

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 กระบวนการตกผลึกจากสารละลาย

กระบวนการตกผลึกจากสารละลายเกิดขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายในสารละลายมีค่าสูงกว่าค่าสมดุลของการละลาย ระดับความเข้มข้นที่สูงดังกล่าวถูกเรียกว่าความอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation)

ความอิ่มตัวยิ่งยวด อาจทำให้เกิดขึ้นได้โดยการทำให้ปฏิกิริยากันของสารตั้งต้นในสารละลายเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีค่าการละลายต่ำ ระดับความอิ่มตัว สภาพการไหลในถังปฏิกรณ์ตกผลึก และองค์ประกอบในถังปฏิกรณ์ที่มีทั้งสารละลายและผลึกที่แขวนลอยเหล่านี้ต่างมีผลต่อการเกิดแกนผลึกและการเติบโตของผลึกในบางสภาวะแกนผลึกอาจขึ้นแต่ไม่โต และในบางสภาวะผลึกอาจเติบโตแต่ไม่เกิดแกนผลึก

#### 2.2 การเติบโตของผลึก (Crystal growth)

กลไกการเติบโตของผลึกจากสารละลาย เป็นปรากฏการณ์นำพา (Transport phenomena) ของตัวถูกละลายไปยังผิวของผลึก และร่วมเข้าเป็นส่วนหนึ่งของโครงร่างผลึก (crystal lattice) ปรากฏการณ์นำพาดังกล่าวประกอบด้วยขั้นตอน 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนการแพร่ (Diffusion) และขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิว (Surface reaction)

ในกรณีที่ขั้นตอนการแพร่เป็นกลไกที่ควบคุมกระบวนการเติบโตของผลึกอัตราการเติบโตของผลึกสามารถอธิบายได้ด้วยสมการการถ่ายเทมวลสาร

$$\frac{dM}{dt} = KA(c - c_s) \quad (2.2-1)$$

เมื่อ	$K$	คือสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสาร
	$A$	คือพื้นที่ผิวของผลึก
	$C - C_s$	คือค่าความอิ่มตัวยิ่งยวด

พิจารณาผลึกที่มีขนาดความยาวจำเพาะ  $L$  ซึ่งมีมวล  $m_p = \rho k_v L^3$  เมื่อ  $k_v$  คือค่า volume shape factor และผลึกมีพื้นที่ผิว  $A = k_a L^2$  เมื่อ  $k_a$  คือ area shape factor ดังนั้นสมการ 2.2-2 จึงเขียนใหม่ได้เป็น

$$k_v \rho \frac{d(L)^3}{dt} = K k_a L^2 (c - c_s) \quad (2.2-2)$$

$$3k_v \rho L^2 \frac{dL}{dt} = K k_a L^2 (c - c_s) \quad (2.2-3)$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{K k_a}{3k_v \rho} (c - c_s) \quad (2.2-4)$$

การเติบโตของผลึกเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของผลึก โดยมวลสารจะถ่ายเทไปสู่ผิวหน้าของผลึกจากสารละลายที่อยู่โดยรอบถ้าให้  $L$  คือขนาดที่แสดงลักษณะจำเพาะของผลึก อัตราการเติบโตของผิวหน้าผลึกที่ตั้งฉากกับขนาด  $L$  สามารถจำกัดความได้เป็น

$$G \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{dL}{dt} \quad (2.2-5)$$

เมื่อ  $G$  คืออัตราการเติบโตของผลึก

### 2.2.1 กฎของ delta L

McCabe ได้แสดงให้เห็นว่า ผลึกที่มีรูปพื้นฐานเชิงเรขาคณิต (Geometry) เหมือนกัน ที่แขวนลอยอยู่ในสารละลายที่เหมือนกัน จะมีอัตราการเติบโตที่เท่ากัน และอัตราการเติบโตดังกล่าวจะไม่ขึ้นกับขนาดของผลึก

### 2.3 การเกิดแกนผลึก (Nucleation)

การเกิดแกนผลึก (Nucleation) คือกระบวนการของการเกิดอนุภาค (จำนวนมาก) ในสารของผสม การเกิดแกนผลึกมี 2 ประเภทคือ การเกิดแกนผลึกปฐมภูมิ (Primary nucleation) และการเกิดแกนผลึกทุติยภูมิ (Secondary nucleation)

การเกิดแกนผลึกปฐมภูมิ ได้ถูกนิยามเพื่ออธิบายกลไกการเกิดแกนผลึก เมื่อแกนผลึกเกิดขึ้นในสถานะที่อาจจะมีผลึกแขวนลอย (Suspension) หรือไม่มีก็ได้ การเกิดแกนผลึกในสารละลายเฟสเดียว เป็นตัวอย่างหนึ่งของการเกิดแกนผลึกปฐมภูมิ การเกิดแกนผลึกทุติยภูมิ นิยามเพื่ออธิบายกลไกการเกิดแกนผลึกในสถานะที่มีตะกอนแขวนลอย

2.3.1 การเกิดแกนผลึกปฐมภูมิ (Primary nucleation)

เป็นการเกิดแกนผลึกในสภาพสารผสมเนื้อเดียวกัน (Homogeneous mixture) ซึ่งเกิดขึ้นจากการที่โมเลกุลมาเกาะกันอันเนื่องมาจากแรงขับ (Driving force) ของสถานะอิ่มตัวยิ่งยวด

2.3.2 การเกิดแกนผลึกทุติยภูมิ (Secondary nucleation)

การเกิดแกนผลึกทุติยภูมินิยามเพื่ออธิบายกลไกการเกิดแกนผลึกในสถานะที่มีตะกอนแขวนลอยสาเหตุเนื่องมาจาก

