



ปริทรรศน์วรรณกรรม

ปริทรรศน์วรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้จะแบ่งเป็น 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ 1 กล่าวถึงการเกิดสเกลบนเหล็กแผ่นแถบรีดร้อนหลังจากผ่านกระบวนการรีดร้อน และโครงสร้างของชั้นสเกล ส่วนที่ 2 กระบวนการกัดผิว ผลของอุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก รวมถึงผลของปริมาณเหล็กที่ส่งผลต่อกระบวนการกัดผิว และส่วนที่ 3 ทฤษฎีและสมการที่เกี่ยวข้องกับการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี เพื่อหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาในถังกรด

2.1 การเกิดสเกล

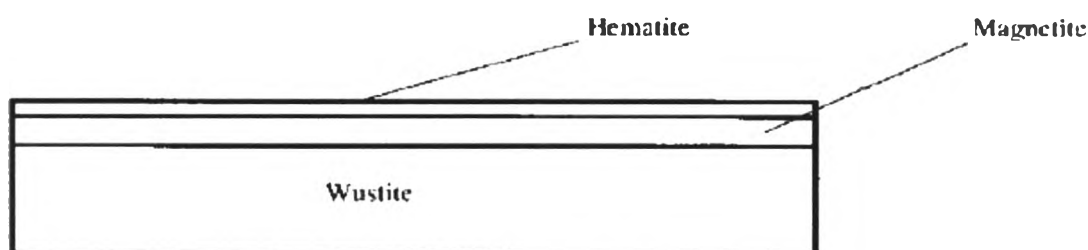
สเกลที่ขึ้นบนผิวเหล็กแผ่นในระหว่างกระบวนการรีดร้อนจะเกิด แบ่งเป็น 3 ประเภท ได้แก่

- Primary oxide scale (สเกลปฐมภูมิ) เป็นสเกลซึ่งเกิดขึ้นในช่วง slab reheating (การเผาเหล็กแท่งแบนก่อนการรีด) กำจัดออกโดยทำให้สเกลแตกออก และการใช้น้ำแรงดันสูงฉีดออก (hydraulic descaler)
- Secondary oxide scale (สเกลทุติยภูมิ) เกิดขึ้นได้ทั้งก่อนและหลังการรีดหยาบ (roughing rolling) กำจัดออกโดยใช้น้ำแรงดันสูงฉีดระหว่างการรีดแต่ละรอบ
- Tertiary oxide scale (สเกลตติยภูมิ) เกิดขึ้นทั้งก่อนและหลังการรีดละเอียด (finishing rolling) รวมทั้งระหว่างแท่นรีดแต่ละแท่น ซึ่งจะยังคงอยู่ในม้วนเหล็กแผ่นที่อุณหภูมิห้อง และกำจัดออกด้วยการกัดผิวด้วยกรด (acid pickling) ก่อนนำไปผ่านกระบวนการอื่นๆต่อไป

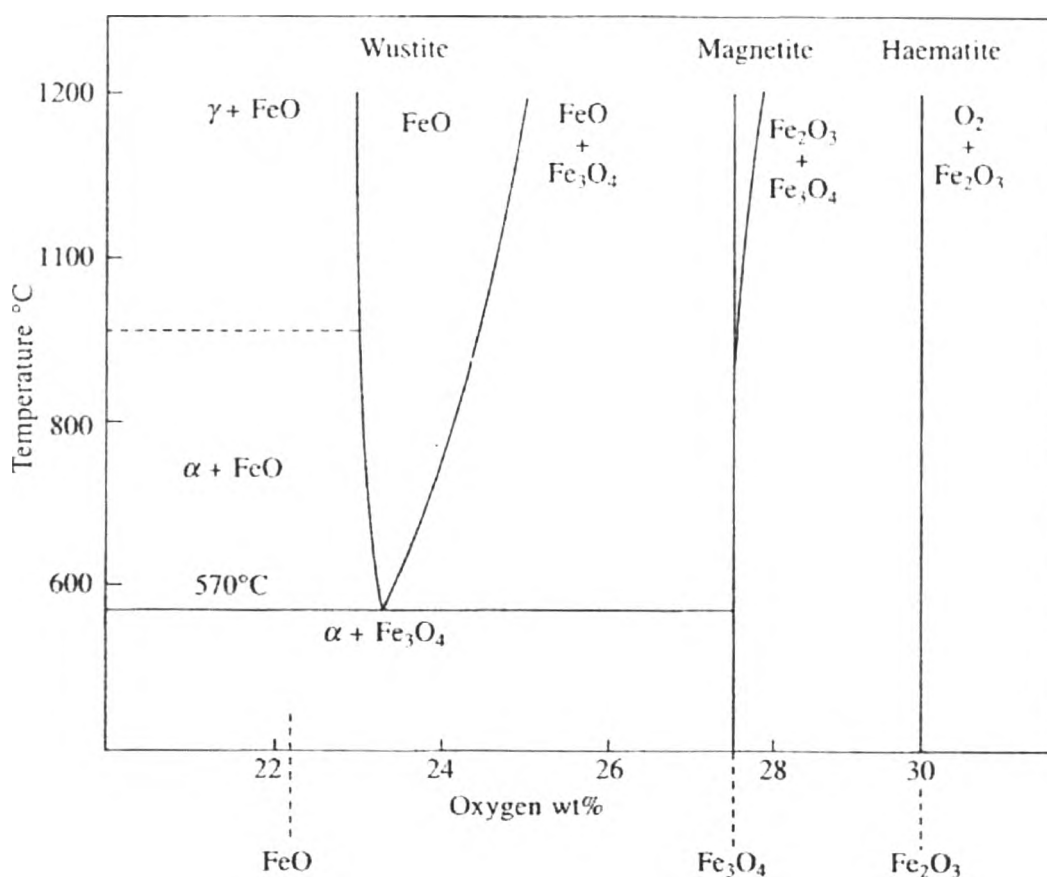
ในงานวิจัยนี้เราสนใจสเกลตติยภูมิซึ่งยังคงเหลืออยู่ในผิวเหล็กแผ่นหลังกระบวนการรีดร้อน โครงสร้างของสเกลมีหลายแบบขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ อัตราการเย็นตัว สภาพบรรยากาศ ฯลฯ แต่ส่วนใหญ่จะประกอบด้วยเฟสหรือออกไซด์ 3 ชนิดหลักๆ คือ

