บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 สารประกอบโครเมียม

โครเมียมเป็นธาตุที่อยู่ในคาบเดียวกับ V, Zn, Ni และ Cu มีเลขอะตอมเท่ากับ 24 อยู่ในหมู่ VIB ของตารางธาตุ เช่นเดียวกันกับ Mo และ W ธาตุที่ถูกพบครั้งแรกและถูกกำหนดชื่อโดยนักเคมีชาวฝรั่งเศสชื่อ Vauquelin ในปี ค.ศ. 1798 และให้ชื่อมันว่าโครเมียม ซึ่งมาจากภาษากรีกว่าโครมา (chroma) หมายถึงสี เป็นเพราะองค์ประกอบของธาตุต่างๆ กับโครเมียมมีหลายสี ในแง่ของการเกิดเป็นองค์ประกอบกับสารอื่นๆ โครเมียมจะใช้อิเล็คตรอนชั้น 3d และ 4s และสามารถแสดงสภาวะออกซิเดชันได้ตั้นแต่ -2 ถึง 6 ส่วนมากเลขออกซิเดชัน +2, +3 และ +6 จะเป็นที่พบกันมากในการเกิดสารประกอบ ในทางการค้าแล้วมักจะพบสารประกอบโครเมียมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +6 โดยมีการใช้สารประกอบโครเมียมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 บ้างเล็กน้อย สภาวะออกซิเดชันที่ค่าต่าง ๆ และโครงสร้างแสดงในตารางที่ 2.1

ในกรณีของโครเมียม(VI) ซึ่งมีโครงสร้างที่แข็งแรง และมีลักษณะคล้ายกับซัลเฟอร์ประจุ -6 สารประกอบของโครเมต CrO_3 และ CrO_2X_2 ก็มีลักษณะเช่นเดียวกับสารประกอบของซัลเฟอร์ในแง่โครงสร้าง รูปร่างผลึก และความสามารถในการละลายน้ำ

กรดโครมิก (H_2CrO_4) เป็นกรดอ่อน จะปรากฏในรูปของโพลีโครเมต มีบางส่วนเป็นไดโครเมต สมดุลการแตกตัวของสารละลายกรดโครมิกเป็นดังนี้ (Cottom et al. 1972)

			pKa	
H_2CrO_4	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HCrO^{4-}$	-0.613	(2.1)
$HCrO^{4-}$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + CrO_4^{2-}$	5.9	(2.2)
$Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$2HCrO^{4-}$	2.2	(2.3)

ตารางที่ 2.1 สภาวะออกซิเดชันและโครงสร้างของโครเมียม

สภาวะออกซิเดชัน	เลขโคออดิเนชัน	รูปแบบโครงสร้าง	ตัวอย่างสารประกอบ
Cr (-1)	6	octahedral	$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$
Cr (0)	6	octahedral	$Cr(CO)_6$
			$Cr(CO)_6$
Cr (i)	6	octahedral	$[Cr(C_6H_4)_2]^+[Cr(bipy0_3]^+$
Cr (ii)	4	distorted tetrahedral	$CrCo_2(CH_3CN)_2$
	6	distorted octahedral	$CrCl_2$, $Cr(H_2O)_6^{2+}$
Cr (III)	4	distorted tetrahedral	$CrCl^{4-}$, probably $CrCl_4$
	6	octahedral	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $Cr(acac)_3$,$[Cr(CN)_6]^{3-}$
Cr (iv)	4	tetrahedral	$Cr(OC_4H_9)_4$, Ba_2CrO_4
	6	octahedral	CrF_6^{2-}, CrO_2
Cr (v)	4	tetrahedral	CrO_4^{3}
	5	?	CrF_5, $CrOCl^{4-}$
	6	octahedral	$[CrOCl_5]^{2-}$
	8	quash-dodecahedral	CrO_8^{3-}
Cr (vi)	4	tetrahedral	CrO_4^{2-}, CrO_3, CrO_2Cl_2

การแตกตัวของปฏิกิริยา $H_2CrO_7 \rightleftharpoons H^+ + HCr_2O_7^-$ ที่เกิดขึ้นนี้ทำให้เป็นกรดแก่ ในการที่มีคลอไรด์หรือซัลเฟตอยู่ด้วยที่ความเป็นกรด-ด่างต่ำ ๆ จะเกิดสมดุลขึ้นดังนี้

$$HCrO4^- + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons CrO_3Cl^- + H_2O \qquad (2.4)$$

$$HCrO4^- + HSO_4^- \rightleftharpoons CrO_3(SO_4)^{2-} + H_2O \qquad (2.5)$$

ในสารละลายที่ความเป็นกรด-ด่างเป็น 6 จะพบสีเหลืองที่มีโครงสร้างเป็นทรงเหลี่ยมสีหน้าของไอออน CrO_4^{2-} เป็นหลัก ที่ความเป็นกรด-ด่างในช่วง 2-6 จะเกิดสีส้มของ $HCrO_4^-$ และ $Cr_2O_7^{2-}$ ที่ความเข้มข้นไม่สูงมาก และที่ความเป็นกรด-ด่างค่าต่ำกว่านี้ จะเกิดรูปของ $HCr_2O_7^{2-}$ ขึ้นมาแทน ในช่วงความเข้มข้นสูงๆ จะเกิดไอออนของ $Cr_3O_{10}^{2-}$ และ $Cr_4O_{13}^{2-}$

2.2 การสกัดแยกด้วยตัวทำละลาย

การแยกองค์ประกอบต่างๆ ของของผสมของเหลวที่เป็นเนื้อเดียวกัน เป็นปัญหาที่พบเจอได้บ่อยครั้งในอุตสาหกรรมกระบวนการทางเคมี กระบวนการการสกัดแยกด้วยของเหลว-ของเหลว จึงได้กลายมาเป็นวิธีที่สำคัญมากสำหรับการแยกองค์ประกอบแต่ละชนิดจากของผสมเหล่านี้ การเติมตัวทำละลายในกระบวนการนี้เปรียบเทียบได้กับการให้ความร้อนในกรณีของการแยกโดยการกลั่น สำหรับตัวทำละลายที่ใช้ในกระบวนการการสกัดแยกนี้ ไม่ควรที่จะละลายหรือละลายได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้นกับองค์ประกอบอื่นๆ ในของผสม ยกเว้นองค์ประกอบที่กำลังพิจารณาอยู่

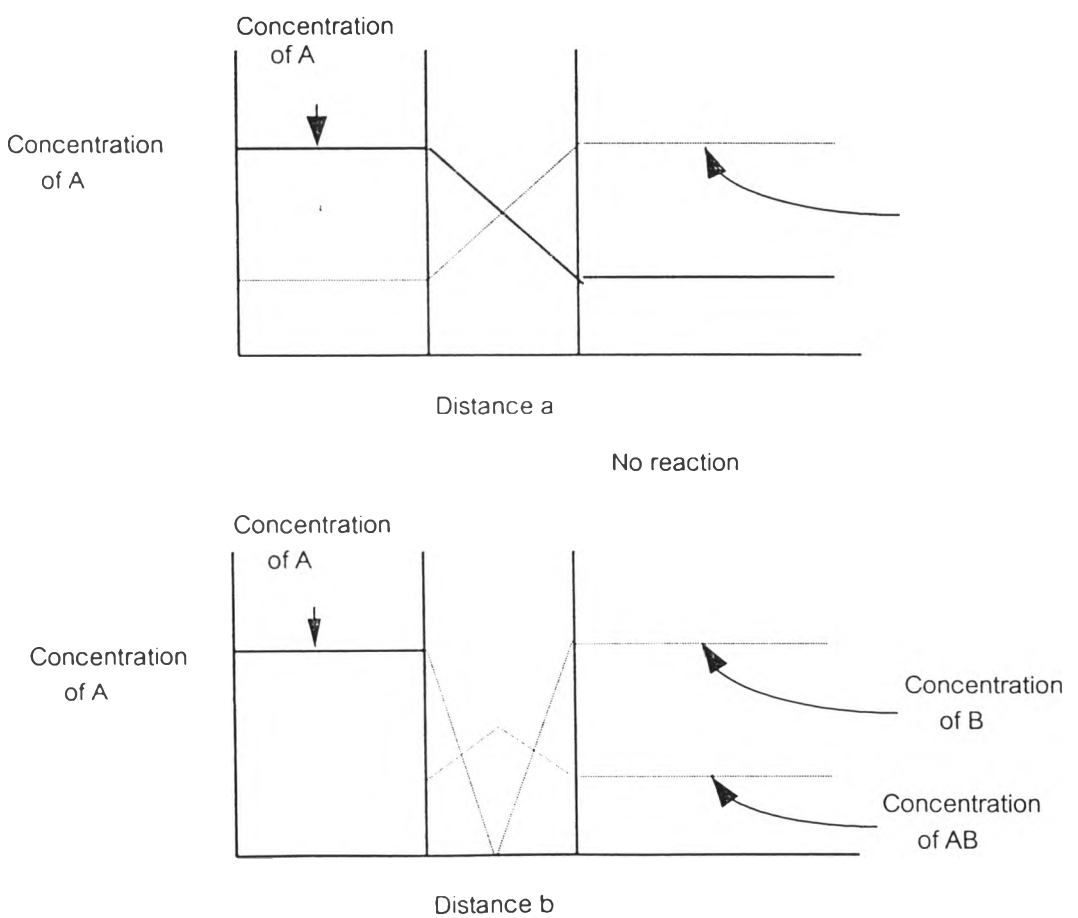
2.2.1 การสกัดแยกสารด้วยระบบของเหลว-ของเหลว