- การกระทบกันเองของผลึก
- การกระทบของผลึกกับใบพัดกวน
- การกระทบของผลึกกับผนังเครื่องปฏิกรณ์ตกผลึก

การเกิดแกนผลึกทุติยภูมิสามารถเกิดขึ้นได้ที่ระดับความอิ่มตัวยิ่งยวดที่ต่ำกว่าให้  $B^0$  คือ อัตราสุทธิของจำนวนแกนผลึกที่เกิดขึ้นใหม่ต่อหน่วยปริมาตรของสารละลายจะได้ว่า

$$B^0 = B_e + B_c + B_{ss} \tag{2.3-1}$$

- เมื่อ  $B_e$  คือการเกิดแกนผลึกทุติยภูมิเนื่องจากการกระทบกับใบพัดกวนหรือผนังถังปฏิกรณ์
- $B_c$  คือการเกิดแกนผลึกทุติยภูมิเนื่องจากการกระทบกันเองของผลึก
- $B_{ss}$  คือการเกิดแกนผลึกปฐมภูมิเนื่องจากความอิ่มตัวยิ่งยวด

ในกรณีที่อัตราการเกิดแกนผลึกเป็นผลมาจากแรงขับ(Driving force)ของเฉพาะความอิ่มตัวยิ่งยวด (1) ไม่ขึ้นกับระดับความหนาแน่นของจำนวนผลึก (Suspension density) สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้เป็น

$$B^0 = B^0(s) = k_b s^b \quad (2.3-2)$$

เมื่อ  $s$  คือความเข้มข้นตัวยิ่งยวด ซึ่งนิยามจาก

$$s = (C - C_s) \quad (2.3-3)$$

โดยที่  $C$  คือความเข้มข้นของตัวทำละลาย

$C_s$  คือความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สภาวะอิ่มตัว

แต่เนื่องจากค่าอัตราการเติบโตของผลึก เป็นค่าที่สามารถวัดได้ง่ายจากการวิเคราะห์โดยใช้ฟังก์ชันความหนาแน่นประชากร (Population density function) อีกทั้งค่าความเข้มข้นตัวยิ่งยวดยิ่งในทางปฏิบัติเป็นค่าที่วัดได้ลำบาก จึงเป็นการเหมาะสมกว่าที่จะสร้างความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดแกนผลึกในรูปของอัตราการเติบโต โดยสมมุติฐานว่าอัตราการเติบโตของผลึกเป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นตัวยิ่งยวดดังนี้

$$G = G(s) = k_g s^g \quad (2.3-4)$$

จากสมการ 2.3-2 และ 2.3-4 สามารถสร้างความสัมพันธ์ได้เป็น

$$B^0 = k_N G^i \quad (2.3-5)$$

เมื่อ  $i = b/g$  และ  $k_N = k_b/k_g^i$

และจากนิยามของอัตราการเกิดแกนผลึก

$$B^0 = \left. \frac{dn}{dt} \right|_{L=0} = \left. \frac{dN}{dL} \right|_{L=0} \frac{dL}{dt} = n^0 G \quad (2.3-6)$$

ดังนั้นสมการที่ 2.3-5 จึงสามารถเขียนได้เป็น

$$n^0 = k_N G^{i-1} \quad (2.3-7)$$

โดยที่  $k_N$  คือค่าสัมประสิทธิ์การเกิดแกนผลึก และ  $i$  คืออันดับจลนศาสตร์ (kinetic order)

### 2.3.3 ผลของการเกิดแกนผลึกทุติยภูมิ (Effect of Secondary Nucleation)

ในกรณีที่กระบวนการตกผลึกมีการเกิดแกนผลึกทุติยภูมิซึ่งอัตราการเกิดแกนผลึกทุติยภูมิเป็นผลมาจากระดับความหนาแน่นตะกอนผลึก (Suspension density) ซึ่งก่อให้เกิดการชนกันเองของผลึก ได้มีการตั้งสมมติฐานว่าอัตราการเกิดแกนผลึกทุติยภูมิเป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของผลึกที่แขวนลอย

ดังนั้นสมการที่ 2.7-5 จึงถูกเขียนใหม่เป็น

$$B^0 = k_N M_T^j G^i \quad (2.3-8)$$

หรือในรูปของฟังก์ชันความหนาแน่นประชากร  $n_0$  คือ

$$n^0 = k_N M_T^j G^{i-1} \quad (2.3-9)$$

เมื่อ  $M_T$  คือความหนาแน่นตะกอนผลึก (Suspension density)

### 2.4 ความหนาแน่นประชากร (Population density), $n(L)$

พิจารณาผลึกจำนวนหนึ่งโดยนำมาคัดแยกขนาดแล้วนับจำนวนผลึก จากนั้นนำไปพล็อตกราฟโดยใช้ค่าจำนวนสะสมของการกระจายขนาด ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ค่า  $L$  คือขนาดของผลึกในหน่วยไมครอน และ  $N$  คือ จำนวนสะสมของผลึกต่อปริมาตรของสารละลาย เมื่อ  $L \rightarrow \infty$  เส้นกราฟจะลู่เข้าสู่ค่าจำนวนผลึกทั้งหมดต่อปริมาตร จำนวนผลึกต่อปริมาตรเป็นสมบัติที่ไม่ขึ้นกับปริมาตร กล่าวคือ จะไม่ขึ้นอยู่กับจำนวนทั้งหมดของผลึก ดังตัวอย่างเช่นที่  $L_1 = 10$  ไมครอน ค่า  $N_1$  จะหมายถึงจำนวนของผลึกต่อปริมาตรที่มีขนาดเล็กกว่า 10 ไมครอน