1. Wustite (FeO) หรืออูสไตต์ โครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ (cubic) และมีส่วนผสมทางเคมีอยู่ในช่วงกว้าง ความแข็งของออกไซด์ชนิดนี้ประมาณ 250 - 350 HV
2. Magnetite (Fe_3O_4) หรือแมกนีไตต์ โครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ ส่วนผสมทางเคมีใกล้เคียงกับ stoichiometry ความแข็งประมาณ 450 - 550 HV
3. Hematite (Fe_2O_3) หรือเฮมาไตต์ โครงสร้างผลึกแบบ rhombohedral ความแข็งมากกว่า 1000 HV

โดยทั่วไปอุณหภูมิของเหล็กแผ่นหลังจากรีดร้อนจะอยู่ในช่วง 820 - 910°C โครงสร้างของสเกลที่เกิดขึ้นในช่วงนี้จะประกอบด้วยออกไซด์ 3 ชั้น คือ ชั้นเฮมาไตต์บางๆ ที่ผิวด้านนอกสุด ชั้นตรงกลางเป็นแมกนีไตต์ ส่วนชั้นด้านในที่อยู่ติดกับเนื้อเหล็กคือวูสไตต์ (ภาพที่ 2.1) หลังจากนั้นเหล็กแผ่นจะถูกนำไปม้วนและปล่อยให้เย็นตัว ซึ่งอุณหภูมิขณะม้วนเก็บจะอยู่ระหว่าง 500 - 720°C ในช่วงนี้สเกลจะโตขึ้นหรือเปลี่ยนโครงสร้างไป

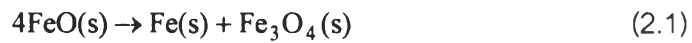


ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของชั้นสเกลที่เกิดขึ้นบนเหล็กแผ่นหลังกระบวนการรีดร้อน⁽³⁾



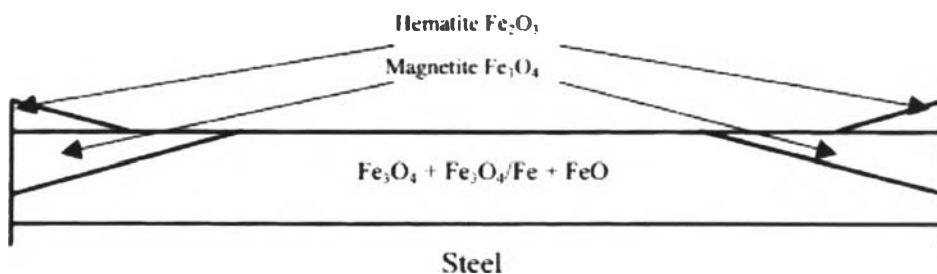
ภาพที่ 2.2 แผนภูมิสมดุลระหว่างเหล็กกับออกซิเจน⁽¹³⁾

ภายใต้สภาวะสมดุลวูสไตต์ซึ่งเกิดที่อุณหภูมิสูงจะสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 570°C กลายเป็นแมกนีไตต์ และเหล็ก โดยการแปลงเฟสแบบยูเทคตอยด์ (eutectoid transformation) ตามแผนภูมิสมดุระหว่างเหล็กกับออกซิเจน (ภาพที่ 2.2) ดังสมการ



การแปลงเฟสนี้จะเหมือนกับการแปลงเฟสของออสเทนไนท์ (austenite transformation) แต่จะเกิดช้ากว่ามาก ในทางปฏิบัติพบว่าต้องให้เย็นตัวช้ามากๆ จึงจะเกิดการแปลงเฟสของวูสไตต์เพียงบางส่วน และการแปลงเฟสจะเป็นไปอย่างซับซ้อน ขึ้นอยู่กับปริมาณออกซิเจนและอัตราการเย็นตัว ดังนั้นจึงอาจจะพบวูสไตต์ที่อุณหภูมิต่ำได้ ซึ่งจะเรียกว่า retained wustite หรือวูสไตต์เหลือค้าง

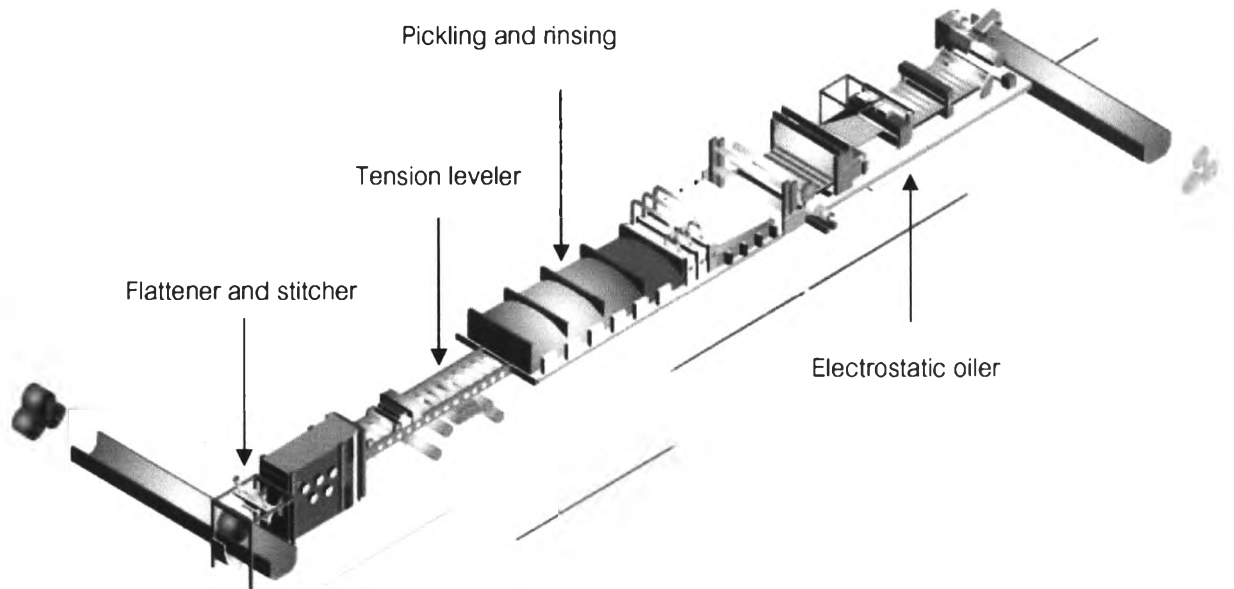
การศึกษาวิจัยหลายชิ้นของ Chen และ Yuen^(2-4,7) ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิมีมันเก็บเหล็กแผ่นที่มีต่อโครงสร้างสเกล พบว่าอุณหภูมิมีมันเก็บเหล็กแผ่นเป็นปัจจัยสำคัญที่จะกำหนดชนิดและสัดส่วนของออกไซด์ในโครงสร้างสเกล บริเวณขอบแผ่นจะพบออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด ส่วนบริเวณถัดเข้ามาด้านในจะไม่มีชั้นของเฮมาไตต์ เนื่องจากด้านในมีมันเหล็กแผ่นมีออกซิเจนน้อยกว่าตรงขอบแผ่น