ในการดำเนินการในการสกัดแยกด้วยระบบของเหลว-ของเหลว ประกอบด้วยขั้นตอนของการสัมผัสกันของสารละลายที่มีองค์ประกอบที่ต้องการสกัดกับตัวทำละลายที่ได้เลือกไว้แล้ว เพื่อให้ตัวถูกละลายได้ถูกถ่ายโอนจากสารละลายไปยังตัวทำละลาย อีกขั้นตอนคือ การแยกเฟสที่ไม่ละลายซึ่งกันและกันทั้งสองเฟสออกจากกัน เฟสที่มีความเข้มข้นของตัวทำละลายในสัดส่วนที่มาก และมีความเข้มข้นของของเหลวดั้งเดิมน้อยกว่า เฟสนี้มักถูกเรียกโดยทั่วๆ ไปว่า ชั้นสารสกัด (extract) และอีกเฟสที่มีความเข้มข้นของของเหลวป้อนและมีความเข้มข้นของสารละลายต่ำ เรียกว่า ราฟฟิเนต (raffinate)

กระบวนการการสกัดด้วยของเหลว-ของเหลว อย่างสมบูรณ์ อาจจะประกอบด้วยการดำเนินการอย่างอื่นๆ ได้ด้วย เช่นการกลั่น เพื่อที่จะนำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่จากเฟสสารสกัด และเฟสราฟฟิเนต

2.2.2 การสกัดแยกสารร่วมกับปฏิกิริยาเคมี

ได้มีการพัฒนากระบวนการการสกัดให้มีความสามารถในการดำเนินการได้ดีขึ้น โดยการนำเอาการเกิดปฏิกิริยาเคมีเข้ามาร่วมด้วย ในหลายๆ งานที่ได้มีการการถ่ายโอนมวลพบว่าจะมีการเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นด้วยเสมอ การถ่ายโอนมวลหรือปฏิกิริยาเคมีสามารถที่จะเป็นปัจจัยหลักในการควบคุมการดำเนินการ แต่โดยส่วนมากจะไม่มีอันใดอันหนึ่งโดดเด่นขึ้นมาอย่างเด่นชัน ในส่วนนี้จะได้พิจารณาถึงผลกระทบของปฏิกิริยาเคมีที่มีต่ออัตราการถ่ายโอนมวลที่เกิดขึ้น โดยทั่วๆ ไปการแสดงของการถ่ายโอนมวลและปฏิกิริยาเคมีพร้อมๆ กันเป็นเรื่องซับซ้อนอย่างมาก และได้มีความพยายามให้เกิดมุมมองที่ชัดเจนลงไปในผลกระทบของแต่ละด้าน(Greenkorn et al.)



รูปที่ 2.1 แสดงการถ่ายโอนมวลที่มีปฏิกิริยาชนิดไม่ผันกลับและเกิดขึ้นรวดเร็วในแผ่นฟิล์มนิ่ง

ดังตัวอย่างของการเกิดปฏิกิริยาเคมีสามารถส่งผลกระทบอย่างไรต่ออัตราการถ่ายโอนมวล พิจารณารูปที่ 2.1a ทางด้านซ้ายมือของชั้นที่กั้นกลาง ได้มีการรักษาสภาพของของเหลวบริสุทธิ์ที่มีองค์ประกอบ A ในด้านขวามือของขั้นที่กั้นกลาง ได้มีการรักษาให้เป็นของเหลวบริสุทธิ์ B สมมติว่าสารละลายทั้งสองนี้ถูกกวนอย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงไม่มีกระแสความเข้มข้นเกิดขึ้นในชั้นของเหลวนั้นๆ เลย รูปแบบความเข้มข้นในของเหลวแต่ละชนิดจะดูเหมือนกันราวกับว่าของเหลวนั้นเป็นแผ่นฟิล์มของของเหลว สำหรับการแพร่ในทิศทางเดียว เราจะได้รูปแบบความเข้มข้น ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.1 ของเหลว A จะแพร่อย่างต่อเนื่องผ่านชั้นของเหลวในหนึ่งทิศทาง และของเหลว B จะแพร่ในทิศทางตรงกันข้าม เนื่องจากพื้นที่ภาคตัดขวางในการแพร่ยังคงมีค่าคงที่ และมีการสมมติว่า ความหนาแน่น สัมประสิทธิ์การแพร่ ฯลฯ ไม่มีการเปลี่ยนแปลง รูปแบบจะเป็นเส้นตรง เมื่อพิจารณาในกรณีที่ของเหลว A และ B เกิดปฏิกิริยาดังข้างล่าง

$$A + B \longrightarrow AB \qquad (2.6)$$

และสมมติว่าปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นรวดเร็วมาก และเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ผันกลับ นั่นหมายถึงว่า ทันทีที่โมเลกุล A พบกับโมเลกุล B ก็จะเกิดการเข้าทำปฏิกิริยาทันที รูปแบบของความเข้มข้นจะดูเหมือนกับดังที่แสดงในรูปที่ 2.1b A จะยังคงแพร่เข้าไปในชั้นที่กั้นกลาง และเช่นเดียวกับ B แต่จะเกิดการแพร่ในทิศทางตรงกันข้าม แต่ทันทีที่ A และ B พบกันก็จะเกิดเป็น AB ทันที ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้จะต้องแพร่ออกไปจากชั้นที่กั้นกลางนี้ทันที และเข้าไปในชั้นของเหลว A แพร่ผ่านจากซ้ายไปขวา B แพร่ผ่านจากขวาไปซ้าย และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ก็จะแพร่ออกไปทั้งทางด้านซ้ายและขวาไปยังชั้นของเหลวในแต่ละด้าน สิ่งสำคัญที่ควรจำไว้คือ ผลกระทบทั้งหมดของปฏิกิริยาเคมีมีผลอย่างมากต่อกระแสความเข้มข้น และต่อทั้งองค์ประกอบของ A และ B ถ้าสิ่งอื่นๆ ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง นั่นคือว่าอัตราการแพร่ (อัตราการถ่ายโอนมวล) จะถูกทำให้เพิ่มขึ้นในแง่ของการมีปฏิกิริยาเคมีร่วมด้วย

ภายใต้สภาวะต่างๆ อัตราของการถ่ายโอนมวลสามารถถูกควบคุมจากความต้านทางต่อการแพร่ผ่าน หรือจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา หรือสภาวะอินเตอร์มีเดียต โดยที่กลไกทั้งหมดจะถูกพิจารณาจากการใช้ทฤษฎีของการถ่ายโอนมวลร่วมกับปฏิกิริยาเคมี ตามมาด้วยการประยุกต์ใช้ทฤษฎีของการถ่ายโอนมวลที่เป็นที่รู้จักกันดี ดังเช่น ทฤษฎีแผ่นฟิล์ม (film theory), surface renewal theory, และทฤษฎีชั้นขอบเขต (boundary layer theory) การตัดสินใจในรายละเอียดต่อทฤษฎีของการถ่ายโอนมวลด้วยปฏิกิริยาเคมี ภายใต้สภาวะที่มีการกำหนดไว้(Lassha et al. 1978)

การถ่ายโอนมวลที่ร่วมกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี เมื่อมีการนำมาสัมผัสกัน ปรากฏการณ์นี้อาจจะแบ่งได้เป็นช่วงๆ ดังนี้