ความชันของเส้นกราฟจำนวนสะสมได้ถูกนิยามเป็น Population density  $n(L)$  คือความหนาแน่นของประชากร ซึ่งสามารถหาได้จาก

$$n(L) = \frac{dN}{dL} \quad (2.4-1)$$

ที่ปริมาตรคงที่ ( $V$ ) สมการ 2.4-1 สามารถเขียนได้เป็น

$$n(L) = \frac{1}{V} \frac{dN^o}{dL} \quad (2.4-2)$$

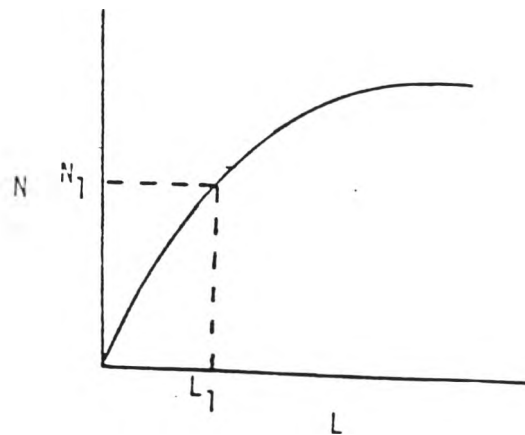
ความหนาแน่นประชากรบอกถึงความหนาแน่นของอนุภาคในช่วงขนาดย่อยๆ เมื่อนำค่า  $n(L)$  มาพล็อตค่าจะได้รูปเหมือนรูปที่ 2.2

จำนวนผลึกที่มีขนาดระหว่าง 10 ไมครอนและ 20 ไมครอน สามารถคำนวณหาได้ถ้าเรารู้ค่า  $n(L)$  แล้ว ทำการอินทิเกรตในช่วงที่ต้องการดังนี้

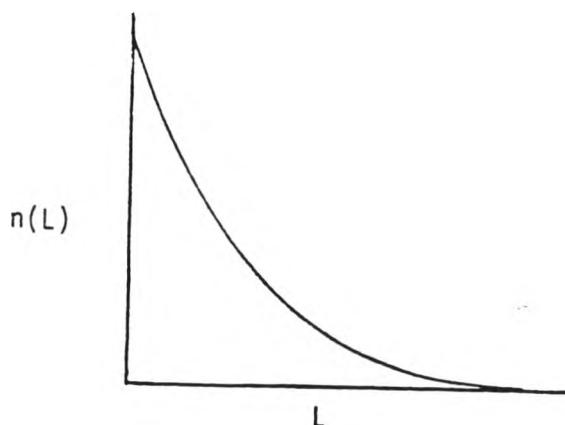
$$N_{(10,20)} = \int_{10}^{20} n(L)dL \quad (2.4-3)$$

จำนวนทั้งหมดของผลึกสามารถหาได้โดยการอินทิเกรตทุกๆ ขนาด

$$N_T = \int_0^{\infty} n(L)dL \quad (2.4-4)$$



รูปที่ 2.1 กราฟจำนวนสะสมขนาดผลึก



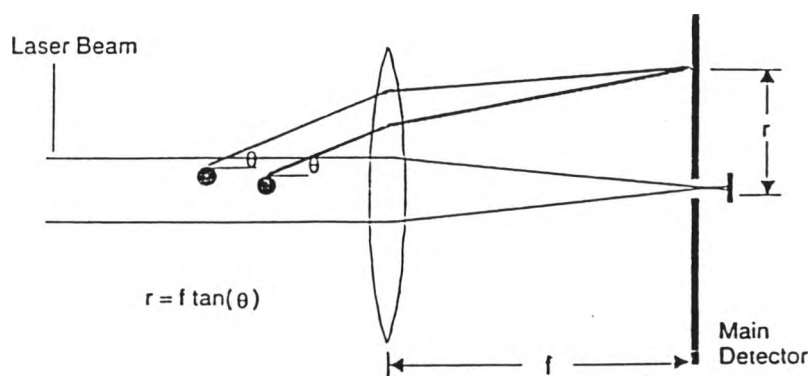
รูปที่ 2.2 กราฟความหนาแน่นประชากร

## 2.5 การวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Particle Size Laser analyzer

### 2.5.1 หลักการทำงานของเครื่อง Particle Size Laser

การทำงานของเครื่อง Particle size laser ชื่อ Mastersizer ของบริษัท Malvern Instruments ใช้หลักการกระเจิงของลำแสง (Laser Light Scattering) เพื่อวัดขนาดของอนุภาคของวัสดุ (Phase) หนึ่ง ซึ่งแขวนลอยอยู่ในอีกวัสดุหนึ่ง โดยอาศัยสมบัติทางแสงที่แตกต่างกันของวัสดุทั้งสอง รูปที่ 2.3 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง Particle Size Laser แสงที่ส่องกระทบอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในตัวกลางจะเกิดการกระเจิง แสงที่กระเจิงเนื่องจากอนุภาคจะกระเจิงด้วยมุมที่สัมพันธ์กับขนาดอนุภาค และตกกระทบบนตัวตรวจจับเพื่อวัดความเข้มของแสง

ลำแสงที่ไม่กระเจิงจะถูกรวมศูนย์ด้วยเลนส์รวมแสงและตกกระทบลงบนตัวตรวจจับ จากความเข้มของลำแสงที่ใช้ในการวิเคราะห์ ความเข้มของแสงที่ไม่กระเจิง และความเข้มของแสงที่กระเจิงและตรวจวัดได้ จะสามารถแปรผลการวัดออกมาในรูปแบบเปอร์เซ็นต์ปริมาตรของอนุภาค (Volume percentage) ที่ขนาดต่างๆ



รูปที่ 2.3 หลักการทำงานของเครื่อง Particle Size Laser

### 2.5.2 การแสดงผลการวัดของเครื่อง Particle size laser

ผลการวัดโดยเครื่อง Particle size laser จะแสดงออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์ปริมาตร (Volume percentage) ของอนุภาคที่ขนาดต่างๆ โดยขนาดที่วัดจะเป็นขนาดเทียบเท่ากับทรงกลม(2)