ภาพที่ 2.3 ภาพวาดแสดงโครงสร้างสเกลตามความกว้างของเหล็กแผ่น⁽⁴⁾

2.2 การกัดผิว

2.2.1 กระบวนการกัดผิว

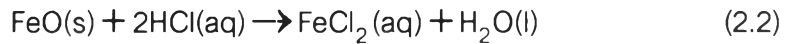


ภาพที่ 2.4 กระบวนการ Pickling⁽¹⁸⁾

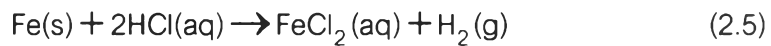
Pickling หรือกระบวนการกัดผิวด้วยกรดเป็นส่วนหนึ่งของ finishing process ในการผลิตผลิตภัณฑ์เหล็กกล้า ซึ่งเป็นการกำจัดสเกลออกจากผิวเหล็ก จากภาพที่ 2.4 เริ่มต้นด้วยการคดเหล็กแผ่นแถบรีร้อนชนิดม้วนออกมา เป็นเหล็กแผ่นบางและปรับแต่งสภาพผิวให้เรียบก่อนตัด ส่วนหัวของเหล็กแผ่น (Flattener) รวมทั้งต่อม้วนเหล็กแผ่น (stitcher) ที่ถูกป้อนถัดมาให้ติดกัน เพื่อป้อนเข้าสู่กระบวนการผลิต แล้วผ่านเข้าสู่กระบวนการปรับสภาพความเรียบ ด้วยเครื่องดึงผิวเรียบ (Tension leveller) หลังจากนั้นจะผ่านเข้าสู่กระบวนการกำจัดสเกลบนผิวเหล็กแผ่น ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกในถังกรด (Pickling tank) จำนวน 4 ถังที่มีความเข้มข้นต่างกัน จากถังที่หนึ่งที่มีความเข้มข้นน้อยที่สุด ส่วนถังสุดท้ายจะมีความเข้มข้นมากที่สุด ภายในถังกรดจะมีลูกรีดทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้น้ำกรดไหลตามการเคลื่อนที่ของเหล็กแผ่น เหล็กแผ่นที่ออกมาจากถังกรด จะถูกล้างทำความสะอาดด้วยน้ำที่ถังล้าง (Rinsing tank) แล้วจึงนำไปเป่าลมให้แห้ง ตรวจสอบคุณภาพผิวของผลิตภัณฑ์และเคลือบน้ำมันด้วยเครื่องเคลือบน้ำมัน (Electrostatic Oiler) เพื่อป้องกัน scale เกิดขึ้นในภายหลัง โดยการพ่นน้ำมันที่มีการจ่ายไฟฟ้าแรงดันสูงเพื่อให้แตกตัวเป็นละอองไปจับกับผิวเหล็กและควบคุมปริมาณของน้ำมันให้สม่ำเสมอ

ระหว่างการกัดผิวด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก กรดจะแทรกซึม (penetrate) เข้าไปในชั้นสเกลจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับวูสไตต์ซึ่งสามารถละลายในกรดได้ ส่วนสเกลชั้นนอกที่ละลายในสารละลายกรดได้น้อยกว่าจะหลุดออกมาเป็นตะกอนอยู่ภายในสารละลาย ในขณะที่บางส่วนของเหล็กจะทำปฏิกิริยากับกรดได้เป็นก๊าซไฮโดรเจน

ในปี 1982 Hudson^(5,11) ได้เสนอปฏิกิริยาระหว่างออกไซด์แต่ละชนิดกับกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นเกลือเฟอร์รัส (ferrous salt) และน้ำ ดังสมการ



ส่วนปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับกรดจะได้ ferrous salt กับก๊าซไฮโดรเจน



ปฏิกิริยาสุดท้ายนี้สามารถยับยั้งได้ด้วยการเติมตัวยับยั้ง (inhibitor) ซึ่งจะช่วยลดการสูญเสียของเนื้อเหล็กไปกับสารละลายกรด และลดปริมาณกรดที่ต้องใช้สำหรับกระบวนการกัดผิวได้ด้วย

ส่วนผสมหรือชนิดของออกไซด์ในสเกล ความหนาของชั้นสเกล รวมถึงความยาก - ง่ายที่กรดจะแทรกซึมเข้าไปในชั้นสเกลก็เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อเวลาที่ใช้ในการกัดผิวด้วยเช่นกัน

ในปี 1994 Yamaguchi, Yoshida และ Saito⁽¹⁵⁾ ได้ศึกษากลไกการกำจัดสเกลจากการทดลองและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์พบว่า การละลายสเกลในสารละลายกรดไม่ได้เกิดการละลายออกแบบทีละชั้น (layer by layer) จากผิวสเกลจนถึงเนื้อเหล็ก แต่กลไกที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ระยะ ระยะแรกกรดจะทำให้เกิดรอยแตก (crack) และแทรกซึมเข้าไปภายในจนถึงรอยต่อระหว่างสเกลกับเนื้อพื้นที่เป็นเฟอร์ไรท์ ต่อมาเมื่อจำนวนหรือความหนาแน่นของรอยแตกมีมากพอ กรดจะทำปฏิกิริยากับทั้งสเกลและเนื้อเหล็กตามบริเวณรอยต่อนั้น ทำให้สเกลเริ่มแยกตัวออกจากเนื้อเหล็ก แต่ถ้าสเกลมีวูสไตต์มาก รอยแตกที่เกิดขึ้นจะไม่แทรกซึมเข้าไปจนถึงเนื้อเหล็ก แต่กรดจะไปละลายชั้นวูสไตต์แทน จนกระทั่งถึงส่วนล่างสุดของชั้นสเกลจึงจะเกิดการแยกตัวจากเนื้อเหล็ก ดังนั้นโครงสร้างสเกลที่มีวูสไตต์มากจึงง่ายต่อการกัดผิว

ในปี 1999 Chen และ Yuen^(1,12) นำเสนอผลการศึกษาผลของโครงสร้างสเกลที่มีต่อความสามารถในการกัดผิว โดยสร้างสเกลภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ กัน คืออุณหภูมิในการรีดละเอียดและอุณหภูมิการม้วนเก็บเหล็กแผ่น และจำลองกระบวนการกัดผิวจากกระบวนการที่ใช้จริงในโรงงานโดยใช้แบบจำลองการกัดผิว (pickling simulator) พบว่าบริเวณขอบของเหล็กแผ่นหลังจากม้วนแล้วนั้นจะพบสเกลครบทั้ง 3 ชั้น คือ เฮมาไตต์, แมกนีไตต์ และวูสไตต์ โดยมีชั้นเฮมาไตต์อยู่ที่ผิว ซึ่งความหนาของชั้นเฮมาไตต์นี้จะแปรผันกับอุณหภูมิการม้วนเก็บเหล็กแผ่น รวมทั้ง