1. การแพร่ของตัวถูกละลายจากส่วนของเฟสแรกไปยังอินเตอร์เฟส
2. การแพร่ผ่านของตัวถูกละลายจากอินเตอร์เฟสไปยังส่วนของเฟสที่สอง
3. เกิดปฏิกิริยาเคมีในเฟสที่สอง
4. การแพร่ของสารตั้งต้น และ/หรือผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาในเฟสที่สองอันเนื่องมาจากกระแสความเข้มข้น

สำหรับการวิเคราะห์และการเข้าใจปรากฏการณ์ของการถ่ายโอนมวลร่วมกับปฏิกิริยาเคมี จะเป็นประโยชน์ในการได้รู้ถึงเวลาในการแพร่ และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในอุปกรณ์การเกิดปฏิกิริยา สำหรับกระบวนการนี้ได้ถูกนำไปใช้ในการสร้างอุปกรณ์การสกัดด้วยของเหลว-ของเหลว ที่มีการเกิดปฏิกิริยาร่วมด้วยในหลากหลายรูปแบบ และมีการนำไปประยุกต์ใช้กับตัวถูกละลายในหลายๆ กลุ่ม

สารสกัดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับสารที่เป็นที่สนใจ แม้จะช่วยให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูงขึ้น แต่ตัวทำปฏิกิริยาเคมีนี้มีราคาค่อนข้างแพง และในกระบวนการการสกัด ยังจำเป็นต้องใช้สารสกัดและตัวทำละลายอินทรีย์ในปริมาณที่มาก รวมทั้งในหอสกัดจะให้พื้นที่สำหรับการถ่ายโอนมวลไม่มากนัก เพื่อให้การถ่ายโอนมวลของสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่อง โดยสารที่เราสนใจอยู่นั้น อยู่ในสภาพที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อไปได้ และช่วยลดข้อจำกัด อันเนื่องมาจากการเกิดสมดุลทางกายภาพหรือสมดุลทางเคมีอย่างใดอย่างหนึ่ง การรวมหน่วยปฏิบัติการของการสกัดและการสตริปเข้าด้วยกัน และให้สามารถดำเนินการไปพร้อมๆ กัน จึงเป็นวิธีที่น่าสนใจ และได้พัฒนาจนกลายมาเป็นเทคนิคของเยื่อแผ่นเหลว

2.3 เทคนิคเยื่อแผ่นเหลว

การถ่ายโอนโดยการใช้เทคนิคเยื่อแผ่นเหลว เป็นกระบวนการสำหรับการเพิ่มความเข้มข้นของไอออนและเป็นการแยกไอออนออกจากสารละลาย เยื่อแผ่นเหลวที่ใช้ในกระบวนการนี้ ประกอบด้วยของเหลวที่ไม่ละลายน้ำโดยมีการใช้รีเอเจนต์ประจุอยู่ซึ่งสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนที่เป็นที่สนใจโดยเฉพาะ ไอออนดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาที่ระหว่างผิวด้านหนึ่งของเยื่อแผ่นเหลวเกิดไปเป็นสารเชิงซ้อนซึ่งมีความเป็นกลางทางประจุไฟฟ้า ช่วงของการเกิดปฏิกิริยานี้เป็นการเกิดการสกัด สารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นกลางนี้ จะแพร่ผ่านข้ามเยื่อแผ่นเหลวไปยังระหว่างผิวของเยื่อแผ่นเหลวอีกด้านหนึ่ง และเกิดปฏิกิริยาในทางย้อนกลับโดยใช้สารละลายซึ่งสัมผัสกับเยื่อแผ่นเหลวในอีกด้านหนึ่งให้มีสภาวะเหมาะสม โดยเรียกช่วงการเกิดปฏิกิริยานี้ว่าเป็นการสตริปหรือการนำกลับ รีเอเจนต์ที่เป็นสารสกัดจะกลับคืนมาอยู่ในรูปเดิม และจะแพร่ผ่านกลับไปยังเยื่อแผ่นเหลวใน

ด้านตรงข้าม โดยจะกลับไปทำปฏิกิริยาเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับไอออนที่ต้องการสกัดแยก รีเอเจนต์ซึ่งทำหน้าที่เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนนี้ได้แสดงหน้าที่เป็นตัวนำพาไอออนข้ามผ่านเยื่อแผ่นเหลว เพื่อให้เกิดการสกัดแยก ในกระบวนการการถ่ายโอนไอออนด้วยการใช้เยื่อแผ่นเหลวสามารถดำเนินการให้การสกัดและการสตริปเกิดขึ้นได้ควบคู่กันไป เมื่อปฏิกิริยาทั้งสองเกิดขึ้นพร้อมกันก็เป็นการลดข้อจำกัดของสมดุลที่จะเกิดขึ้นบริเวณอินเตอร์เฟสทั้งสองด้าน ตัวอย่างของลักษณะการเกิดการแยกไอออนของโลหะจากสารละลายในการถ่ายโอนผ่านเยื่อแผ่นเหลวแสดงในรูปที่ 2.2 ทิศทางของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณอินเตอร์เฟสซึ่งเป็นทิศทางของการถ่ายโอนโลหะไอออนเกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของกระแสศักย์ไฟฟ้าเคมีระหว่างทั้งสองด้านของอินเตอร์เฟสนั่นเอง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในบริเวณดังกล่าวแสดงได้ดังนี้

$$M^{n+} + nR\overline{A} \rightleftharpoons \overline{MR_n} + nA^{+} \qquad (2.7)$$

เมื่อ M^{n+} เป็นโลหะไอออนและ $\overline{RH}$ เป็นสารสกัด เครื่องหมายบาร์แสดงถึงสารนั้น ๆ อยู่ในเฟสของสารละลายที่เป็นเยื่อแผ่นเหลว กลไกการถ่ายโอนมวลของปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นในการใช้เทคนิคเยื่อแผ่นเหลวเป็นดังนี้

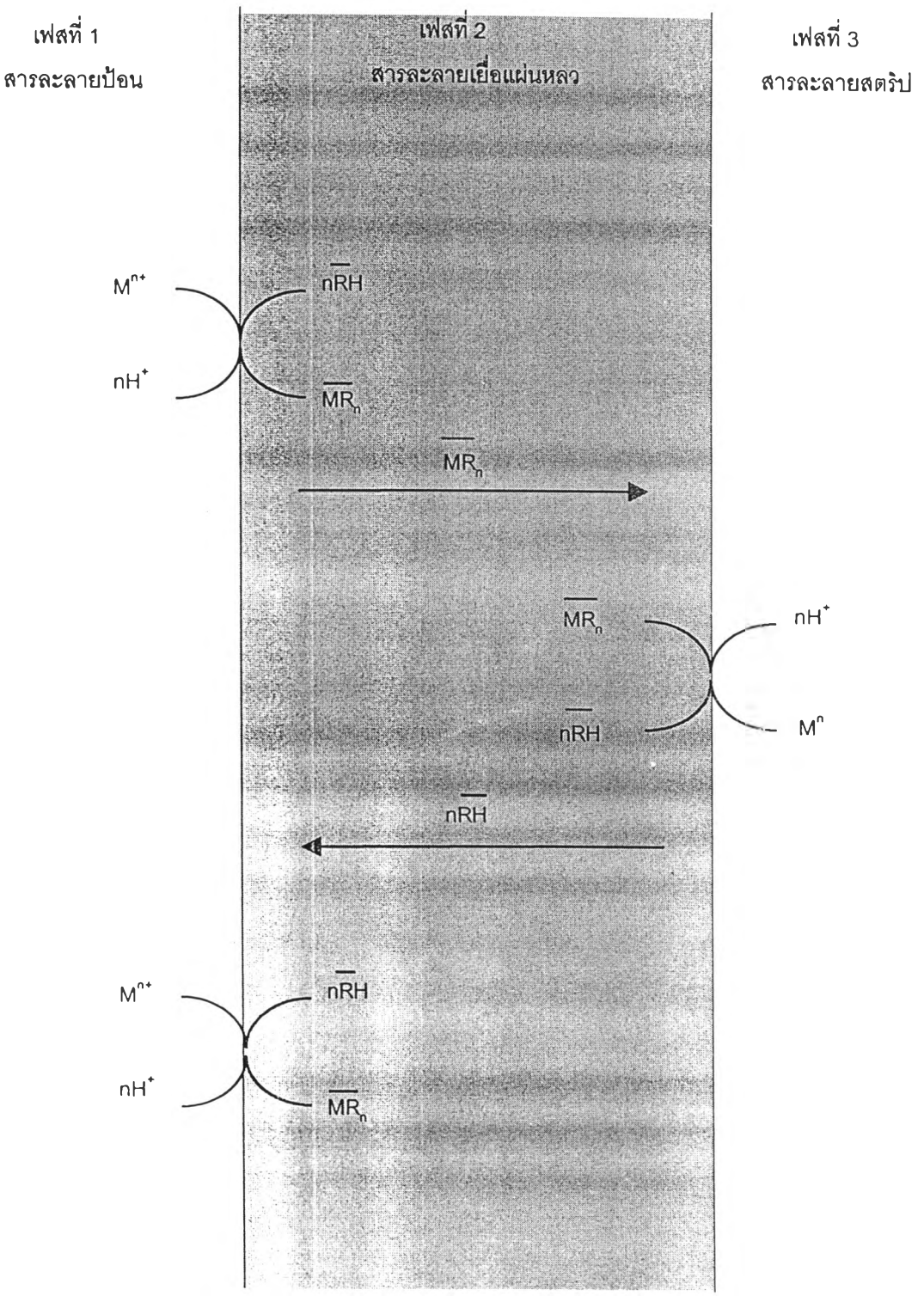
1. โลหะไอออนในสารเฟส i จะแพร่ผ่านชั้นของเหลวไปยังอินเตอร์เฟสของสารละลายป้อนกับสารละลายเยื่อแผ่นเหลว หลังจากนั้นจึงทำปฏิกิริยากับสารสกัดในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-สารสกัด

2. สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นดังกล่าว จะแพร่ผ่านชั้นของสารละลายเยื่อแผ่นเหลวจากอินเตอร์เฟส iมายังอินเตอร์เฟส ii ด้วยกระแสความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อน

3. รีเอเจนต์ในสารละลายสตริปจะวิ่งเข้ามาทำปฏิกิริยากับสารประกอบเชิงซ้อน ณ บริเวณอินเตอร์เฟส ii ซึ่งเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของการสกัด จะได้โลหะไอออนและสารสกัดกลับคืนมา โดยโลหะไอออนจะละลายอยู่ในสารละลายสตริป ในขณะที่สารสกัดจะละลายอยู่ในสารละลายของเยื่อแผ่นเหลว

4. สารสกัดที่ได้กลับคืนมาจะเคลื่อนที่จากอินเตอร์เฟส ii กลับไปยังอินเตอร์เฟส i ตามกระแสความเข้มข้นของตัวมันเอง

การถ่ายโอนมวลของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-สารสกัดผ่านเยื่อแผ่นเหลว สามารถใช้กฎข้อแรกของฟิกส์ (First Fick's law) อธิบายอย่างคร่าวๆ ได้ดังนี้



รูปที่ 2.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนมวลด้วยเทคนิคเยื่อแผ่นเหลว

$$J_{MR_n} = \frac{D * A_m}{s}([MR_n]_{III} - [MR_n]_I) \qquad (2.8)$$

โดยที่ $[MR_n]_I$ เป็นความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนในเยื่อแผ่นเหลวด้านของสารละลายป้อน และ $[MR_n]_{III}$ เป็นความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนในเยื่อแผ่นเหลวด้านของสารละลายสตริป

ตามหลักของ Nernst ในแง่ของจลนพลศาสตร์โมเลกุล สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล, D สามารถอธิบายได้ดังนี้

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r} \qquad (2.9)$$

โดยที่ η เป็นความหนืดของสารละลายเยื่อแผ่นเหลว และ r เป็นรัศมีของสารที่เกิดการแพร่

พิจารณาสมการ (2.7) ปฏิกิริยานี้สามารถกำหนดค่าคงที่สมดุลปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$K = \frac{[MR_n][A]^n}{[RA]^n[M]} \qquad (2.10)$$

ค่าคงที่สมดุลนี้สามารถเขียนเพื่อแสดงค่าในเฟสสารละลายอินทรีย์หรือเฟสของสารละลายอย่างใดอย่างหนึ่งได้ แต่ MR_n และ RA สามารถวัดค่าได้ในสารละลายอินทรีย์ ซึ่งมีความเข้มข้นของ A และ M น้อยมาก(Mark et al. 1989) เช่นเดียวกันกับในสารละลาย สามารถวัดค่า A และ M ได้ โดยความเข้มข้นของ MR_n และ RA น้อยมาก ดังนั้นสมการ (2.10) สามารถเขียนอีกอย่างได้ว่า

$$K' = \frac{[MR_n]'[A]''^n}{[RA]'^n[M]''} \qquad (2.11)$$

โดยที่ตัวยก ' แสดงถึงเฟสสารละลายอินทรีย์ และตัวยก " แสดงถึงเฟสสารละลาย ค่าคงที่สมดุลของสมการข้างต้นสามารถประยุกต์ใช้กับที่อินเตอร์เฟสของสารละลายอินทรีย์กับสารละลาย โดยสมการ (2.11) ถูกจัดให้อยู่ในรูปของ

$$K' = \frac{[MR_n]'_0[A]''^n_0}{[RA]'^n_0[M]''_0} = \frac{[MR_n]'_I[A]''^n_I}{[RA]'^n_I[M]''_I} \qquad (2.12)$$

โดยที่ 0 และ I คือด้านทั้งสองของเยื่อแผ่นเหลว

พิจารณาสภาวะเมื่อกระแสความเข้มข้นของโลหะไอออนสมดุลกับกระแสความเข้มข้นของไอออนที่จะวิ่งสวนทางกัน นั่นคือไม่มีฟลักซ์ของไอออนใดๆ ข้ามผ่านเยื่อแผ่นเหลว ภายใต้สภาวะ ดังกล่าวนี้

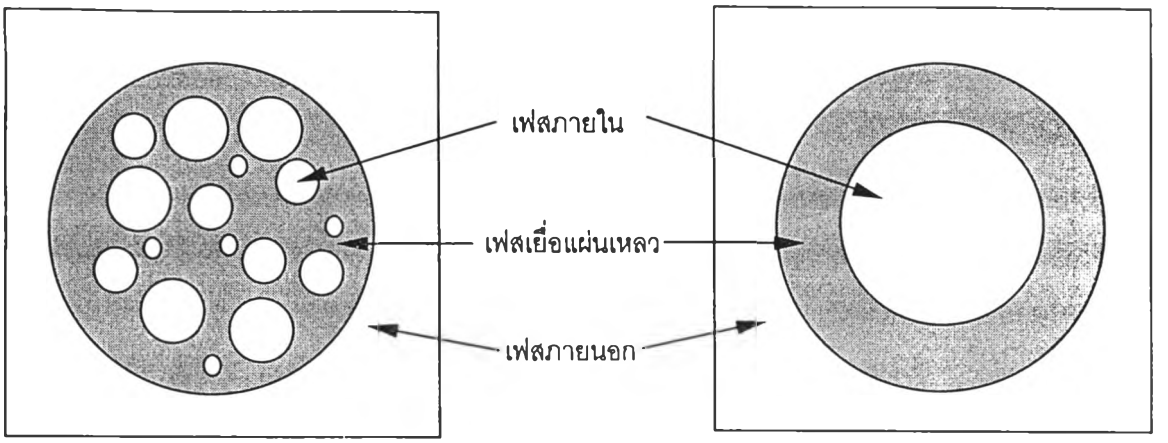
$[MR_n]'_0 = [MR_n]'_1$ และ $[RA]'^{n}_0 = [RA)^{]n}$ จะได้

$$\frac{[M]''_0}{[M]''_1} = \left(\frac{[A]''_0}{[A]''_1}\right)^n \qquad (2.13)$$

ลักษณะของเยื่อแผ่นเหลวดังกล่าวข้างต้นได้มีการถูกนำมาประยุกต์ใช้ในรูปแบบต่าง ๆ เพื่อให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน รูปแบบของเยื่อแผ่นเหลวสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด ตามลักษณะของการใช้สารละลายเยื่อเลือกผ่าน รูปแบบแรกเยื่อแผ่นของอิมัลชั่น (emulsion liquid membrane) อีกรูปแบบเป็นการใช้แผ่นฟิล์มโพลีเมอร์บางที่มีความพรุนสูงถูกทำให้ชุ่มด้วยสารละลายเยื่อแผ่นเหลว เรียกว่า เยื่อแผ่นเหลวที่มีตัวรองรับ (supportd liquid membrane)