พิจารณาอนุภาครูปทรงใดๆ ซึ่งมีปริมาตร  $v_p$

อนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง  $L$  ที่มีปริมาตรเทียบเท่ากับอนุภาครูปทรงดังกล่าว

$$\text{นั่นคือ} \quad v_p = \frac{\pi}{6} L^3 = k_v L^3 \quad (2.5-1)$$

ดังนั้นจะได้ว่า

$$\text{Volumetric Shape Factor,} \quad k_v = \frac{\pi}{6} \quad (2.5-2)$$

### 2.5.3 ขีดจำกัดของการวัดโดยเครื่อง Particle size laser

เครื่อง Particle size laser สามารถวัดอนุภาคขนาดเล็กถึง 0.05 ไมโครเมตร การกระเจิงของแสงเนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กมากดังกล่าว ขึ้นอยู่กับสมบัติทางแสงของวัตถุเป็น อย่างยิ่ง ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องกำหนดค่าสมบัติทางแสงสำหรับอนุภาคและ Dispersion media ที่ใช้ในการวัด



ค่าสมบัติทางแสงที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างของตะกอนผลึก

ค่าดัชนีหักเหแสงของผลึกแคลเซียมคลอไรด์	=	1.52
ค่าการดูดกลืนแสงของแคลเซียมคลอไรด์	=	0.10
ค่าดัชนีหักเหแสงของเมทิลแอลกอฮอล์	=	1.33

( เมทิลแอลกอฮอล์ ถูกใช้เป็น Dispersion media )

## 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายประชากรแบบแบบเปอร์เซ็นต์ปริมาตร (Volume Percentage) และแบบเปอร์เซ็นต์จำนวน (Number Percentage)

ข้อมูลการกระจายประชากรแบบแบบเปอร์เซ็นต์ปริมาตร (Volume Percentage) สามารถนำมาแปรผลเป็นข้อมูลเปอร์เซ็นต์จำนวน (Number Percentage) ได้ดังนี้

ให้  $V^o(\Delta L)$  คือปริมาตรรวมของอนุภาคที่มีขนาดในช่วง  $L$  ถึง  $L + \Delta L$

$$\text{ดังนั้น} \quad V^o(\Delta L) = N^o(\Delta L) k_v L^3$$

$$\text{หรือ} \quad N^o(\Delta L) = \frac{V^o(\Delta L)}{k_v L^3} \quad (2.6-1)$$

เมื่อ  $N^o(\Delta L)$  คือจำนวนผลึกในช่วงขนาด  $L$  ถึง  $L + \Delta L$

$$\text{และ} \quad N_T^o = \sum_{i=1}^n N_i^o(\Delta L) \quad (2.6-2)$$

เมื่อ  $N_T^o$  คือจำนวนผลึกทั้งหมด

$$\text{จากนิยาม} \quad \text{Number \%} = \frac{N^o(\Delta L)}{N_T^o} 100\% \quad (2.6-3)$$

แทนค่า  $N^o(\Delta L)$  จากสมการ 2.6-1 และ  $N_T^o$  จาก สมการ 2.6-2 ลงในสมการ 2.6-3 จะได้

$$\text{Number \%} = \frac{V^o(\Delta L)}{k_v L^3} \left[ \sum_{i=1}^n \frac{V_i^o(\Delta L)}{k_v L_i^3} \right] 100\% \quad (2.6-4)$$

หรือ

$$\text{Number \%} = \frac{V^o(\Delta L)}{L^3} \left[ \sum_{i=1}^n \frac{V_i^o(\Delta L)}{L_i^3} \right] 100\% \quad (2.6-5)$$

ให้  $V_T^o =$  ปริมาตรรวมทั้งหมดของผลึกนำไปหาสมการ 2.6-5 ทั้งเศษและส่วน

$$\text{และนิยาม } \text{Volume\%} = \frac{V^o(\Delta L)}{V_T^o} 100\% \quad (2.6-6)$$

จะได้ความสัมพันธ์คือ

$$\text{Number \%} = \frac{\text{Volume\%}}{L^3} \left[ \sum_{i=1}^n \frac{\text{Volume\%}}{L_i^3} \right] 100\% \quad (2.6-7)$$

ดังนั้นจึงสามารถแปรผลข้อมูลการวัดเปอร์เซ็นต์ปริมาตร เป็นข้อมูลของเปอร์เซ็นต์จำนวนอนุภาคได้

ข้อมูลเปอร์เซ็นต์จำนวนอนุภาค ซึ่งวัดจากเครื่อง Particle size laser เป็นสมบัติที่ไม่ขึ้นกับปริมาณ ซึ่งหมายความว่า หากนำผลึกที่ได้จากการทดลองที่มีกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอมาวัดหาค่าการกระจายตัวไม่ว่าจะนำมาปริมาณน้ำหนักเท่าไร ผลการวัดเป็นเปอร์เซ็นต์ทั้งในรูปของปริมาตรหรือจำนวนก็ยังคงเหมือนกัน ทั้งในรูปที่เป็นสารแขวนลอยระหว่างการวัดหรือในรูปผลึกแห้ง หรือใน

รูปสารแขวนลอยในอุปกรณ์ตกผลึก สมบัติที่ไม่ขึ้นกับปริมาณ (Intensive property) นี้จึงสามารถนำไปคำนวณแปรผลการวัดข้อมูลการกระจายประชากรในรูปความหนาแน่นประชากรได้

2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายประชากรแบบเปอร์เซ็นต์จำนวน (Number percentage) และความหนาแน่นประชากร (Population density)

