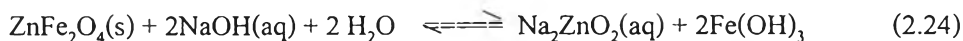
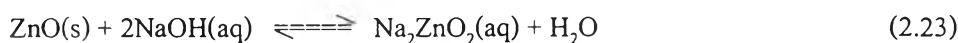


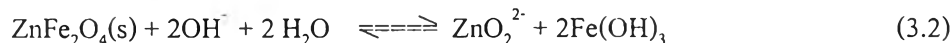
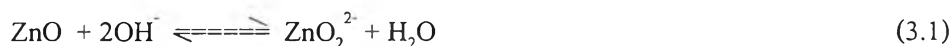
บทที่ 3

การละลายฝุ่นเตาอาร์กไฟฟ้าด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

การละลายฝุ่นเตาอาร์กไฟฟ้าด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นกระบวนการทางสารละลายเคมีซึ่งเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาระหว่างซิงก์แอ็ง (ออกไซด์ของสังกะสี) และสารละลาย (NaOH) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปตามสมการ



หรือเขียนในรูปไอออนได้ดังนี้



สังกะสีในออกไซด์ละลายออกมาในรูปโซเดียมซิงเกตซึ่งอยู่ในสารละลาย ทำให้สามารถสกัดสังกะสีออกจากฝุ่นได้เช่นเดียวกับซิงก์เฟอร์ไรต์ซึ่งจะถูกละลายเป็นโซเดียมซิงเกตอยู่ในสารละลายและได้เหล็กไฮดรอกไซด์ตกตะกอนอยู่ในกากฝุ่น ปริมาณการละลายขึ้นอยู่กับสภาวะของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้

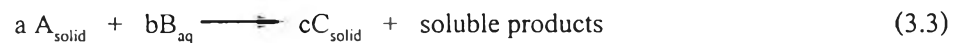
โดยปกติกระบวนการละลายในระบบของโลหวิทยาสารละลาย⁽²⁷⁾ ปรากฏเป็นสามขั้นตอนคือ

1. การแพร่ของสารตั้งต้นผ่านผลผลิตของแอ็งหรือผ่านชั้นของสารละลาย (Boundary layer)
2. การเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือเรียกว่าปฏิกิริยาที่ผิว (Surface reaction)
3. การแพร่ของผลผลิตที่ละลายได้ออกจากผิวที่ทำปฏิกิริยา

ที่สถานะของการทดลองแต่ละชุด หนึ่งในขั้นตอนเหล่านี้จะเป็นขั้นตอนที่ช้าที่สุดจึงเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา (Rate-Limiting step)

แบบจำลองการแพร่ (Diffusion Model)

ในกรณีที่ปฏิกิริยาการแพร่ช้ากว่าปฏิกิริยาเคมีมาก การแพร่จะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา พิจารณาปฏิกิริยารวมได้ดังนี้



ขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาอาจเป็นการแพร่ของสารละลายตั้งต้น B ไปยังผิวที่เกิดปฏิกิริยาหรือผลผลิตที่ออกจากผิวที่เกิดปฏิกิริยา (รูปที่ 3.1) นอกจากนี้ชั้นที่แพร่ผ่านอาจจะเป็นชั้นของสารละลายที่มีระยะคงที่หรือเป็นชั้นของผลผลิตของแข็งที่เกิดขึ้นซึ่งมีความหนาเพิ่มขึ้นในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา ไม่ว่าจะป็นกรณีใดพื้นที่ผิวของอนุภาคของแข็งที่เป็นสารตั้งต้นจะเปลี่ยนแปลงตลอดช่วงของการเกิดปฏิกิริยาซึ่งจะต้องนำมาพิจารณา

สำหรับอนุภาคทรงกลมที่แสดงไว้มีขอบเขตที่เกิดปฏิกิริยาอยู่ที่รัศมี r ซึ่งจะเคลื่อนตัวจากผิวเริ่มต้นซึ่งมีรัศมี r_0 สมมติว่าความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นของ B หรือ C(B) คงที่ตลอดและผลผลิตของแข็งมีปริมาตรโดยประมาณเท่ากับปริมาตรของสารตั้งต้นที่ถูกละลายออกไประหว่างกระบวนการ จากกฎของฟิคซ์จะได้อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 D \frac{dC(B)}{dt} \quad (3.4)$$

เมื่อ n คือ จำนวนโมลของสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ในแกนกลางของอนุภาคที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาที่เวลา t

t คือ เวลา

D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของ B

โดยสมมติให้อยู่ในสถานะสม่ำเสมอ (Steady state) ดังนั้น อัตราเร็วคงที่ทุกค่าของ r ระหว่าง r กับ r_0 ทำให้บูรณาการสมการ (3.4) ได้เป็น

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\sqrt{r}DC(B)r_0}{(r_0-r)} \quad (3.5)$$

เมื่อความเข้มข้นของ B ที่ผิวต่ำเมื่อเทียบกับความเข้มข้นในสารละลาย จำนวนโมลของสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ ณ เวลา t อาจเขียนได้ว่า

$$n = \frac{4\sqrt{r}r^3}{3v} \quad (3.6)$$

เมื่อ v คือ ปริมาตร โดยโมลของสารที่ทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ของสมการ (3.6)