2.3.1 เยื่อแผ่นเหลวอิมัลชั่น

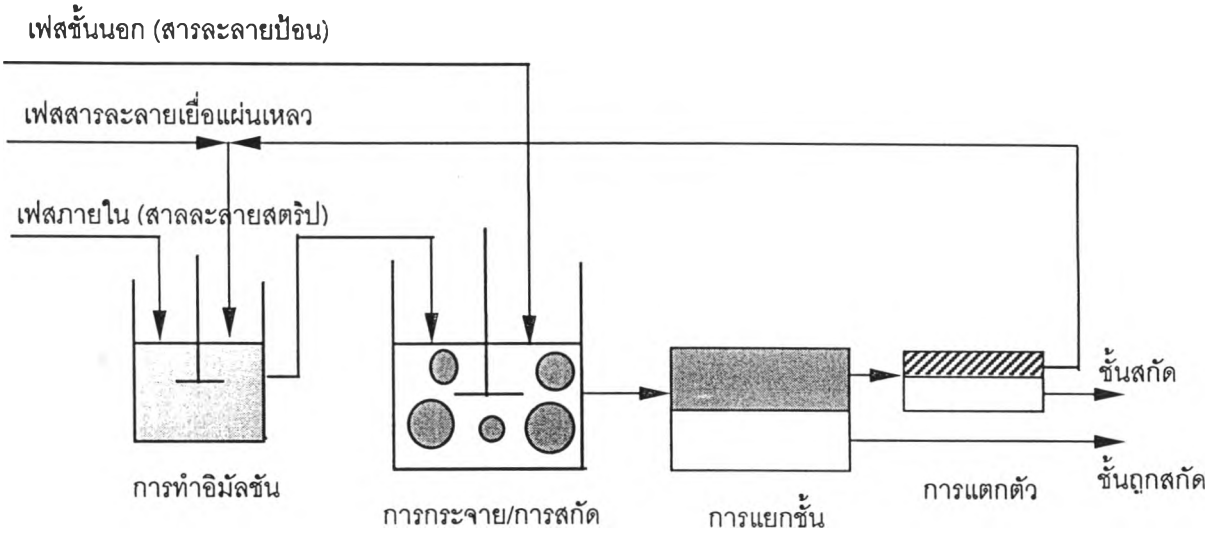
อิมัลชั่นเป็นลักษณะของของเหลว 2 ชนิดที่ไม่ละลายกันหรือละลายกันได้น้อยมากถูกกวนผสมเข้าด้วยกันด้วยแรงกล ทำให้เกิดเป็นของเหลวเม็ดเล็ก ๆ ถูกหุ้มด้วยของเหลวอีกเฟส ลักษณะที่เกิดขึ้นเป็นสภาวะที่ไม่มีความคงตัวเกิดการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา อันเนื่องมาจากความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะของสารละลายแต่ละชนิด ของเหลวทั้งสองชนิดได้แก่เฟสของสารละลาย และเฟสของสารละลายอินทรีย์ อิมัลชั่นเกิดขึ้นในขนาดที่เล็กมากโดยใช้การปั่นกวนด้วยความเร็วรอบที่สูง เนื่องจากธรรมชาติของอิมัลชั่นที่ไม่มีเสถียรภาพ และเพื่อให้การปฏิบัติการดำเนินไปได้ด้วยดีจึงมีการเติมสารบางชนิดเพื่อให้เกิดความอยู่ตัว และลดการแตกออกของอิมัลชั่น สารดังกล่าวเป็นที่รู้จักกันในนามของสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ในบางครั้งกระบวนการดังกล่าวจึงถูกเรียกว่า เยื่อแผ่นเหลวสารลดแรงตึงผิว (liquid surfactant membrane) รูปที่ 2.3 ได้แสดงให้เห็นถึงสภาวะของการเกิดอิมัลชั่นที่เป็นหยดเล็ก ๆ ของเยื่อแผ่นเหลว กับรูปแบบในทางอุดมคติของอิมัลชั่นซึ่งเหมาะสมกับการนำไปใช้ในการตัดสินลักษณะการถ่ายโอนมวล เฟสของของเหลวซึ่งถูกทำให้เกิดเป็นรูปของอิมัลชั่นกับอีกเฟส ถูกเรียกว่าเฟสถูกห่อหุ้มหรือเฟสภายใน



ก. หยดอิมัลชันที่ถูกปั่นกวน ข. หยดอิมัลชันในอุดมคติ

รูปที่ 2.3 แสดงสภาวะของการเกิดเยื่อแผ่นเหลวอิมัลชัน โดย ก.) เป็นหยดอิมัลชันที่ถูกปั่นกวน และ ข.) เป็นหยดอิมัลชันในทางอุดมคติ

การจัดรูปแบบของการใช้เยื่อแผ่นเหลวอิมัลชั่นประกอบด้วย 3 เฟส มีการจัดรูปแบบของการแขวนลอยของเฟสซึ่งไม่ละลายกันในสองเฟสแรก และจากนั้นเกิดการกระจายในรูปสารแขวนลอยในเฟสภายนอก ในกระบวนการทางอุตสาหกรรม เฟสของสารละลายสตริปจะเป็นรูปแบบที่เป็นอิมัลชั่นของเฟสภายใน ซึ่งจะถูกห่อหุ้มด้วยเฟสของสารละลาย เยื่อแผ่นเหลวที่มีสารสกัดอยู่ซึ่งจะเป็นอิมัลชั่นในสารละลายเหมือนอีกชั้นหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.4 เมื่อโลหะไอออนถูกสกัดออกจากสารละลายป้อน ระบบก็จะถูกทำให้นิ่งเพื่อให้แต่ละเฟสเข้าสู่สภาวะคงที่ แล้วจึงทำการแยกเฟสของสารละลายเยื่อแผ่นเหลวออกจากสารละลายป้อนที่ผ่านกระบวนการสกัดแล้ว ในขณะเดียวกันเฟสภายในของสารละลายสตริปอาจมีการแตกหรือรวมตัวกันในสภาพที่ยังเป็นอิมัลชั่นอยู่ หลังจากนั้นจึงทำการแยกสารละลายสตริปออกมาเพื่อบำบัดต่อไป และจะได้สารละลายของเยื่อแผ่นเหลวกลับคืนมา จากนั้นจึงถูกนำกลับไปใช้ใหม่อีกครั้ง



รูปที่ 2.4 ภาพแสดงกระบวนการของเยื่อแผ่นเหลวอิมัลชันแบบต่อเนื่อง

อิมัลชั่นเกิดขึ้นได้สองรูปแบบตามลักษณะของการจัดเรียงตัวของเฟสทั้งสาม คือ อิมัลชั่นของน้ำในน้ำมัน (water-in-oil emulsion) โดยมีเฟสภายในเป็นสารละลายเช่นเดียวกับเฟสภายนอก และเฟสของสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเป็นสารละลายอินทรีย์ ลักษณะนี้พบได้ทั่วไปดังเช่นการกำจัดโลหะไอออนในสารละลายซึ่งเป็นน้ำ อีกแบบคืออิมัลชั่นของน้ำมันในน้ำ (oil-in-water emulsion) ลักษณะจะตรงกันข้ามกับแบบแรกคือ เฟสภายในและเฟสภายนอกเป็นสารละลายอินทรีย์ เฟสของสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเป็นสารละลายที่มีสารสกัดร่วมอยู่ด้วย ลักษณะการปฏิบัติการนี้พบได้ในการกำจัดโลหะไอออนบางชนิดออกจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมซึ่งเป็นสารอินทรีย์

โดยทั่ว ๆ ไป สารละลายสตริปซึ่งเป็นเฟสที่ถูกห่อหุ้มควรจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1-3 ไมโครเมตร เพื่อให้เกิดเสถียรภาพที่มีในระหว่างการดำเนินการปฏิบัติการ และขนาดของหยดอิมัลชั่นของสารละลายอินทรีย์ควรอยู่ในช่วง 0.1 - 2 มิลลิเมตร อินเตอร์เฟสของสารละลายสตริปมีพื้นที่ประมาณ 10^6 เมตร^2/เมตร^3 และสำหรับเฟสของสารละลายเยื่อแผ่นเหลว มีพื้นที่ของอินเตอร์เฟสประมาณ 3000-4000 เมตร^2/เมตร^3 ขนาดดังกล่าวขึ้นอยู่กับวิธีและความแรงในการกวนผสม ความหนืดของสารละลายที่เกิดอิมัลชั่น รวมทั้งธรรมชาติความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ สิ่งเหล่านี้จะส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการถ่ายโอนมวลสารด้วยกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวอิมัลชั่น

ถึงแม้ว่ากระบวนการนี้จะเป็นการแยกสารที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากพื้นที่ผิวสัมผัสที่มีมาก แต่ก็ยังพบปัญหาที่เกิดจากวิธีการนี้ การใช้สารลดแรงตึงผิวทำให้การถ่ายโอนมวลในกระบวนการ มี