จากผลการวัดการกระจายประชากรแบบเปอร์เซ็นต์จำนวน (ที่ได้จากการแปรผลเปอร์เซ็นต์ปริมาตร) สามารถแปรผลข้อมูลเปอร์เซ็นต์จำนวนให้อยู่ในรูปของความหนาแน่นประชากร (Population density) ดังนี้

ให้  $M^0(\Delta L)$  คือมวลของผลึกในช่วงขนาด  $L$  ถึง  $L + \Delta L$

$$M^0(\Delta L) = N^0(\Delta L) m_p = N^0(\Delta L) \rho k_v L^3 \quad (2.7-1)$$

จากนิยามของเปอร์เซ็นต์จำนวนอนุภาค (สมการ 2.6-3) สามารถเขียนสมการ 2.7-1 ได้เป็น

$$M^0(\Delta L) = \frac{(\text{Number } \%)}{100} N_T^0 \rho k_v L^3 \quad (2.7-2)$$

มวลรวมทั้งหมดของผลึกสามารถหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$M_T^0 = \sum_{i=1}^n M_i^0(\Delta L) \quad (2.7-3)$$

จากสมการ 2.7-2 จะได้ว่า

$$M_T^0 = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\text{Number } \%)_i}{100} N_T^0 \rho k_v L_i^3 \right] \quad (2.7-4)$$

$$\text{หรือ} \quad M_T^0 = N_T^0 \rho k_v \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\text{Number } \%)_i}{100} L_i^3 \right] \quad (2.7-5)$$

พิจารณาคะกอนผลึกมวล  $M_T^0$  ในปริมาตร  $V$

ตะกอนผลึกมีความหนาแน่น  $M_T = M_T^0 / V$  และ  $N_T = N_T^0 / V$

ดังนั้นสมการ 2.7-5 สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$M_T = N_T \rho k_v \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\text{Number } \%)_i}{100} L_i^3 \right] \quad (2.7-6)$$

จากหลักการวัดของเครื่อง Particle size laser ซึ่งวัดอนุภาครูปทรงใดๆ ในรูปของทรงกลมที่มีปริมาตรเท่ากัน ดังนั้น  $k_v = \frac{\pi}{6}$  (สมการ 2.5-2) แทนค่าลงในสมการ 2.7-6 และจัดรูปสมการใหม่จะได้

$$N_T = \frac{M_T}{\rho \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\text{Number } \%)_i}{100} L_i^3 \right]} \quad (2.7-7)$$

ดังนั้นจึงสามารถแปรผลข้อมูลการวัดเปอร์เซ็นต์จำนวนอนุภาคเป็นข้อมูลความหนาแน่นประชากร (Population density,  $n$ ) ได้จาก

$$n(L) = \frac{N(\Delta L)}{\Delta L} \quad (2.7-8)$$

โดยที่

$$N(\Delta L) = \frac{(\text{number}\%)}{100} N_T \quad (2.7-9)$$

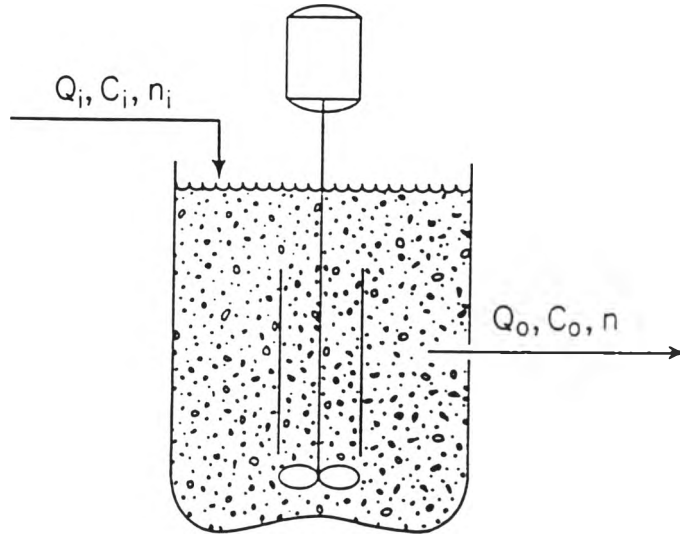
และ  $N_T$  สามารถหาได้จากสมการที่ (2.7-7)

## 2.8 สมดุลย์ประชากรผลึกที่สภาวะคงที่ของถังปฏิกรณ์ตกผลึกชนิด MSMPR (Steady-State Population Balance in MSMPR Crystallizer)

พิจารณาดังตกผลึกปริมาตร  $V$  ทำงานต่อเนื่อง ภายในถังมีการแขวนลอยของผลึกในสารละลายดังแสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งเรียกว่าเครื่องปฏิกรณ์ตกผลึกชนิด MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) ถังปฏิกรณ์ดังกล่าวเดินเครื่องที่สภาวะคงที่ โดยตั้งอยู่บนสมมุติฐานดังนี้

1. ระบบอยู่ที่สภาวะคงที่ (Steady state)
2. ไม่มีผลึกในสายป้อนเข้า
3. การกวนผสมเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

4. ไม่มีการรวมตัวกันหรือแตกหักของผลึก
5. การเติบโตของผลึกไม่ขึ้นกับขนาดของผลึก (McCabe's delta L law)



รูปที่ 2.4 แสดงรูปแบบเครื่องปฏิกรณ์ตกผลึกชนิด MSMPR

ภายใต้สมมุติฐานดังกล่าว จำนวนผลึกในช่วงขนาดค่าหนึ่ง จะต้องอนุรักษ์กล่าวคือไม่มีการสะสม