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\sqrt{r}r^3}{v} \frac{dr}{dt} \quad (3.7)$$

แทน (3.7) ใน (3.5) จะได้

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{vDC(B)r_0}{r(r_0-r)} \quad (3.8)$$

กำหนด F เป็นสัดส่วนของอนุภาคของแข็งที่ทำปฏิกิริยาในเวลาใดๆ จะได้

$$F = \frac{V_0 - V}{V_0} \quad (3.9)$$

เมื่อ V_0 คือ ปริมาตรของอนุภาคเริ่มต้น

เมื่อ V คือ ปริมาตรของอนุภาคที่เหลืออยู่

ในกรณีที่อนุภาคเป็นทรงกลมจาก (3.9) จะได้

$$F = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (3.10)$$

และ $r = r_0(1-F)^{1/3}$ (3.11)

อนุพันธ์สมการ (3.10) ตามเวลาจะได้

$$\frac{dF}{dt} = \frac{-3r^2}{r_0^3} \frac{dr}{dt} \quad (3.12)$$

จาก (3.8), (3.11) และ (3.12) จะได้

$$\frac{dF}{dt} = \frac{3vDC(B)}{r_0^2} \frac{(1-F)^{1/3}}{1-(1-F)^{1/3}} \quad (3.13)$$

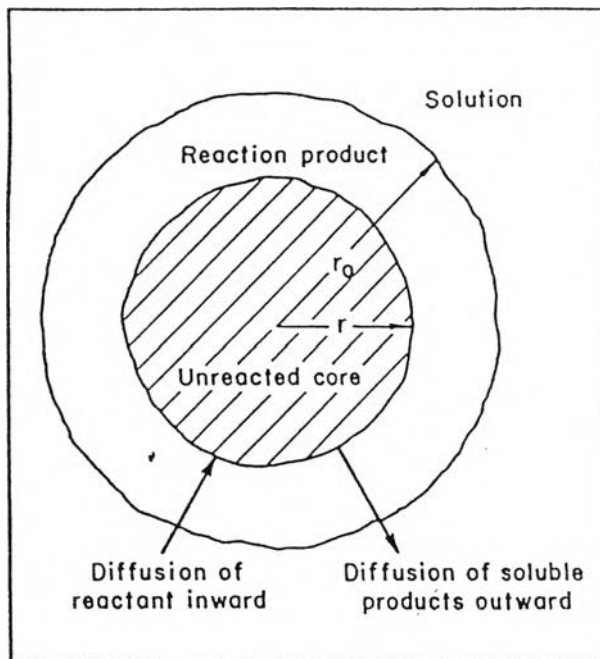
บูรณาการสมการ (3.13) โดยใช้ $F=0$ เมื่อ $T=0$ จะได้

$$\frac{1-2F}{3} - (1-F)^{2/3} = \frac{2vDC(B)}{r_0^2} t \quad (3.14)$$

ถ้าการแพร่เป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วแล้ว การพล็อตระหว่างเทอมทางซ้ายของสมการ (3.14) ต่อเวลาจะได้กราฟเส้นตรงที่ขนาดอนุภาคคงที่

แบบจำลองปฏิกิริยาเคมี (Surface Reaction Model)

ในการพิจารณาปฏิกิริยาของอนุภาคทรงกลมที่มีรัศมีเริ่มต้น, r_0 (ดังรูปที่ 3.1) ในลักษณะที่ผลผลิตของปฏิกิริยาละลายได้หรือไม่ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาเคมี สมมุติให้ความพรุน (Porosity) ของของแข็งที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาต่ำพอจนสารละลายไม่อาจแทรกผ่านเข้าไปและให้ความเข้มข้นของสารละลายคงที่ สมการอัตราเร็วทั่วไปสำหรับการทำปฏิกิริยาของทรงกลมกับสารละลายสำหรับ



รูปที่ 3.1 อนุภาคสารตั้งต้นทรงกลมที่มีขนาดรัศมีเริ่มต้น r_0 ที่ทำปฏิกิริยากับสารละลาย⁽²⁷⁾

ปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่งแทนได้ด้วย

$$\frac{dn}{dt} = -kfAC \quad (3.15)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่ของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา

f คือ แฟกเตอร์ด้านรูปร่าง, เป็นการวัดความเป็นทรงกลม

A คือ พื้นที่ผิวของทรงกลม

C คือ ความเข้มข้นสารต่อหน่วยพื้นที่ของการทำปฏิกิริยา สมมติให้คงที่

ผลคูณ $f \times A$ คือ พื้นที่ผิวแท้จริงของอนุภาคของแข็งบริเวณที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาล้าอนุภาคเป็นทรงกลมจริงๆ แฟกเตอร์ด้านรูปร่าง, f , มีค่าเป็นหนึ่ง จากสมการ (3.15) อาจเขียนใหม่ได้ว่า

$$\frac{dn}{dt} = -k' A \sqrt{r} \quad (3.16)$$

เมื่อ k' คือ k_f อนุพันธ์สมการ (3.6) ตามเวลาซึ่งได้สมการ (3.7)