ความซับซ้อนมากขึ้น ฟลักซ์จะต่ำลงเนื่องจากรูปแบบของสารละลายของสารลดแรงตึงผิว เกิดเป็นแผ่นฟิล์มในบริเวณอินเตอร์เฟส เสมือนว่าเป็นการเพิ่มอีกเฟสขึ้นมา ผลที่ตามมาคือการที่มีความต้านทานการถ่ายโอนมวลเพิ่มขึ้นมา ทั้งที่สัดส่วนของพื้นที่การถ่ายโอนมวลต่อปริมาตรมีค่าสูง ความสามารถในการถ่ายโอนมวลผ่านเข้า-ออกจากสารละลายจะถูกจำกัดอันเนื่องมาจากสารลดแรงตึงผิวนี้ อีกประการหนึ่งคือ การแตกของอิมัลชันในเฟสภายในไปรวมกับเฟสภายนอกหลังจากที่สตริปไอออนของโลหะเข้ามาเต็มที่แล้ว ซึ่งต้องเสียเวลาในการสร้างอิมัลชันกับสารละลายสตริปขึ้นมาใหม่ หลักพื้นฐานในการลดปริมาณอิมัลชันเพื่อการแยกชั้นคือ การเปลี่ยนแปลงทางเคมี และการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ การเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดจากการเติมตัวลดการประสาน (demulsifier) แม้จะมีประสิทธิภาพดี แต่สารนี้อาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของเยื่อแผ่นเหลว และทำให้ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก ในส่วนของการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ มักประกอบด้วยการใช้ประจุไฟฟ้าความต่างศักย์สูง ซึ่งให้ประสิทธิภาพดีเช่นกัน เหมาะสมในแง่เศรษฐศาสตร์ แต่อย่างไร ก็ตาม อุปกรณ์จะมีความยุ่งยากซับซ้อนมาก ลักษณะของการปฏิบัติการด้วยเยื่อแผ่นเหลวอิมัลชันเกิดขึ้นได้อย่างไม่ต่อเนื่อง ซึ่งเป็นอุปสรรคในการขยายระดับการใช้งาน รวมทั้งผลของการแตกตัวของอิมัลชันทำให้เกิดการสูญเสียของสารละลายสตริป และยังทำให้ประสิทธิภาพต่ำลงไป

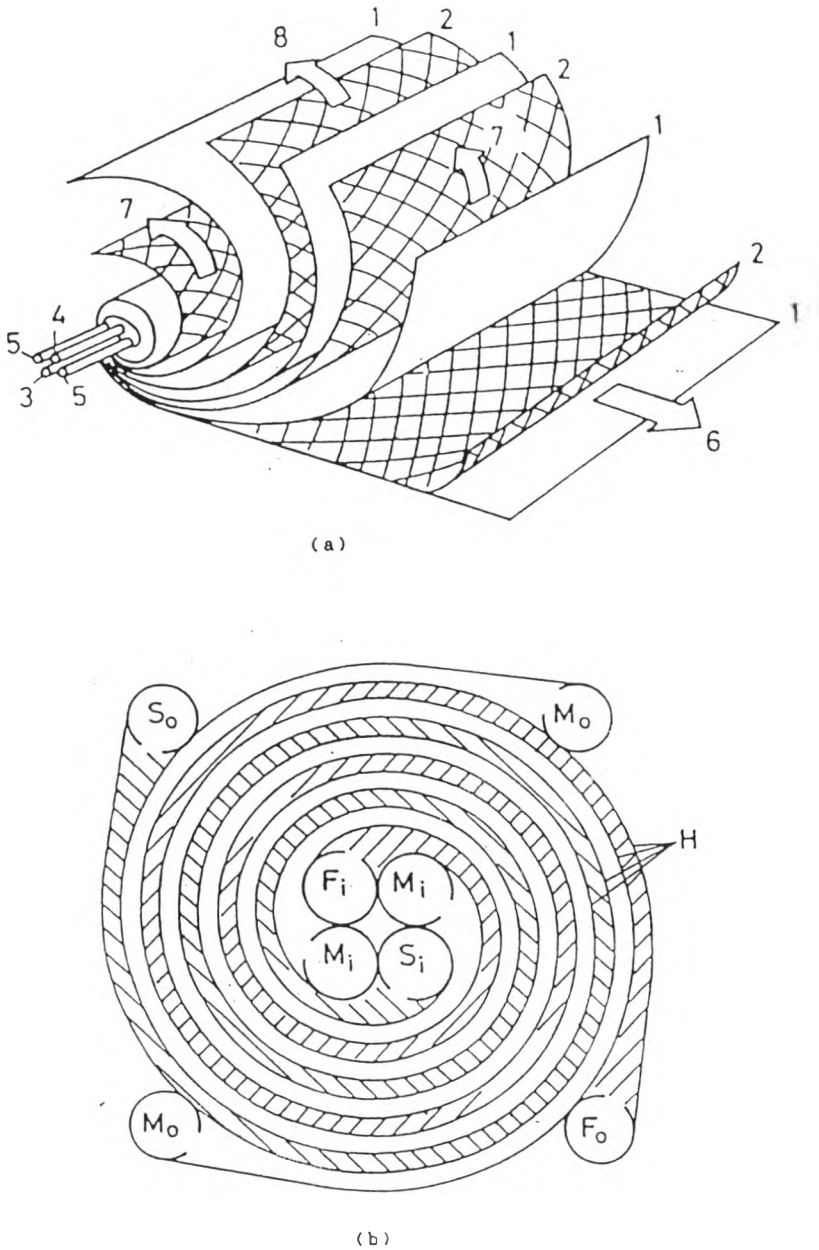
2.3.2 เยื่อแผ่นเหลวที่มีตัวรองรับ

เยื่อแผ่นเหลวที่มีตัวรองรับ มีลักษณะเป็นสารละลายของเยื่อแผ่นเหลวที่มีสารสกัดละลายอยู่ ซึ่งโดยมากเป็นสารละลายอินทรีย์ ถูกดูดจับและถูกขังอยู่ในรูพรุนจุลภาค (micropore) ของแผ่นฟิล์มโพลิเมอร์ที่นำมาทำเป็นตัวรองรับ สารละลายเยื่อเลือกผ่านสามารถถูกขังอยู่ในรูพรุนจุลภาคด้วยแรงยึดเหนี่ยวทางอิเล็คตรอน (electron affinity) และแรงตึงผิวแคบปิลารี (capillary force) เช่นเดียวกัน สารละลายของเยื่อแผ่นเหลวสามารถเป็นได้ทั้งสารละลายที่เป็นน้ำ และสารละลายของสารอินทรีย์ ดังนั้น ตัวรองรับจึงมีสองประเภทตามลักษณะของสารละลายเยื่อแผ่นเหลว สารละลายเยื่อแผ่นเหลวที่เป็นน้ำสามารถถูกฝังอยู่ในตัวรองรับที่มีคุณสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic) ในขณะที่สารละลายเยื่อแผ่นเหลวที่เป็นสารอินทรีย์สามารถถูกฝังอยู่ในตัวรองรับที่มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydropholic)

เยื่อแผ่นเหลวที่มีตัวรองรับนั้นมีโครงสร้างที่เหมาะสม คือสารละลายเยื่อแผ่นเหลวจะถูกตรึงให้อยู่กับที่ในรูพรุนจุลภาค ทำให้ปริมาณที่ใช้มีเพียงเล็กน้อย ส่วนสารละลายป้อนและสารละลายสตริปสามารถทำให้มีการไหลเข้าออกได้อย่างต่อเนื่องได้ การแยกมวลสารโดยใช้วิธีนี้มีประโยชน์ที่ดีกว่าเทคนิคอื่น ๆ คือ