บริเวณขอบแผ่นซึ่งสัมผัสกับออกซิเจนมากที่สุด ทำให้ชั้นสเกลรวมมีความหนามาก และส่งผลให้ใช้เวลานานสำหรับการกัดผิว ในชั้นของวูสไตต์จะเกิดการแปลงเฟสแบบยูเทคตอยด์กลายเป็นแมกนีไตต์ และเหล็ก ส่วนบริเวณที่ไกลออกมาจากขอบแผ่นความหนาของชั้นสเกลจะถูกควบคุมโดยอุณหภูมิรีดละเอียด สเกลจะประกอบด้วยชั้นแมกนีไตต์ และชั้นที่มีแมกนีไตต์กับเหล็กผสมกันอยู่ด้านในติดกับเนื้อเหล็ก ความหนาของสเกลทั้ง 2 ชั้นจะลดลงตามระยะที่ห่างจากขอบแผ่น ส่วน retained wustite อาจพบได้ในชั้นที่มีแมกนีไตต์ และเหล็กผสมกันโดยเฉพาะตรงกึ่งกลางเหล็กแผ่น สเกลที่มีโครงสร้างแบบนี้จะใช้เวลาน้อยในการกัดผิว

ในปี 2000 Chen, Yuen และ Hull⁽⁷⁾ นำเสนอการศึกษาผลของการทำให้สเกลแตกออก (scale breaking) ที่มีต่อความสามารถในการกัดผิว โดยใช้แบบจำลองการกัดผิว พบว่าเมื่อนำเหล็กแผ่นไปดึงให้ยืดตัวเล็กน้อย (temper rolling) จะทำให้เกิดรอยแตกขึ้นในสเกลเป็นจำนวนมาก ซึ่งมีส่วนช่วยเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกัดผิว เนื่องจากกรดสามารถแทรกซึมเข้าไปในสเกลได้ง่ายขึ้น

ในปี 2001 Chen, Yuen และ Mak⁽⁸⁾ นำเสนอผลการศึกษาการโตของชั้นสเกลจากกระบวนการรีดร้อนจริงในโรงงานภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดขึ้น และความสามารถในการกัดผิว โดยใช้แบบจำลองการกัดผิว พบว่าการรีดร้อนที่อุณหภูมิการรีดละเอียดสูงกว่าจะได้สเกลที่หนากว่า รวมทั้งการเพิ่มตัวให้ความร้อนบริเวณขอบของแผ่นเหล็ก (edge heating) จะส่งผลกระทบต่อโครงสร้างสเกลบริเวณขอบแผ่น ทำให้ความหนาของชั้นสเกลที่ขอบเหล็กแผ่นเพิ่มมากขึ้น และส่งผลให้ต้องใช้เวลาในการกัดผิวนานขึ้น

ในปี 2001 Chen และ Yuen⁽⁴⁾ นำเสนอผลการศึกษาโครงสร้างสเกลในเหล็กแผ่นแถบรีดร้อนซึ่งเป็นผลจากอุณหภูมิรีดละเอียด (finishing temperature) อุณหภูมิที่ม้วนเก็บเหล็กแผ่น (coiling temperature) และเปรียบเทียบการกัดผิวที่ตำแหน่งต่างๆในม้วนเหล็กแผ่น พบว่าอุณหภูมิที่ม้วนเก็บเหล็กแผ่นจะส่งผลต่อโครงสร้างสเกล บริเวณขอบแผ่นที่สัมผัสกับออกซิเจนมาก ชั้นสเกลจะโตขึ้นหลังจากที่ม้วนเหล็กแผ่น ถ้าอุณหภูมิสูงจะทำให้ชั้นสเกลหนาขึ้น ส่วนโครงสร้างสเกลบริเวณที่ไกลจากขอบแผ่นเป็นบริเวณที่มีออกซิเจนน้อย ความหนาของชั้นสเกลจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิรีดละเอียด

จากที่กล่าวมาทั้งหมดนั้นจะเห็นได้ว่าผลจากอุณหภูมิ และสภาพบรรยากาศ ทำให้ออกไซด์ที่เกิดบนเหล็กแผ่นแถบรีดร้อนมีความแตกต่างกันไป ทั้งชนิดและปริมาณ (ความหนา) ซึ่งล้วนส่งผลต่อความสามารถในการกำจัดสเกลออกก่อนเข้าสู่กระบวนการต่อไปในการผลิต ดังนั้นในกระบวนการกัดผิวนอกจากการเลือกอุณหภูมิ ความเข้มข้น และเวลาที่ใช้ในการกัดผิวที่เหมาะสมแล้วยังต้องคำนึงถึงโครงสร้างสเกลที่ตำแหน่งต่างๆบนม้วนเหล็กแผ่น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสเกลออกจากผิวเหล็กแผ่นแถบรีดร้อนให้ได้ผลดีที่สุด

2.2.2 การแสดงความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

ความเข้มข้นจะแสดงเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (weight%) หรือกรัมของ HCl ต่อลิตร (g HCl/l) ซึ่งนิยมใช้โดยทั่วไป ความสัมพันธ์ระหว่างหน่วยทั้งสองในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เป็นไปดังสมการ

$$g [HCl] / l \approx 11 \cdot \text{weight\%} \quad (2.6)$$

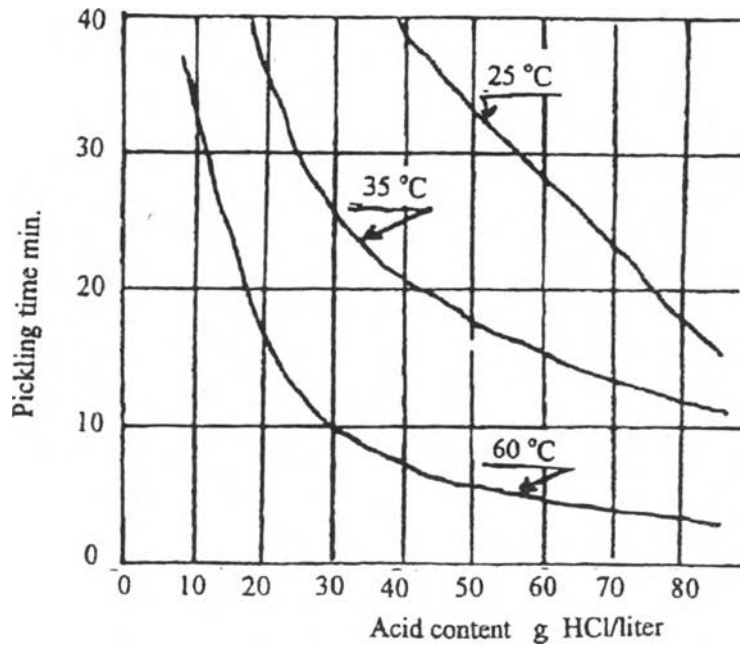
เมื่อเปรียบเทียบกับหน่วยความเข้มข้นสากลที่นิยมใช้กันทั่วไปอีกแบบหนึ่งคือเปอร์เซ็นต์น้ำหนักต่อปริมาตร (% w/v)