จาก (3.7) และ (3.16) จะได้

$$\frac{dr}{dt} = -vk'C \quad (3.17)$$

เนื่องจากเทอมทางขวาของสมการ (3.17) คงที่สำหรับการทดลองที่กำหนดหมายความว่าผิวซึ่งเกิดปฏิกิริยาจะเคลื่อนตัวเข้าสู่ศูนย์กลางของอนุภาคด้วยความเร็วคงที่ แทนสมการ (3.17) และ (3.11) ใน (3.12) จะได้

$$\frac{dF}{dt} = \frac{3vk'C}{r_0} (1-F)^{2/3} \quad (3.18)$$

ซึ่งสามารถบูรณาการได้ตามสมการที่ (3.19) โดยได้ $F = 0$ เมื่อ $t = 0$

$$1 - (1-F)^{3/2} = \frac{vk'C}{r_0} t \quad (3.19)$$

ในกรณีนี้การพล็อตเทอมทางซ้ายของสมการ (3.19) กับเวลาจะให้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง ถ้าขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาเคมี

พลังงานกระตุ้น (Activation Energy)

พลังงานกระตุ้น (E_a) มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีสำหรับขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา แม้ว่าการหา E_a ไม่เพียงพอที่จะชี้ขั้นตอนที่ช้าในกระบวนการละลาย แต่ก็มีประโยชน์มากในการประเมินข้อมูลทางคิเนติกส์ ตัวอย่างเช่น ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการแพร่ของอ็อกซิเจน (ไม่ว่าจะเป็นสารตั้งต้นหรือผลผลิต) ในสารละลายมักมีค่าต่ำกว่า 25 กิโลจูลต่อโมล

(6 กิโลแคลอรีต่อโมล) แต่ถ้าปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวควบคุมอัตราเร็วแล้วพลังงานกระตุ้นมักสูงกว่า คืออยู่ในช่วง 41.8 ถึง 104.6 กิโลจูลต่อโมล (10 ถึง 25 กิโลแคลอรีต่อโมล) ช่วงตั้งแต่ 25 ถึง 41.8 กิโลจูลต่อโมล เป็นช่วงที่ไม่อาจแยกแยะให้ชัดเจนได้

ถ้า E_a สามารถหาได้จากตามสมการอาร์เรเนียส จะได้

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.20)$$

หรือเขียนในรูปลอการิทึมเป็น

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3.21)$$

เมื่อ A_0 คือ ค่าคงที่

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

สมการที่แสดงการแปรผันของค่าคงที่ของอัตราเร็วตามฟังก์ชันของอุณหภูมิ ถ้ากลไกในการควบคุมอัตราเร็วที่อุณหภูมิที่ตรวจสอบเหมือนกันแล้วการพล็อต $\ln k$ หรือ $\log k$ กับ T^{-1} จะให้ความสัมพันธ์ในเชิงเส้นตรงดังที่แสดงในรูปที่ 3.2 เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป ขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วอาจเปลี่ยนแปลงได้

อันดับของปฏิกิริยา (Order of Reaction)

อันดับของปฏิกิริยาหาได้โดยวิธีแวนต์ฮอฟฟ์ดิฟเฟอเรนเชียล (Van't Hoff Differential)⁽²⁸⁾

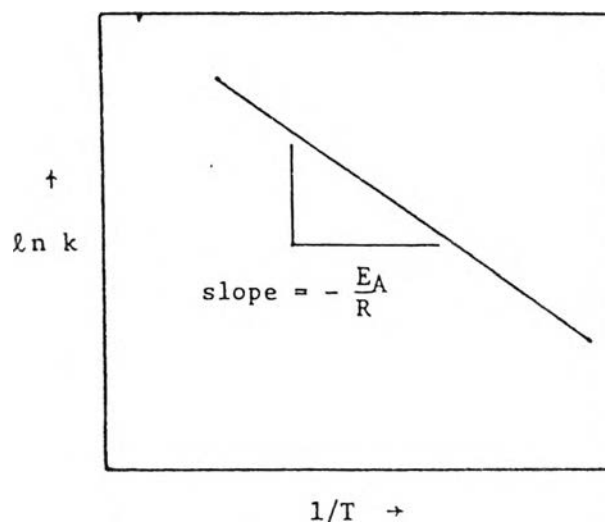
$$V = kC^n \quad (3.22)$$

หรือ $\log V = \log K + n \log C \quad (3.23)$

เมื่อ V คือ อัตราเร็วของการละลายเริ่มต้น

n คือ อันดับของปฏิกิริยา

การพล็อต $\log V$ กับ $\log C$ จะได้ความสัมพันธ์ในเชิงเส้นตรง ความชันของเส้นตรงเท่ากับ n และจุดตัดของเส้นตรงกับแกนออดิเนต เป็น $\log k$



รูปที่ 3.2 ค่าพลังงานกระตุ้นปรากฏ (Apparent activation energy) ที่หาค่าคงที่ของอัตราเร็ว⁽²⁷⁾