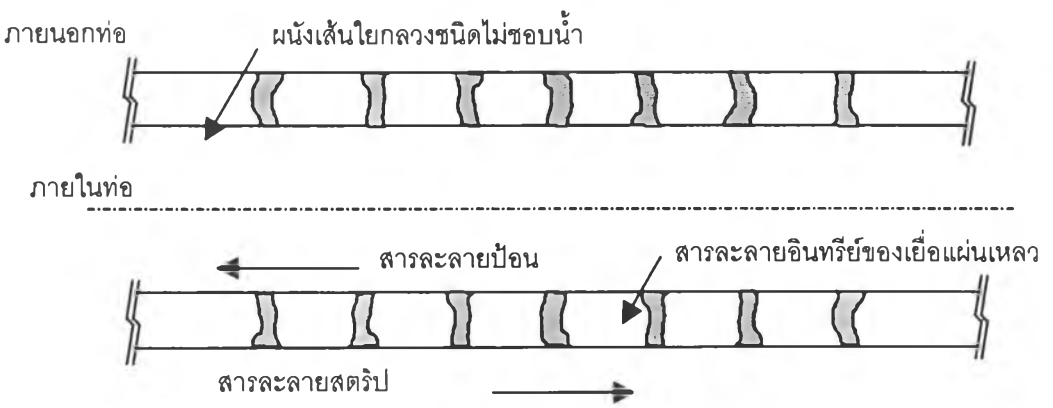
1. มีราคาอุปกรณ์และการดำเนินงานต่ำกว่า
2. ใช้พลังงานน้อยกว่า
3. มีปัจจัยที่ช่วงส่งเสริมให้การแยกเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ
4. สามารถเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ถูกสตริปได้ง่าย
5. สารสกัดและตัวทำละลายที่ราคาแพงถูกใช้ในปริมาณเพียงเล็กน้อย เพื่อใช้ในการฝังเข้าไปในรูพรุนจุลภาคของตัวรองรับเท่านั้น

ตัวรองรับมีรูปแบบต่างๆ กัน ขึ้นอยู่กับวิธีในการดำเนินการฏิบัติการ ความยากง่ายของการขึ้นรูป และประสิทธิภาพในการกำจัด รูปแบบที่ใช้กันอยู่ได้แก่ ตัวรองรับแบบแผ่น (flash sheet) ตัวรองรับชนิดเป็นเกลียว (spiral-wound module) และตัวรองรับชนิดเส้นใยกลวง (hollow fiber module) (Boyadzhiey et al. 1990; Danesi et al. 1978) สำหรับตัวรองรับแบบแผ่น สามารถดำเนินการทดลองได้ง่าย การสร้างอุปกรณ์ไม่ยุ่งยาก แต่เหมาะสมสำหรับการดำเนินการในระดับการทดลองเท่านั้น เนื่องจากมีอัตราในการถ่ายโอนมวลต่ำ ตัวรองรับชนิดเป็นเกลียวมีลัดส่วนพื้นที่ต่อปริมาตรของอุปกรณ์ที่สูงพอสมควร ทั้งนี้ยังขึ้นอยู่อย่างมากกับความหนาของช่องว่างระหว่างตัวรองรับ เช่นถ้าความหนาเป็น 1 มิลลิเมตร พื้นที่ต่อปริมาตรมีค่าประมาณ 1000 ตารางเมตรต่อลูกบาศก์เมตร ยิ่งไปกว่านี้ รูปแบบการไหลของเฟสสารละลายป้อนและสารละลายสตริปถูกประมาณการณ์ให้เป็นการไหลแบบระนาบ ซึ่งการถ่ายโอนเพื่อให้เกิดการนำกลับน่าจะเกิดขึ้นได้สูง ลักษณะของเยื่อแผ่นเหลวชนิดเกลียวแสดงในรูปที่ 2.5 รูปแบบของเยื่อแผ่นเหลวชนิดนี้เรียกว่า เยื่อแผ่นเหลวที่มีการไหล ซึ่งสารละลายอินทรีย์ที่มีสารสกัดละลายอยู่ไหลในช่องบางๆ ระหว่างตัวรองรับชนิดไม่ชอบน้ำสองแผ่นที่แยกเฟสของสารละลายอินทรีย์ออกจากสารละลายป้อนและสารละลายสตริป

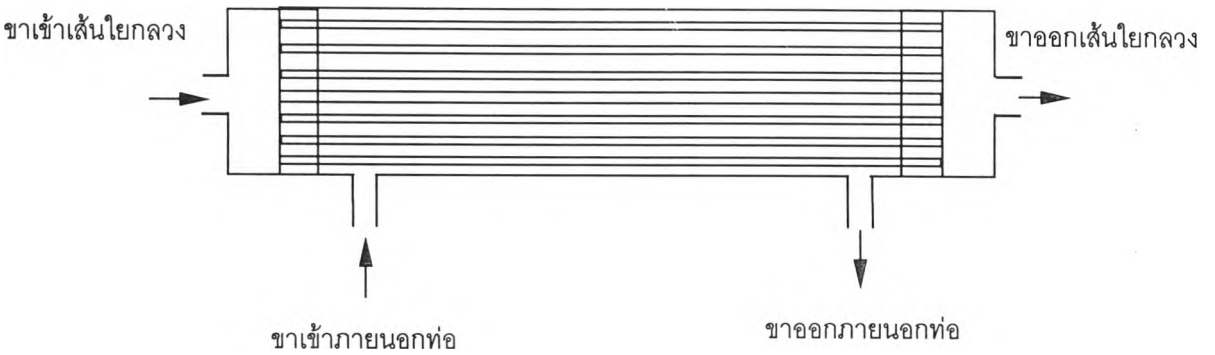


รูปที่ 2.5 ลักษณะของเยื่อแผ่นเหลวแบบเกลียว a) ส่วนประกอบภายใน: 1) ตัวรองรับ 2) แผ่นเพิ่มช่องว่าง 3) ท่อสารละลายป้อนขาเข้า 4) ท่อสารละลายสตริปขาเข้า 5) ท่อสารละลายอินทรีย์ขาเข้า 6) สารละลายป้อน 7) สารละลายอินทรีย์ 8) สารละลายสตริป และ b) เป็นภาพตัดขวาง

ในแง่ของสัดส่วนพื้นที่ต่อปริมาตรของตัวรองรับชนิดเส้นใยกลวง จะให้ค่าที่สูงกว่ารูปแบบอื่นๆ นั่นคือขนาดของอุปกรณ์จะเล็กกว่าเมื่อผลในการสกัดเท่ากัน ลักษณะของเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงแสดงในรูปที่ 2.6 ตัวรองรับจะถูกทำให้เป็นเส้นใยกลวงขนาดเล็ก มีลักษณะคล้ายเส้นด้าย บนผิวของตัวรองรับจะเต็มไปด้วยรูพรุนจุลภาค ซึ่งเป็นที่ให้สารละลายเยื่อแผ่นเหลวเข้ามาถูกตรึงอยู่ เส้นใยกลวงของตัวรองรับหลายๆ เส้นจะถูกมัดรวมกัน และถูกหุ้มไว้ด้วยปลอกอีกชั้นหนึ่ง มีทางเข้าออกของเส้นทางการไหลทั้งในและนอกเส้นใยกลวง ภายในเส้นใยกลวงมักใช้เป็นกระแสการไหลของสารละลายป้อน และภายนอกเส้นใยซึ่งจะมีแผ่นกั้นเป็นระยะๆ ในอุปกรณ์ ลักษณะคล้ายกับอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนเป็นช่องสำหรับกระแสการไหลของสารละลายสตริป ลักษณะการไหลแสดงในรูปที่ 2.7 การไหลในเส้นใยกลวงเกิดขึ้นในลักษณะการไหลแบบระนาบ ในขณะที่การไหลภายนอกเส้นใยกลวงไม่สามารถเกิดขึ้นได้ดีในอุปกรณ์ชนิดนี้ เนื่องมาจากการไหลผ่านเลยและมีการไหลย้อนกลับ การดำเนินการปฏิบัติการในอุปกรณ์เส้นใยกลวงสามารถบังคับให้เกิดการไหลผ่านไปครั้งเดียว (one-through operation) หรือมีการวนกลับของสารละลายแบบต่อเนื่องได้ (continuously circulation operation) ทิศทางการไหลสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งการไหลแบบไหลทางเดียวกัน (co-current flow) หรือไหลสวนทางกัน (counter-current flow)



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะของเยื่อแผ่นเหลวรองรับที่แทรกอยู่ในรูพรุนสำหรับเส้นใยกลวงชนิดไม่ชอบน้ำ ระบบประกอบด้วยสารละลายป้อน สารละลายสตริป และเยื่อแผ่นเหลว