$$(\% \text{ w/v}) = \frac{\text{weight of solute (g)}}{\text{volume of solution (mL)}} \times 100 \quad (2.7)$$

$$1 \text{ g/l} = 0.1 \% \text{ w/v} \quad (2.8)$$

2.2.3 ผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นกรดต่อการกัดผิวด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

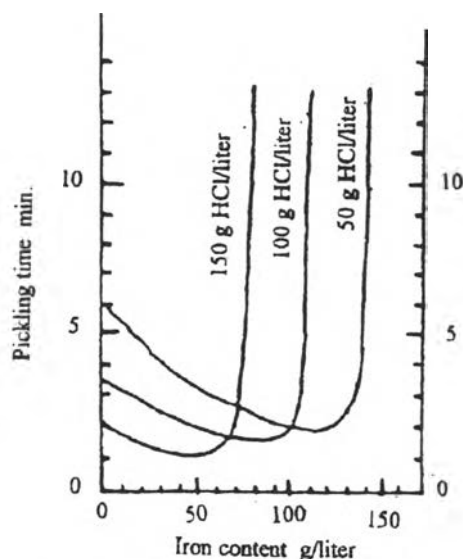
อุณหภูมิของสารละลายกรด และความเข้มข้นกรดเพิ่มขึ้นจะทำให้เวลาที่ใช้ในการกัดผิวลดลง ดังภาพที่ 2.5 ซึ่งตรงกับงานศึกษาวิจัยของ Gines และคณะ⁽¹⁰⁾ ในปี 2002 เกี่ยวกับความสามารถในการกัดผิวของเหล็กแผ่นแถบรีร้อนความหนา 1.8 มม. ที่ตำแหน่งต่างๆ โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก พบว่าเวลาที่ใช้ในการกัดผิวขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้นของอิออนเหล็ก และอุณหภูมิที่ใช้ โดยอุณหภูมิจะส่งผลมากที่สุด ส่วนความเข้มข้นของอิออนเหล็กส่งผลน้อยมากต่อเวลาที่ใช้ในการกัดผิว



ภาพที่ 2.5 ผลของความเข้มข้นกรด และอุณหภูมิต่อเวลาที่ใช้ในการกัดผิว

2.2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกกับปริมาณเหล็ก

จากภาพที่ 2.6 จะเห็นว่าถึงกรดจะสามารถรับปริมาณเหล็กสูงๆได้ที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกต่ำเท่านั้น ถ้าปริมาณของเหล็กสูงกว่าค่าที่จะรับได้ปฏิกิริยาในการกัดผิวจะหยุดทันที รวมทั้งปริมาณเหล็กในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่พอเหมาะจะช่วยเร่งปฏิกิริยาการกัดผิวด้วย ดังนั้นการกัดผิวด้วยไฮโดรคลอริกจะต้องรักษาความเข้มข้นกรด และปริมาณเหล็กในแต่ละถังให้มีค่าคงที่ โดยปกติกระบวนการกัดผิวของแต่ละโรงงานจะมีการตรวจสอบคุณภาพของสารละลายกรด ซึ่งจะควบคุมทั้งความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และความเข้มข้นของเหล็กในสารละลายให้ได้ค่าตามที่ต้องการ ความเข้มข้นเหล็กที่ควบคุมในถังกรดของโรงงาน (ดูภาคผนวก) จะต่ำกว่าความเข้มข้นเหล็กที่จะทำให้สเกลหลุดออกได้เร็วที่สุด ดังนั้นในงานศึกษาวิจัยครั้งนี้จึงไม่ได้ศึกษาผลของปริมาณเหล็กต่อการหลุดออกของสเกล



ภาพที่ 2.6 อิทธิพลของปริมาณเหล็กในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

2.3 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกัดผิว

อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงของระบบในหนึ่งหน่วยเวลา ซึ่งอาจเกิดได้ทั้งในกรณีที่เพิ่มขึ้นหรือหายไปของสารในระบบ ปริมาณที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลง เช่น ความเข้มข้น ความดัน น้ำหนัก การนำไฟฟ้า และความเป็นกรด-เบส

จากปฏิกิริยาเคมีเราสามารถเขียนเป็นสมการอัตรา (rate equation) ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของสารในระบบที่เกี่ยวข้อง โดยทั่วไปนิยมแสดงในรูปของความเข้มข้น สมการอัตราที่สามารถนำไปทำนายค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้ ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่รวมถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายสำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ เป็นแบบ heterogeneous reaction (สารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยามีมากกว่า 1 สถานะ) จะมีขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ

- (1) การแพร่ของสารที่จะทำปฏิกิริยามาที่ผิวซึ่งสัมผัสกับสารละลาย
- (2) เกิดปฏิกิริยาเคมีที่บริเวณผิว
- (3) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกไปจากผิว ซึ่งในกรณีนี้จะเกิดการพาของสาร (convection) เนื่องจากสารละลายร่วมด้วย

จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าสิ่งสำคัญที่กำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาในสารละลายนั้น คือ ปฏิกิริยาเคมีที่ผิว และการแพร่ของสาร ปัจจัยที่มีผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้าจะถือว่าเป็นขั้นกำหนดอัตรา (Rate-determining step หรือ Rate-controlling step) ในกรณีที่ปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้น

กำหนดอัตราจะเรียกว่าปฏิกิริยาแบบ chemical control ส่วนกรณีที่การแพร่เป็นขั้นกำหนดอัตรา จะเรียกว่าปฏิกิริยาแบบ diffusion control ปฏิกิริยาทั้งสองแบบจะได้สมการอัตราที่แตกต่างกัน ตัวอย่างปฏิกิริยาแบบ heterogenous⁽⁹⁾ เช่น