พิจารณาช่วงขนาดผลึก  $L_1$  ถึง  $L_2$  ในปริมาตร  $V$  ซึ่งความหนาแน่นประชากรผลึกเป็น  $n_1$  และ  $n_2$  ที่ขนาด  $L_1$  และ  $L_2$  ตามลำดับ จำนวนผลึกที่ผ่านเข้าสู่ช่วงขนาด  $L_1$  ถึง  $L_2$  ในช่วงเวลา  $t$  เนื่องจากการขยายขนาดใหญ่ขึ้นคือ

$$n_1 V G_1 \Delta t$$

ในลักษณะเดียวกัน จำนวนผลึกที่ออกจากช่วงขนาด  $L_1$  ถึง  $L_2$  เนื่องจากการขยายขนาดใหญ่ขึ้นคือ

$$n_2 V G_2 \Delta t$$

จำนวนผลึกที่ถูกดึงออกไปมีขนาดเฉลี่ย  $n$  ด้วยอัตราการไหลออก  $Q$  และ  $\Delta L = L_2 - L_1$  ดังนั้นผลึกที่ดึงออกจากถังปฏิกรณ์มีจำนวน

$$Qn \Delta L \Delta t$$

ณ. ที่สภาวะคงจะได้ว่าจำนวนผลึกที่เข้าสู่ช่วงขนาด  $\Delta L$  = จำนวนผลึกที่ออกจากช่วง  $\Delta L$

$$n_1 V G_1 \Delta t = n_2 V G_2 \Delta t + Qn \Delta L \Delta t \quad (2.8-1)$$

หารด้วย  $\Delta t$  และจัดรูปสมการ 2.8-1 ใหม่ได้เป็น

$$(G_2 n_2 - G_1 n_1) = - Qn \Delta L \quad (2.8-2)$$

เมื่อ  $\Delta L \rightarrow 0$

$$\frac{V}{Q} \lim_{\Delta L \rightarrow 0} (G_2 n_2 - G_1 n_1) + n = 0 \quad (2.8-3)$$

$$\left(\frac{V}{Q}\right) \frac{d}{dL}(Gn) + n = 0 \quad (2.8-4)$$

จากกฎของ delta L

$$\frac{dG}{dL} = 0 \quad (2.8-5)$$

และให้  $\tau$  คือเวลาที่อยู่ในถังปฏิกรณ์  $\tau = V/Q$  จะได้

$$G\tau \left(\frac{dn}{dL}\right) + n = 0 \quad (2.8-6)$$

ทำการอินทิเกรตสมการ ด้วยภาวะขอบเขต  $L \rightarrow 0, n = n^0$

$$\int_{n^0}^n \frac{dn}{n} = - \int_0^L \frac{dL}{G\tau} \quad (2.8-7)$$

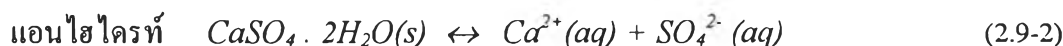
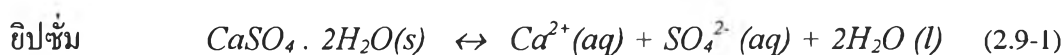
ซึ่งจะได้ฟังก์ชันความหนาแน่นประชากร สำหรับถังปฏิกรณ์แบบ MSMPR

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (2.8-8)$$

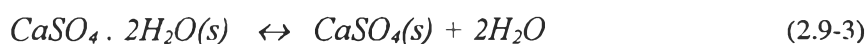
## 2.9 สมดุลการละลายของยิปซัม (Gypsum) และแอนไฮไดรต์ (Anhydrite)

Raju และ Atkinson (3) ได้ศึกษาสมดุลการละลายของยิปซัมและแอนไฮไดรต์และอุณหภูมิที่สถานะสมดุลของการเปลี่ยนรูปผลึกระหว่างยิปซัมและแอนไฮไดรต์ ในสารละลายเกลือแกง (Sodium Chloride)

สมดุลการละลายของยิปซัม, แอนไฮไดรต์ คือ



และสมดุลการเปลี่ยนรูปผลึกระหว่าง ยิปซัมและแอนไฮไดรต์



สมดุลการละลายของยิปซัมและแอนไฮไดรต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5, 2.6, 2.7 และ 2.8 โดยได้ข้อสังเกตดังนี้

### 2.9.1 สมดุลการละลายของยิปซัม

- ที่ความเข้มข้นน้ำเกลือต่ำกว่า 2 โมแลล (120 ต่อลิตร) ค่าการละลายของยิปซัมไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ
- ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 110 °C ความเข้มข้นของน้ำเกลือที่สูงขึ้นทำให้ยิปซัมละลายได้มากขึ้น
- ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 80 °C ค่าการละลายของยิปซัมมีค่าค่อนข้างคงที่ประมาณ 5.7 มิลลิโมแลล ในน้ำเกลือที่มีความเข้มข้นสูงกว่า 2.5 โมแลล (มากกว่า 135 กรัมต่อลิตร)

## 2.9.2 สมดุลการละลายของแอนไฮไดรต์

- ที่อุณหภูมิ 25 °C ค่าการละลายของแอนไฮไดรต์ลดลงเมื่อน้ำเกลือที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น
- ที่อุณหภูมิประมาณ 110 °C ความเข้มข้นของน้ำเกลือไม่มีผลต่อการละลายของแอนไฮไดรต์
- ค่าการละลายของทั้งยิปซัมและแอนไฮไดรต์ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

Raju และ Atkinson ยังได้ชี้ให้เห็นว่าสมดุลการเปลี่ยนแปลงรูปผลึกระหว่างยิปซัมและแอนไฮไดรต์มีค่าเท่ากับ 59.9 °C เช่นเดียวกับผลการทดลองของ Mashall และ Ruth (4) ซึ่งได้ศึกษาถึงผลของความเข้มข้นโซเดียมคลอไรด์ต่ออุณหภูมิที่สมดุลดังกล่าว ซึ่งให้ผลการทดลองยืนยันว่าอุณหภูมิของสมดุลการเปลี่ยนแปลงรูปผลึกจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ค่าการละลายของยิปซัมในน้ำเกลือที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งได้มาจากผลการทดลองของ Marshall และ Ruth