รูปที่ 2.7 ลักษณะของอุปกรณ์เส้นใยกลวงและทิศทางการไหลของสารละลาย

แม้การใช้ตัวรองรับเข้ามาช่วยในระบบการแยก จากเทคนิคเยื่อแผ่นเหลวจะมีประสิทธิภาพดี แต่ยังมีปัญหาในแง่ของการนำไปใช้กับอุตสาหกรรม ปัจจัยหลักคืออายุการใช้งานของเยื่อแผ่นเหลว อันเนื่องมาจากความสามารถในการละลายของตัวทำละลายในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในสารละลาย แต่ปัญหาสามารถแก้ไขได้โดยการเติมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเพื่อทดแทนส่วนที่หายไปในทุกๆ ช่วงเวลาที่อัตราการถ่ายโอนเริ่มลดลง เพื่อให้ไม่เกิดความแตกต่างในแง่ของฟลักซ์ของตัวถูกละลายที่ต้องการกำจัด

ลักษณะโครงสร้างของตัวรองรับที่ดีสามารถสรุปได้ดังนี้

1. มีความพรุนสูง เพื่อให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาและการถ่ายโอนมวลสูง

2. ผนังบาง ความหนาไม่ควรเกิน 50 ไมโครเมต จึงจะทำให้การถ่ายโอนมวลเกิดขึ้นได้ดี แต่หากความหนาของผนังน้อยเกินไป อาจทำให้เกิดการฉีกขาดได้ง่าย อายุการใช้งานจะสั้นลง

3. วัสดุที่นำมาใช้ต้องทนต่อสารเคมี และความเป็นกรด-ด่างได้ดี

4. มีรูพรุนจุลภาคที่เล็ก เนื่องจากสารละลายเยื่อแผ่นเหลวจะถูกยึดด้วยแรงตึงผิวแคบปิลารี ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุน ถ้ารูพรุนมีขนาดใหญ่ แรงยึดเหนี่ยวนี้จะน้อยลง ทำให้เกิดการสูญเสียสารละลายเยื่อแผ่นเหลวได้ง่ายขึ้น

5. ราคาต้องไม่แพงเกินไป

2.4 สารสกัดที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการการสกัด(Tavlarides et al. 1987)

คุณสมบัติของสารสกัดที่เป็นที่ต้องการโดยทั่วๆ ไปที่เหมาะสมต่อการใช้ในการสกัดด้วยตัวทำละลายได้แก่

1. สามารถสกัดโลหะไอออนในสภาวะความเป็นกรด-ด่างที่ต้องการ
2. เลือกเฉพาะโลหะไอออนที่ต้องการโดยไม่ทำปฏิกิริยากับโลหะไอออนชนิดอื่นๆ ที่ไม่ต้องการ
3. มีอัตราการสกัดและการสตริปอยู่ในระดับที่น่าพอใจ
4. ละลายได้ในเฟสของเยื่อแผ่นเหลวและละลายได้จำกัดในสารละลาย
5. มีสภาวะเสถียรตลอดการดำเนินงาน
6. มีความจุโลหะไอออนได้มาก
7. สามารถทำการสตริปโลหะไอออนออกได้ง่าย
8. ไม่ติดไฟ ไม่ระเหย และไม่เป็นพิษ
9. ละลายได้ดีในตัวทำละลายประเภทไฮโดรคาร์บอนชนิดสายตรงยาว (aliphatic) และชนิดเป็นวง (aromatic)

ชนิดของสารสกัด

สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มตามลักษณะของหมู่ฟังก์ชั่นที่เป็นองค์ประกอบของสารสกัดดังนี้

1. สารสกัดที่มีหมู่ฟังก์ชั่นเป็นกรด (acidic extractant)
2. สารสกัดที่มีหมู่ฟังก์ชั่นเป็นเบส (basic extractant)
3. สารสกัดที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชั่น (solvating extractant)

2.4.1 สารสกัดที่มีหมู่ฟังก์ชั่นเป็นกรด

หมู่ฟังก์ชั่นของส่วนที่พร้อมในการทำปฏิกิริยาเช่น -COOH, P(O)OH, $-SO_3H$ โลหะไอออนชนิดแคทไอออนสามารถทำปฏิกิริยากับสารสกัดชนิดนี้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นกลางทางประจุ โดยสามารถละลายได้ดีในเฟสของสารละลายอินทรีย์

$$M^{n+} + n\overline{RH} \rightleftharpoons \overline{MR_n} + nH^+ \qquad (2.14)$$

โดยเครื่องหมายบาร์แสดงถึงสารที่อยู่ในเฟสสารละลายอินทรีย์ สมการข้างต้นแสดงถึงปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนแคทไอออนโดยเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไฮโดรเจนไอออน(H^+) และโลหะไอออน ความสามารถในการสกัดของโลหะไอออนขึ้นกับความเป็นกรด-ด่างของเฟสสารละลาย ความสามารถของการสกัดโลหะไอออน และคุณสมบัติของโลหะไอออนนั้นๆ

2.4.2 สารสกัดที่มีหมู่ฟังก์ชั่นเป็นเบส

เป็นรีเอเจนต์ประเภทสารอินทรีย์ซึ่งง่ายต่อการเกิดรูปของเกลือในขณะที่สัมผัสกับสารละลายที่มีสภาวะเป็นกรด สารสกัดพวกนี้มักเป็นพวกเอมีน และ แอมโมเนียมเฮไลด์ชนิดจตุรภูมิ (quaternary ammonium halides) มีการพัฒนาและใช้เอมีนชนิดปฐมภูมิ (RNH_2), เอมีนชนิดทุติยภูมิ (R_2NH), เอมีนชนิดตติยภูมิ (R_3N) และ เกลือแอมโมเนียมชนิดจตุรภูมิ (R_4N^+) ประโยชน์ของเอมีนที่ใช้เป็นสารสกัดขึ้นอยู่กับความสามารถในการรวมตัวกับโลหะไอออนที่อยู่ในเฟสสารละลาย

$$MY^{-n} + n(\overline{R_3N^+HA^-}) \rightleftharpoons \overline{(R_3N^+H)_nMY^{-n}} + nA^- \qquad (2.15)$$

เพื่อให้การแลกเปลี่ยนเกิดขึ้นได้ดี เอมีนต้องอยู่ในรูปของเกลือเอมีนที่เหมาะสมดังนี้

$$\overline{R_3N} + HA \rightleftharpoons \overline{R_3N^+HA^-} \qquad (2.16)$$

เอมีนจะรวมตัวกับกรดไปเป็นรูปแบบของเกลือเอมีนซึ่งมีขั้วในเฟสของสารละลายอินทรีย์ ปัจจัยสำคัญประการหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อการสกัดโลหะไอออนโดยการใช้เอมีนเป็นสารสกัดคือการรวมตัวของเอมีนที่อยู่ในเฟสสารละลายอินทรีย์ ซึ่งขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของตัวทำละลายและธรรมชาติของ แอมโมเนียมชนิดแคทไอออน (ammonium cation) และแอมโมเนียมชนิดแอนไอออน (ammonium anion)

$$\overline{R_3N^+HA^-} \rightleftharpoons \overline{(R_3N^+HA^-)_2} \rightleftharpoons \overline{(R_3N^+HA^-)_n} \qquad (2.17)$$

การเกิดเฟสที่สามซึ่งเป็นการแยกตัวของเฟสอินทรีย์ในทั้งสองส่วน เป็นธรรมชาติของระบบเหล่านี้และเกิดปัญหาเมื่อเกิดการรวมตัวกัน ทำให้เกิดการอุดตัน ปัญหานี้แก้ได้โดยการเติมตัวประสาน (modifiers) เช่น พวกแอลกอฮอล์สายตรงยาว (long-chain aliphatic alcohol)

2.4.3 สารสกัดที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชั่น

เป็นรีเอเจนต์ประเภทสารอินทรีย์ที่ไม่มีกลุ่มของแคทไอออนหรือแอนไอออนเป็นส่วนประกอบของโมเลกุล โลหะไอออนในเฟสของสารละลายจึงถูกสกัดแล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นกลางทางประจุ การเข้าทำปฏิกิริยาของสารสกัดนี้ขึ้นกับการเกิดรูปของสารประกอบเชิงซ้อนในเฟสของสารละลาย เช่นเดียวกับกรณีของสารสกัดที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นเบส การสกัดเป็นการรวมกับโลหะไอออนไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนหรือรวมกับโปรตรอนในกรณีของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของกรด

$$Mx_n + yS \rightleftharpoons \overline{MX_nS_y} \qquad (2.18)$$

หรือ

$$HMX_{n+1} + xS \rightleftharpoons \overline{(HS_x)^+(MX_{n+1})^-} \qquad (2.19)$$

เมื่อ S เป็นสารสกัดชนิดที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน ความสามารถในการละลายของสารประเภทอนินทรีย์ในเฟสของสารละลายอินทรีย์เพิ่มขึ้นได้โดยการรวมกันนี้