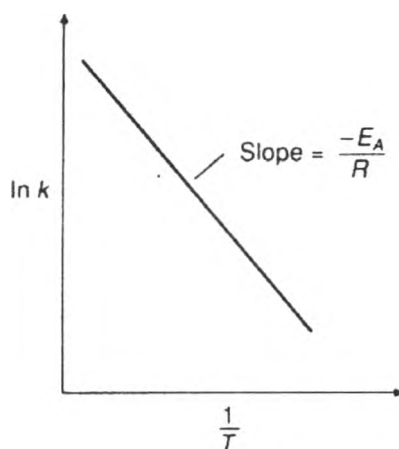
สำหรับปฏิกิริยาแบบ chemical control

$$\text{อัตราของปฏิกิริยาที่ผิว} \quad r_A = kC_A^n \quad (2.10)$$

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad (2.11)$$

จากสมการ (2.9) สาร A ทำปฏิกิริยากับสาร B ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสาร C อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสาร A (C_A) เนื่องจากสาร B เป็นของแข็งซึ่งมีความเข้มข้นคงที่ตลอด และอันดับปฏิกิริยา n (สมการ 2.10) ซึ่งจะหาได้จากการทดลอง และเราจะวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการลดลงของความเข้มข้นของสาร A ในหนึ่งหน่วยเวลา (สมการ 2.11) สำหรับสมการ (2.10) นี้เรียกกันว่า กฎอัตรา (Rate law) ซึ่งเป็นสมการที่นำไปใช้หาค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้

2.3.1 ค่าคงที่ของปฏิกิริยา และกฎอัตราของการกีดผิว

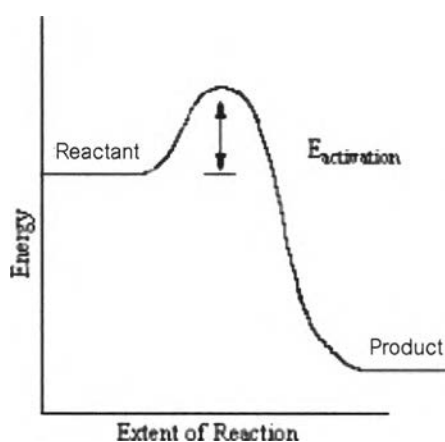


ภาพที่ 2.7 การพล็อตกราฟแบบอาร์เรเนียส⁽¹⁴⁾

ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k) สามารถเขียนได้ในรูปสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius' equation)

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.12)$$

จากสมการจะเห็นว่าค่า k มีความสัมพันธ์กับพลังงานกระตุ้น (activation energy, E_a) ในการเกิดปฏิกิริยา และส่วนกลับของอุณหภูมิแบบเอ็กซ์โพเนนเชียล การหาค่า A และ E_a ทำได้โดยการสร้างแผนภูมิมาระหว่างล็อกการิทึมของ k เทียบกับส่วนกลับของอุณหภูมิ พลังงานกระตุ้นเป็นพลังงานที่จำเป็นต้องให้แก่ระบบเพื่อให้ปฏิกิริยานั้นๆสามารถเกิดขึ้นได้ ส่วนค่าคงที่ A คือค่าคงที่ของอาร์เรเนียส หรือ preexponential factor หรือ collision factor ซึ่งเป็นตัวที่บอกถึงความเป็นไปได้ในการชนกันของอะตอมของสารตั้งต้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมี โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อการชนนั้นมีทิศทางที่เหมาะสมและมีพลังงานมากพอก็จะทำให้พันธะเดิมแตกออกและสร้างเป็นพันธะใหม่ขึ้นมา ดังนั้นถึงแม้ว่าอนุภาคจะชนกันในทิศทางที่ถูกต้องแต่พลังงานของอนุภาคมีไม่มากเพียงพอ ก็ไม่อาจที่จะเกิดปฏิกิริยาได้



ภาพที่ 2.8 พลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อสารตั้งต้น (reactant) ได้รับพลังงานเพิ่มเติมจากภายนอกจำนวนหนึ่งก่อน เพื่อให้สารตั้งต้นอยู่ในสภาพที่มีพลังงานมากพอ (อนุภาคชนกัน) จนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีได้ พลังงานจำนวนน้อยที่สุดที่ต้องเพิ่มเติมให้กับสารตั้งต้นจนเปลี่ยนไปอยู่ในสภาพที่สามารถทำปฏิกิริยาได้ คือ activation energy ($E_{\text{activation}}$ หรือ E_a) ดังภาพที่ 2.8

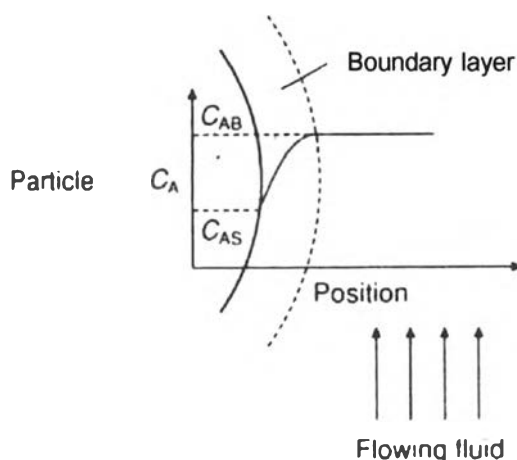
สำหรับปฏิกิริยาแบบ diffusion control

เมื่อพิจารณาของแข็งที่อยู่ในของเหลวที่มีสาร A เป็นส่วนประกอบ กำหนดให้มีความเข้มข้นของสาร A เป็น C_{AB} แรงต้านการไหลของของแข็งจะทำให้ความเร็วบริเวณใกล้กับผิวของของแข็งต่ำกว่าของไหลโดยรอบ จึงเกิดเป็นชั้นขอบเขต (boundary layer) ชั้นรอบๆ ของแข็งนั้น ภายนอกขอบเขตนี้ของเหลวจะมีความเร็วสูง การพาของสารจึงเป็นปัจจัยหลักที่ควบคุมการ

ถ่ายเทมวลสาร แต่บริเวณใกล้ผิวของอนุภาคของแข็งนั้น (ภายใน boundary layer) การแพร่จะเป็นปัจจัยที่ควบคุมการถ่ายเทมวลสารแทน บริเวณผิวของของแข็งจึงมีความเข้มข้นของสาร A ต่ำกว่าในของเหลว คือมีความเข้มข้นเท่ากับ C_{AS} ความแตกต่างของความเข้มข้นภายใน boundary layer จะทำให้เกิดการแพร่ของสาร A หรือเกิดฟลักซ์ของสาร A (J_A) นั้นเอง อธิบายได้ดังสมการ

$$J_A = h(C_{AB} - C_{AS}) \quad (2.13)$$

ค่า h คือสัมประสิทธิ์ในการถ่ายเทมวลสาร เป็นค่าที่รวมผลของการพาสารและการแพร่ไว้ด้วยกัน