## 2.9.3 ผลของพีเอช (ค่าความเป็นกรด-ด่าง) ต่อสมดุลการละลายของยิปซัม

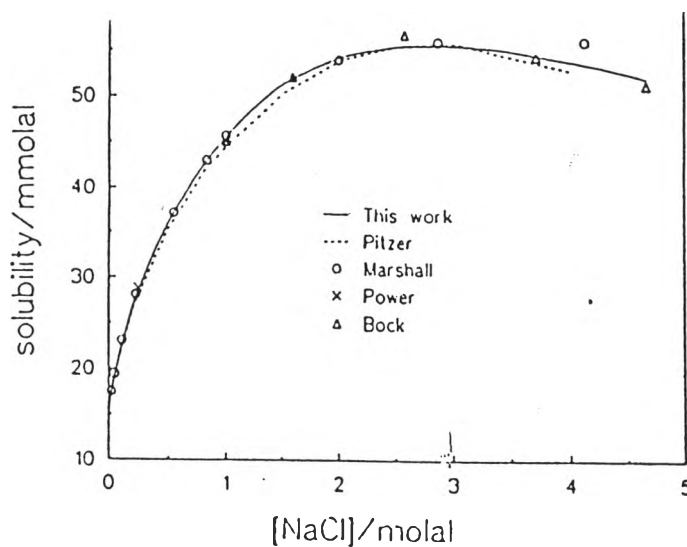
### 2.9.3.1 สมดุลการละลายของยิปซัมในสภาวะที่เป็นกรด

Carlos, Nadine และ Clande (5) ได้ศึกษาสมดุลการละลายของยิปซัมในสารละลายของกรดกำมะถัน (Sulfuric acid,  $H_2SO_4$ ) ในช่วง 0-41.4% โดยน้ำหนัก และกรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) ในช่วงที่อุณหภูมิ 20-70 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าค่าพีเอชมีผลต่อสมดุลการละลายของยิปซัม โดยเมื่อค่าพีเอชลดลงจะทำให้ค่าการละลายของยิปซัมเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ผลของการศึกษาดังกล่าวยังชี้ให้เห็นประเด็นที่น่าพิจารณาคือ ที่ความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกคงที่การเพิ่มขึ้นของกรดกำมะถันนำไปลดอัตราการละลายของยิปซัม เนื่องจากผลของซัลเฟตไอออน ( $SO_4^{2-}$ ) แต่ผลการทดลองกลับยืนยันว่าอัตราการละลายของยิปซัมกลับเพิ่มขึ้นซึ่งทำให้สรุปได้ว่าพีเอชที่ลดลง (เนื่องจากปริมาณกรดกำมะถันที่เพิ่มขึ้น) ทำให้ค่าการละลายของยิปซัมเพิ่มขึ้นในช่วงพีเอช -1.0 ถึง 1.0

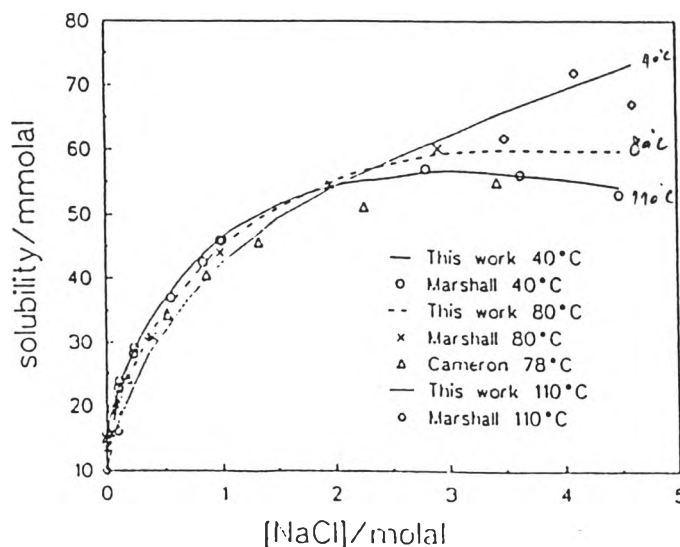


### 2.9.3.2 สมดุลการละลายของยิปซั่มในสถานะที่เป็นต่าง

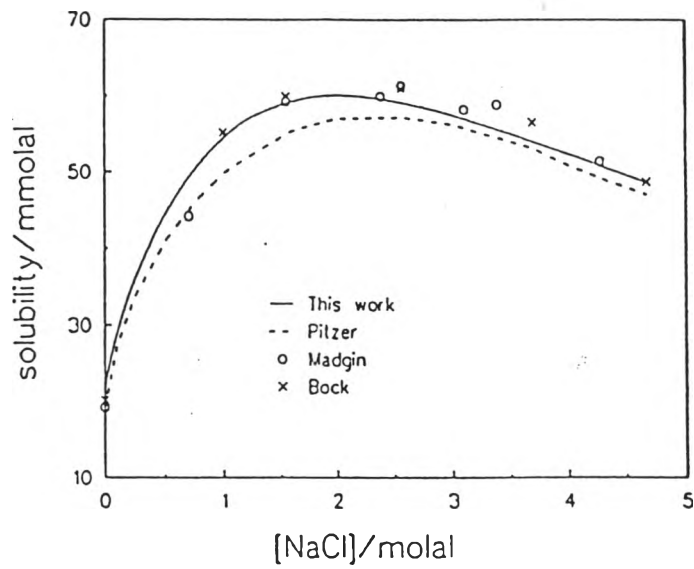
Hanaa และ Safaa (6) ได้ศึกษาถึงผลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในช่วง 0 ถึง 1 โมลาร์ต่อ สมดุลการละลายของยิปซั่มในน้ำที่อุณหภูมิ 30-100 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่า โซเดียมไฮดรอกไซด์มีผลต่อสมดุลในการละลายของยิปซั่มค่าการละลายจะเพิ่มขึ้นตามค่าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วง 0.02 ถึง 0.08 โมลาร์ (pH = 12.3 ถึง 13) และจะคงที่ที่ 2.8 กรัมต่อลิตร (เกิดในรูป  $\text{SO}_4^{2-}$ ) เมื่อโซเดียมไฮดรอกไซด์มีความเข้มข้นมากกว่า 0.08 โมลาร์ โดยไม่ขึ้นกับอุณหภูมิดังแสดงรูปที่ 2.11



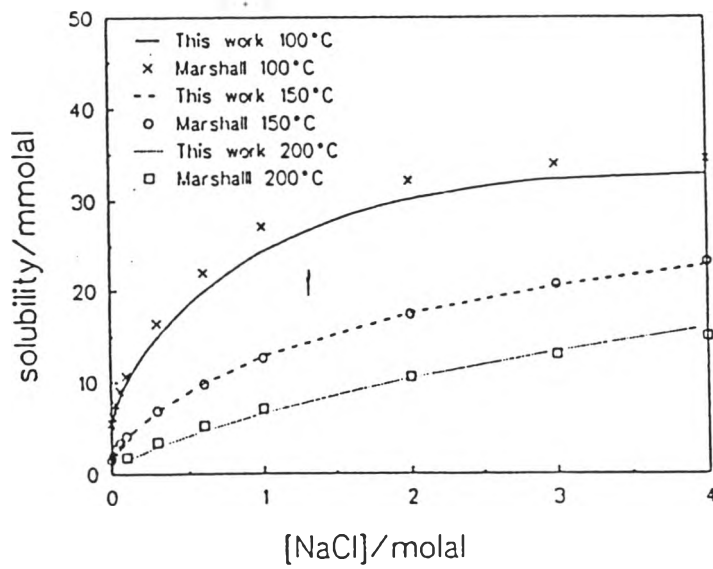
รูปที่ 2.5 สมดุลการละลายของยิปซั่มในน้ำเกลือที่ 25 องศาเซลเซียส



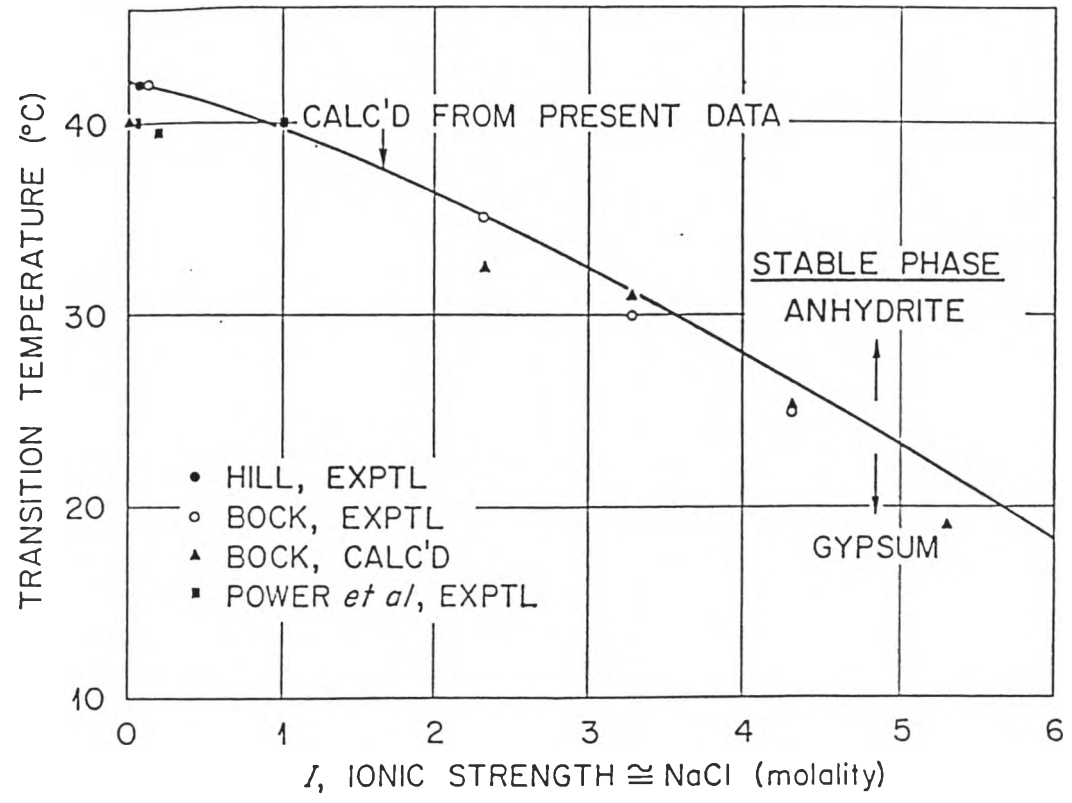
รูปที่ 2.5 สมดุลการละลายของยิปซั่มในน้ำเกลือที่ 40, 80 และ 110 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.7 สมดุลการละลายของแอนไฮไดรต์ในน้ำเกลือที่ 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.8 สมดุลการละลายของแอนไฮไดรต์ในน้ำเกลือที่ 100, 150 และ 200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.9 อุณหภูมิสมดุลย์การเปลี่ยนแปลงรูปผลึกระหว่างซิปซั่มและแอนไฮไดรท์

