ คำนวณโดย

$$\theta = \frac{a_{84} - a_{16}}{2} \quad (2.11)$$

และขนาดมัธยฐาน (median size)

$$\bar{a} = a_{50} \quad (2.12)$$

โดย a_{16} , a_{50} และ a_{84} เป็นขนาดของชั้นร่อน ที่ให้น้ำหนักเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์ผ่าน ร้อยละ 16, 50 และ 84 ตามลำดับ ค่าที่ได้เหล่านี้สามารถนำมาแทนในสมการกราฟของการกระจาย ดังนี้

$$f(a) = \frac{1}{\theta(2\pi)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(a - \bar{a})^2}{2\theta^2} \right] \quad (2.13)$$

ส่วนมากเราจะกำหนดคุณสมบัติการกระจายขนาดในรูปของสัมประสิทธิ์การเปลี่ยนแปลง (variation coefficient)

$$CV = \frac{a_{94} - a_{16}}{2a_{50}} = \frac{\theta}{a} \quad (2.14)$$

โดยถ้าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการกระจายขนาดเป็นเส้นตรงแล้ว ค่า CV จะมีค่าน้อยมาก

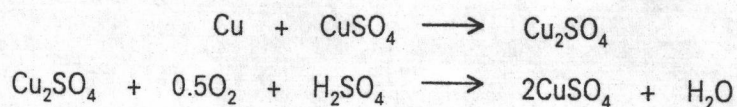
คอปเปอร์ซัลเฟต (copper sulphate) (Kirk-Othmer, 1948&1965)

คอปเปอร์ซัลเฟตมีสูตรโมเลกุลคือ CuSO_4 น้ำหนักโมเลกุล 159.546 ปกติจะอยู่ในรูปของสารประกอบซึ่งมีน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ 5 โมเลกุล (copper sulphate pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งจะได้จากการตกตะกอนจากสารละลาย น้ำหนักโมเลกุล 249.546 ค่าความถ่วงจำเพาะ 2.28 มีสีฟ้า ลักษณะผลึกเป็นแบบ triclinic สามารถละลายได้ในน้ำและเมทานอล ละลายได้เล็กน้อยในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น แต่บจะไม่ละลายในเอทานอลและไม่ละลายในกรดอะซิติก สามารถตกตะกอนในกรดอะซิติกเข้มข้น

1. การผลิตคอปเปอร์ซัลเฟต

1.1 ผลิตจากโลหะทองแดง

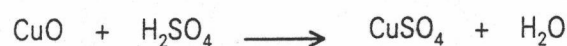
ทำได้โดยบรรจุอนุภาคทองแดงในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นผ่านสารละลายผสมของคอปเปอร์ซัลเฟต กับกรดซัลฟิวริก และอากาศเข้าไป ควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ระหว่าง $66-100^\circ\text{C}$ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



ถ้ามีโลหะทอง หรือเงิน ในแท่งทองแดง ก็จะได้โลหะมีค่าในกาก (sludge) ในการทำปฏิกิริยาต้องป้องกันไม่ให้เกิดฟิล์มของคอปเปอร์ซัลไฟด์ที่ผิวของโลหะ เมื่อได้สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟตแล้ว จากนั้นทำการตกผลึกคอปเปอร์ซัลเฟตออกจากสารละลายที่ร้อน และมีสภาพเป็นสารอิมิตัววยดิ่ง โดยใช้เครื่องตกผลึกแบบต่อเนื่อง แต่ถ้าต้องการผลึกขนาดใหญ่ ให้ทำให้สารละลายเย็นในถังซึ่งมีใบพัดกวน

1.2 ผลิตภัณฑ์จากคอปเปอร์ออกไซด์

คอปเปอร์ซัลเฟต สามารถผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และกรดซัลฟิวริก ดังสมการ



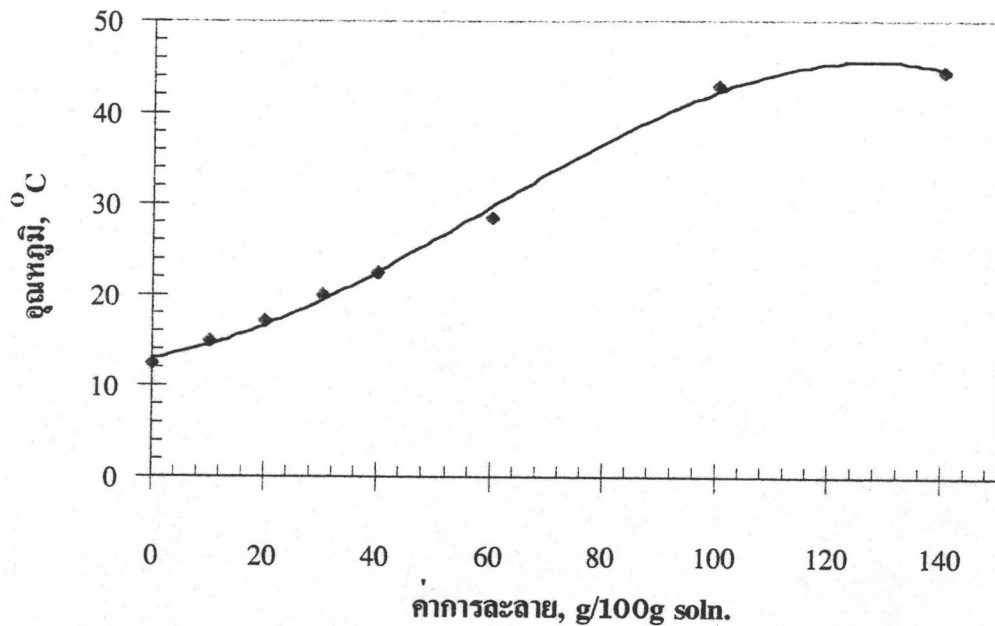
โดยเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาสารละลายที่ได้จะมีอุณหภูมิประมาณ 80 °C และจะประกอบด้วย คอปเปอร์ซัลเฟต น้ำ และกรดซัลฟิวริกที่มากเกินไป ซึ่งสารละลายนี้จะมีการกัดกร่อนสูง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาวิธีที่เหมาะสม ในการตกผลึกคอปเปอร์ซัลเฟต เพื่อหลีกเลี่ยง หรือสัมผัสน้อยที่สุดระหว่างสารละลายกับเครื่องตกผลึก

2. ค่าการละลายของคอปเปอร์ซัลเฟต

ค่าการละลายของคอปเปอร์ซัลเฟต จะมีการเปลี่ยนแปลงมากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญที่ทำให้ตกผลึกได้ในเครื่องตกผลึกแบบลดอุณหภูมิแบบธรรมดา ค่าการละลายของคอปเปอร์ซัลเฟตที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะแสดงในตารางที่ 2.2 และแสดงในรูปที่ 2.7

ตารางที่ 2.2 ค่าการละลายของคอปเปอร์ซัลเฟตที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Stephen, H and Stephen, T, 1979)

อุณหภูมิ, °C	0	10	20	30	40	60	100	140
CuSO ₄ (g)/100gsoln.	12.5	14.8	17.2	20.0	22.5	28.5	43.0	44.5



รูปที่ 2.8 ค่าการละลายของคอปเปอร์ซัลเฟต ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Stephen, H. and Stephen, T., 1979)

3. ประโยชน์ของคอปเปอร์ซัลเฟต

หนึ่งในสองของคอปเปอร์ซัลเฟตจะใช้ในการเกษตร เช่น ยาฆ่าวัชพืช ยาฆ่ารา ในเมล็ดพืช และใช้ควบคุมการเติบโตของสาหร่าย นอกจากนี้ยังเติมคอปเปอร์ซัลเฟตในสูตรปุ๋ย และในอาหารสัตว์ เนื่องจากทองแดงเป็นธาตุที่เป็นอาหารที่พืชและสัตว์ต้องการ

คอปเปอร์ซัลเฟตใช้มากในการเตรียมสารประกอบชนิดอื่นของทองแดง ใช้ในอุตสาหกรรมการย้อมเส้นใย การเตรียมสีย้อมชนิด AZO รักษาหนังสัตว์และเนื้อไม้ ใช้ในสารละลายที่ใช้ทำ electroplating ใช้ในโรงกลั่นน้ำมัน และเป็นตัวช่วยในการตกตะกอน

เครื่องตกผลึกแบบซาห์นไฮส (Zahn Hose) (Bamforth, 1965)

เครื่องตกผลึกแบบซาห์นไฮส เป็นเครื่องตกผลึกแบบระเหยตัวทำละลายออกจากสารละลาย และทำให้สารละลายเย็นลง โดยจะใช้อากาศในการทำให้เย็นลง (air-cooled crystallization)

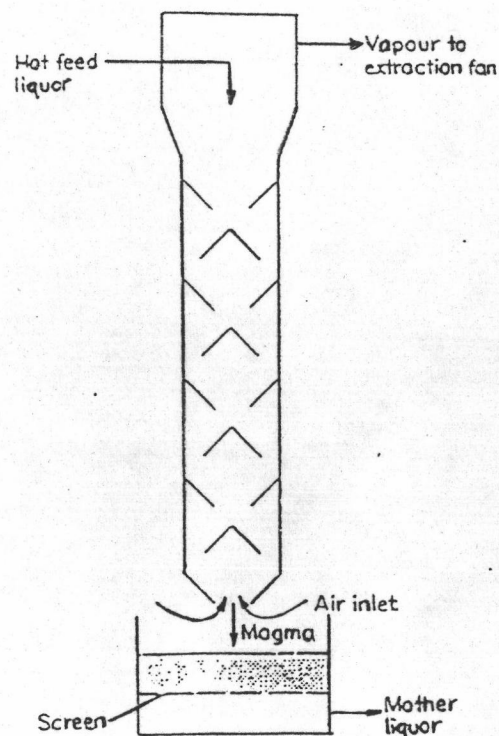
โดยปกติจะสร้างด้วยยางชนิดอ่อน หรืออาจทำจากวัสดุสังเคราะห์ ที่เหมาะสมชนิดอื่นก็ได้ ขนาดของเครื่องตกผลึก สูง 4 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.6 เมตร ของเหลวที่ป้อนเข้าเครื่องตกผลึกจะป้อนในอัตรา 500 ลิตรต่อชั่วโมง

ของเหลวร้อนที่ถูกป้อนเข้าสู่เครื่องตกผลึก จากด้านบนลงสู่ด้านล่าง โดยจะผ่านแผ่นแบบเฟิลที่มีอยู่ภายใน เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนความร้อนได้ดี เนื่องจากของเหลวจะสามารถกระจายตัวเต็มพื้นที่ตัดขวางภายในเครื่อง ทำให้มีพื้นที่แลกเปลี่ยนความร้อนกับอากาศมากขึ้นนั่นเอง โดยอากาศที่ถูกป้อนเข้าไปจะเข้าจากด้านล่างขึ้นสู่ด้านบน ดังนั้นทิศทางของของเหลวที่ไหลภายในเครื่องตกผลึก จึงเป็นแบบสวนทางกัน สารละลายจะถูกทำให้เย็นตัวลงโดยวิธีระเหยตัวทำละลายออกไปขณะอยู่ในคอลัมน์ ดังนั้นการตกผลึกจึงเกิดขึ้นทันทีภายในคอลัมน์ สำหรับสารละลายและผลึกที่ออกจากเครื่องตกผลึก จะมีอุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิอากาศ

ข้อดีของเครื่องตกผลึกแบบซาห์นไฮส

- ขนาดเล็ก ต้องการที่ติดตั้งน้อย
- ค่าการติดตั้งและการดำเนินการต่ำ
- ไม่ต้องมีเครื่องมือที่ยุ่งยาก เพราะลดอุณหภูมิลงไม่มาก
- สามารถใช้ตกผลึกสารละลายที่มีการกัดกร่อน

เครื่องตกผลึกแบบซาห์นไฮส จะแสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 เครื่องตกผลึกแบบซาห์นไฮส (Bamforth, 1965)