ภาพที่ 2.9 แสดงชั้นขอบเขตและโพรไฟล์ของความเข้มข้น⁽¹⁴⁾

การตัดสินใจขั้นกำหนดอัตราของปฏิกิริยาในสารละลายจะต้องพิจารณาปฏิกิริยาทั้งสองแบบไปพร้อมๆกัน เพื่อความสะดวกจะกำหนดให้อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ A ในสมการ (2.10) เท่ากับ 1 และในช่วงขณะหนึ่งภายในสารละลายจะพบว่า

$$J_A = r_A \quad (2.14)$$

จากสมการ (2.10), (2.11) และ (2.12) จะได้ว่า

$$C_{AS} = \frac{h}{h+k} C_{AB} \quad (2.15)$$

$$r_A = \frac{kh}{h+k} C_{AB} \quad (2.16)$$

$$r_A = \frac{C_{AB}}{1/k + 1/h} \quad (2.17)$$

พิจารณาสมการ (2.15) กรณีที่ $k \gg h$ จะได้ว่า

$$C_{AS} \approx 0 \quad (2.18)$$

และ

$$r_A \approx hC_{AB} \quad (2.19)$$

ดังนั้นในกรณีนี้จะถือว่าการถ่ายเทมวลสารเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือ diffusion control
กรณีที่ $k \ll h$

$$C_{AS} \approx C_{AB} \quad (2.20)$$

$$r_A \approx kC_{AB} \quad (2.21)$$

กรณีนี้ปฏิกิริยาเคมีที่ผิวเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือ chemical control ซึ่งจะไม่เกิด boundary layer ชั้นบริเวณผิวของของแข็ง

สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ชิ้นงานมีขนาดเล็ก และเวลาที่ใช้ในการทดลองน้อย ดังนั้นจึงไม่สามารถศึกษาอย่างละเอียดได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบใด ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่จะศึกษาวิจัยนี้จึงจะรวมผลของปฏิกิริยา และการถ่ายเทมวลสารเข้าไว้ด้วยกัน จึงได้เป็นสมการอัตรา

$$r_A = k' \cdot C_{AB}^n \quad (2.22)$$

k' คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยา เป็นค่าที่รวมผลของ chemical และ diffusion control เข้าไว้ด้วยกัน ซึ่ง

$$k' = \frac{1}{1/k + 1/h} \quad (2.23)$$

การพิจารณาว่ากลไกแบบใดที่ควบคุมปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้อีกวิธีหนึ่งคือดูจากค่า activation energy ที่ได้จากการทดลอง⁽¹⁷⁾ ถ้า activation energy มีค่าน้อยกว่า 5 kcal/mol ปฏิกิริยานั้นจะเป็นแบบ diffusion control ถ้ามากกว่า 12 kcal/mol ปฏิกิริยานั้นเป็น chemical control กรณีที่ได้ activation energy อยู่ระหว่าง 5 – 12 kcal/mol แสดงว่าปฏิกิริยานั้นเป็นแบบ mixed control คือเป็นผลมาจากทั้ง diffusion และ chemical control

2.3.2 การหาอันดับของปฏิกิริยา

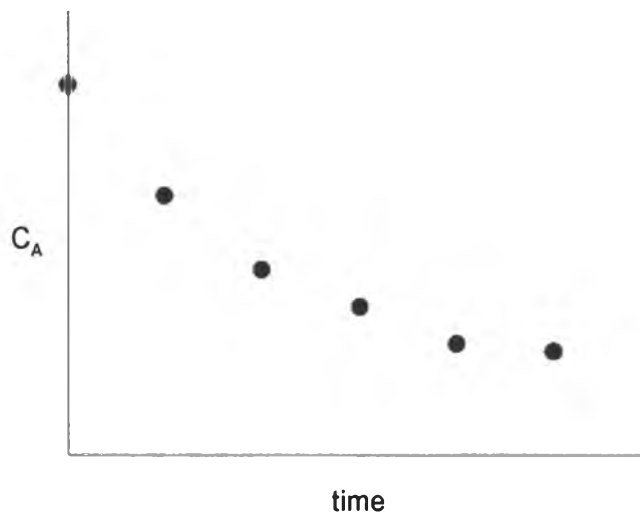
เมื่อต้องการหาอันดับของปฏิกิริยาจากผลการทดลองนั้นสามารถทำได้ 2 วิธี คือ การวิเคราะห์แบบอินทิกรัล (Integral analysis) มักใช้ในกรณีที่อันดับปฏิกิริยา (n) เป็นจำนวนเต็ม มีค่าตั้งแต่ 1 ขึ้นไป ส่วนอีกวิธีหนึ่งใช้สำหรับอันดับปฏิกิริยาทั้งที่เป็นจำนวนเต็ม และเป็นเศษส่วนคือ การวิเคราะห์แบบดิฟเฟอเรนเชียล (Differential analysis) วิธีหาอันดับปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบนี้จะขออธิบายโดยยกตัวอย่างสมการเคมีแบบง่ายคือ



ดังนั้นจากกฎอัตราจึงได้ว่า $r_A = kC_A^n$ (2.25)

(1) หาอันดับปฏิกิริยาโดยวิธี Integral analysis

- นำข้อมูลมาพล็อตแสดงผลความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสาร A กับเวลา



ภาพที่ 2.10 ตัวอย่างการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับเวลา

- สมมติค่าอันดับปฏิกิริยาในกฎอัตราที่กล่าวไว้ข้างต้น ทำให้ได้อัตราการเกิดปฏิกิริยา เช่น เมื่อให้ $n = 1$ จะได้ว่า

$$\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad (2.26)$$

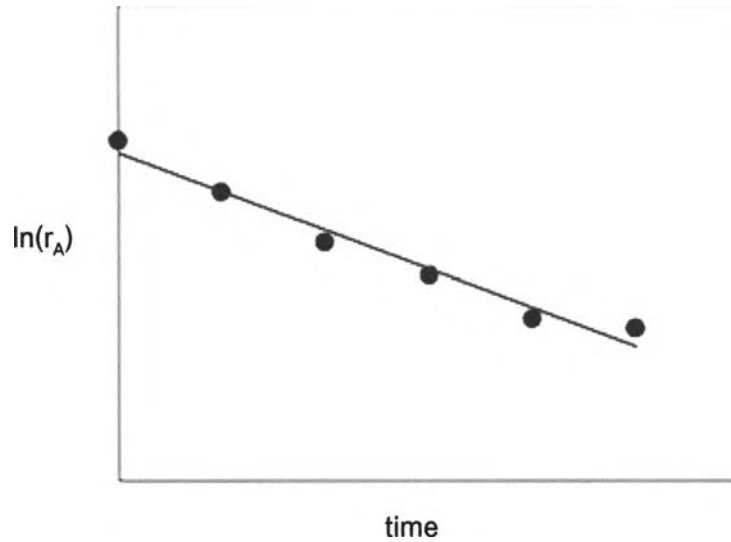
- อินทิเกรตสมการ (2.26)

$$\int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \cdot t = \ln\left(\frac{C_A}{C_{A,0}}\right) \quad (2.27)$$

$C_{A,0}$ คือความเข้มข้นตั้งต้นของสาร A

- พล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln r_A = \ln\left(\frac{C_A}{C_{A,0}}\right)$ กับเวลา (t)

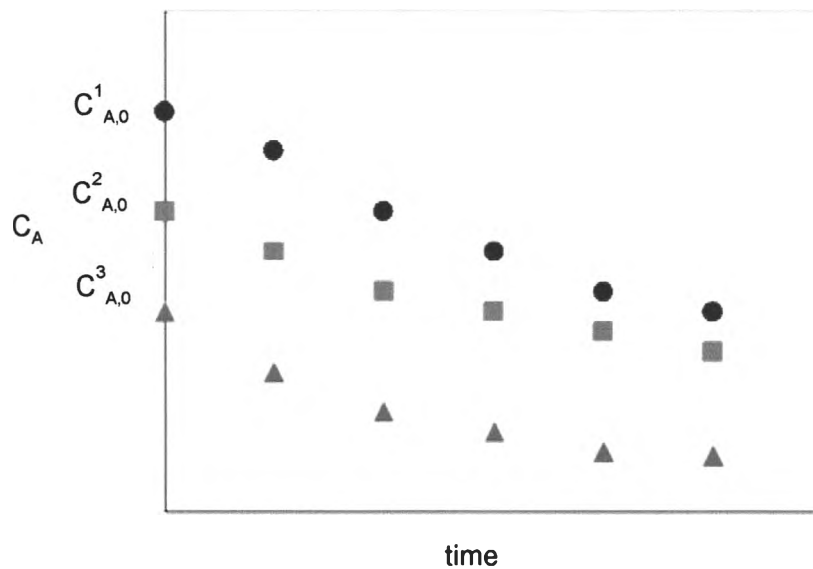
ถ้าสมมติค่า n ได้ถูกต้องความสัมพันธ์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นเส้นตรงซึ่งความชันจะเท่ากับค่าคงที่ของปฏิกิริยา ถ้าไม่ได้เส้นให้สมมติค่า n ค่าใหม่ใน (2.25) แล้วทำขั้นตอนต่างๆซ้ำอีกครั้งจนได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง



ภาพที่ 2.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างลอการิทึมของอัตราการเกิดปฏิกิริยากับเวลา

(2) หาอันดับปฏิกิริยาโดยวิธี Differential analysis

- ทำการทดลองโดยใช้ความเข้มข้นตั้งต้น, $C_{A,0}$ หลายๆ ความเข้มข้นแล้วดูการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นเทียบกับเวลา

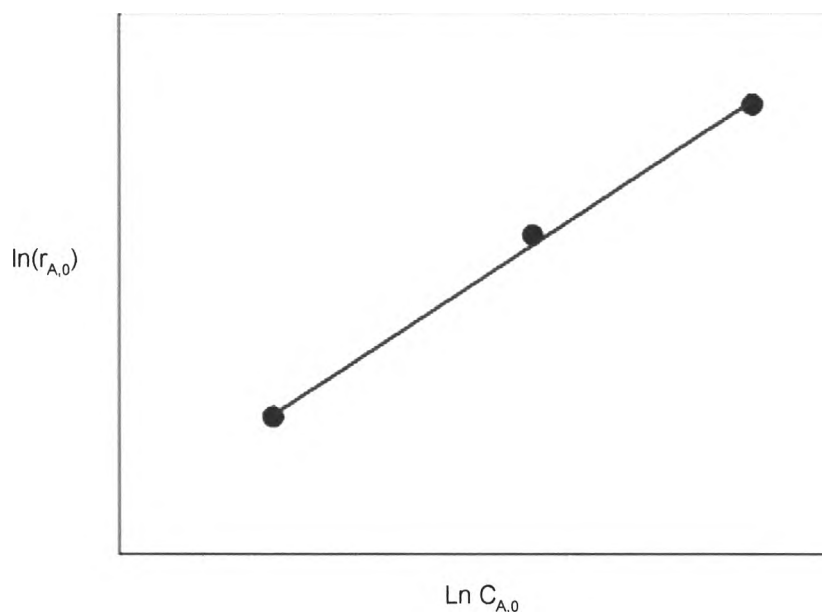


ภาพที่ 2.12 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร A เทียบกับเวลา

- หาความชันช่วงแรก (initial slope) ของข้อมูลสำหรับความเข้มข้นตั้งต้นต่างๆ

$$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_{C_{A,0}} = r_{A,0} \text{ (Close to } C_A = C_{A,0}) \quad (2.28)$$

- พล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(r_{A,0})$ กับ $\ln C_{A,0}$ ซึ่งได้เป็นเส้นตรง ความชันของเส้นตรงคืออันดับปฏิกิริยา (n)



ภาพที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างลอการิทึมของความเข้มข้นตั้งต้น กับอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ค่าตัวแปรที่กล่าวไว้ดังสมการข้างต้นมีความหมายดังนี้

- r_A - อัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับสาร A
- k - ค่าคงที่ของปฏิกิริยา
- k' - ค่าคงที่รวมของปฏิกิริยา
- h - สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสาร
- C_A - ความเข้มข้นของสาร A
- C_{AS} - ความเข้มข้นของสาร A ที่บริเวณผิวของแข็ง
- C_{AB} - ความเข้มข้นของสาร A ในของเหลว
- $C_{A,0}$ - ความเข้มข้นตั้งต้นของสาร A
- n - อันดับของปฏิกิริยา
- A - ค่าคงที่ (preexponential constant) หรือค่าคงที่ของอาร์เรเนียส
- E_a - พลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยา (จูลต่อโมล)
- R - 8.314 (จูลต่อเคลวิน · โมล)
- T - อุณหภูมิ (เคลวิน)
- a, b - แสดงปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry)