บทที่ 3

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

ข้อมูลพื้นฐานของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

คุณสมบัติทางฟิสิคส์

1. ความสามารถในการละลาย อลูมิเนียมซัลเฟตสามารถละลายในน้ำ สารละลายที่ได้จะแสดงสภาพความเป็นกรด อย่างไรก็ตาม ระบบของการละลายก็ยังไม่มีความแน่นอน อัตราการละลายจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเป็นสำคัญ ตารางที่ 5 แสดงถึงความสามารถในการละลายของอลูมิเนียมซัลเฟตในน้ำ จากตารางจะพบว่า ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้น อลูมิเนียมจะละลายน้ำได้มากขึ้น

ตารางที่ 5 ค่าการละลายอิ่มตัวของอลูมิเนียมซัลเฟตในน้ำ, %[1]

อุณหภูมิ, °ซ.	0	10	25	30	35	40
% อลูมิเนียมซัลเฟต	27.50	27.6	27.82	28.0	28.4	28.8
อุณหภูมิ, °ซ.	45	50	55	60	65	70
% อลูมิเนียมซัลเฟต	29.4	29.9	30.4	31.0	31.8	32.8
อุณหภูมิ, °ซ.	75	82.0	88.0	95.1	103.2	110.4
% อลูมิเนียมซัลเฟต	33.63	36.60	38.74	41.86	46.85	52.0

[1]เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของสารละลายอิ่มตัว ซึ่งเท่ากับจำนวนกรัมของ $Al_2(SO_4)_3$ ต่อ 100 กรัม ของสารละลายอิ่มตัว.

2. <u>การตกผลึก</u> อลูมิเนียมซัลเฟตในน้ำสามารถที่จะรวมตัวเกิดเป็นรูปผลึกขึ้นมาได้ การตกผลึกนี้เป็นผลจากการเกิด Hydrolysis, supersaturation nonequilibrium nucleation และ crystal growth ผลึกจะค่อย ๆ รวมตัวโตขึ้นอย่างช้า ๆ จำนวนน้ำผลึกจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความเข้มข้น และสารชนิดอื่นที่อยู่ในสารละลายนั้น สูตรโมเลกุลของสารส้มที่เขียนเป็น $Al_2(SO_4)_3 18H_2O$ นั้น แสดงถึงจำนวนน้ำผลึกที่มีได้สูงสุด

คุณสมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งได้แก่ สารละลายที่เป็นกรดของอลูมิเนียมซัลเฟตสามารถทำให้เกิด Supercooled 10° ซ หรือมากกว่า โดยที่ยังไม่เกิดผลึกขึ้นมา ต่อเมื่อมีการรบกวนระบบนี้ ผลึกจะเกิดขึ้นมาอย่างรวดเร็ว คุณสมบัติอันนี้สามารถใช้ในการแยกอลูมิเนียมซัลเฟตออกจากสารละลายได้ แต่อย่างไรก็ตาม ผลึกของอลูมิเนียมเป็นผลึกเล็ก ๆ ดังนั้น จึงยังไม่คุ้มต่อการแยกอลูมิเนียมซัลเฟตจากสารละลายด้วยวิธีนี้เพื่อใช้ในการอุตสาหกรรม

สารละลายอิ่มตัวของอลูมิเนียมซัลเฟต เมื่อค่อย ๆ ลดอุณหภูมิลง อลูมิเนียม-ซัลเฟตจะรวมตัวเป็นรูปผลึกอย่างช้า ๆ ผลึกที่เกิดขึ้นโดยปกติจะมีขนาดเล็ก เส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.01 นิ้ว

3. <u>อิทธิพลของความร้อนต่อผลึก</u> ในการเผาอย่างแรง ผลึกอลูมิเนียมซัลเฟตซึ่งประกอบด้วยน้ำมากกว่า 35% จะละลาย (Fuse) ในขณะที่ผลึกซึ่งประกอบด้วยน้ำน้อยกว่า 20% จะให้ปฏิกิริยาที่ช้ากว่า ส่วนผลึกที่เป็นรูป granular ซึ่งประกอบด้วยน้ำ 25 ถึง 35% จะเกิดการพองตัว (Puffing) ในการเผาอย่างรวดเร็ว ถ้าต้องการเผาเพื่อแยกน้ำออกจากผลึกของอลูมิเนียมซัลเฟต (ไม่ว่าจะเป็นผลึกที่น้ำก็ตาม) โดยไม่ให้เกิดละลาย หรือ พองตัว สามารถทำได้โดยการให้ความร้อนอย่างช้า ๆ พร้อมกับกวนหรือเขย่าอย่างสม่ำเสมอ ถ้าเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 700° ซ อลูมิเนียมซัลเฟตจะสลายตัวให้อลูมินา และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์[2]

---

[2]Kirk - Othmer, <u>Encyclopedia of Chemical Technology</u>, (2d. ed., Vol. 2), p. 60.

คุณสมบัติทางเคมี

1. คุณสมบัติทั่ว ๆ ไป คุณสมบัติทั่ว ๆ ไปของอลูมินา กรดซัลฟุริค และอลูมิเนียมซัลเฟตได้แสดงไว้ในตารางที่ 6 ส่วนในตารางที่ 7 ได้แสดงค่า Standard Heat of Formation, Standard Free Energy of Formation, Heat of Solution ของสารเคมีที่เกี่ยวข้องบางตัว

ตารางที่ 6 คุณสมบัติบางประการของ Al_2O_3, H_2SO_4 และ $Al_2(SO_4)_3$

คุณสมบัติ	Al_2O_3	H_2SO_4	$Al_2(SO_4)_3$
น้ำหนักโมเลกุล	101.94	98.08	342.12
ลักษณะที่มองเห็น	ผลึกสีขาว	ของเหลว หนืด, ไม่มีสี	ผลึกสีขาว
การละลายน้ำ	ไม่ละลาย	ละลายได้ดี, ไม่มีขีดจำกัด	ละลายได้ดี มีขีดจำกัด
การละลายในกรดและด่าง	น้อยมาก	-	ละลายได้ดี
ความถ่วงจำเพาะ	4.00	1.834(18°ซ)	2.71
จุดหลอมเหลว, °ซ	2045	10.49	-
จุดเดือด (1 บรรยากาศ), °ซ	3000	-	-
อุณหภูมิที่สลายตัว, °ซ	-	340	770
ความร้อนจำเพาะ	0.2(100°ซ)	-	-

ตารางที่ 7 แสดงข้อมูลบางประการทางด้านความร้อน, หน่วย Kcal/ g-mole

Formular	Std. Heat of Formation	Std.Heat of Free Energy	Heat of Solution
Al_2O_3	-399.09	-376.87	-
$Al_2(SO_4)_3$, crystal	-820.99	-739.53	+126
$Al_2(SO_4)_3$, aqueous	-893.9	-759.3	-
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	-1268.15	-1103.39	+56.2
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	-2120	-	+6.7
H_2SO_4	-193.69	-	18.08
H_2O (l)	-68.32	-	

2. Kinetics ปฏิกิริยาระหว่างอลูมินากับกรดซัลฟูริคเขียนเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้ $Al_2O_3(S) + 3H_2SO_4(aq) \xrightarrow{k} Al_2(SO_4)_3(aq) + 3H_2O$...(1)

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาชนิดไม่ย้อนกลับ (Irreversible Reaction) ถ้าปฏิกิริยานี้มี Order = 2 และกรดซัลฟูริคที่ใช้มีปริมาณสมมูลย์พอดีกับอลูมินาจะได้ Rate of reaction เท่ากับ kC_a^2 เมื่อ

k = rate constant, (liter) $(min)^{-1}$ $(mole)^{-1}$

C_a = concentration of alumina, (mole) $(litre)^{-1}$

Integrate สมการนี้จะได้ $\frac{Xa}{1-Xa} = kC_{ao}t$ นั่นคือกราฟที่เขียนระหว่าง $\frac{Xa}{1-Xa}$ กับ t จะได้เส้นตรง มีค่าความชันเท่ากับ kC_{ao} t

3. Heat of Reaction ปฏิกิริยาในสมการที่ (1) พบว่า เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นสามารถคำนวณได้จากค่า Heat of formation ในตารางที่ 7 ดังนี้

Heat of formation of Al_2O_3 = -399.09 kcal/g-mole

Heat of formation of $Al_2(SO_4)_3(aq)$ = -893.9 kcal/g-mole

Heat of formation of H_2SO_4 = -193.69 kcal/g-mole

Heat of formation of $H_2O(1)$ = -68.32 kcal/g-mole

Heat of reaction at 25 c = (-68.32) (3)+(-893.9)-

(-399.09)-(-193.69)(3)

= -118.7 kcal/g-mole

4. Heat of Solution of H_2SO_4 ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริคที่ใช้ 46.4% ซึ่งเทียบเท่ากับ 6.3 โมลของน้ำ/โมลของกรด พบว่าค่า Heat of Solution เท่ากับ 14.0 Kcal/g-mole[3]

---

[3] L.B.Anderson and L.A.Wenzel, Introduction to Chemical Engineering, (1961), p.244.

5. **Side Reaction** ในปฏิกิริยาระหว่างแร่หินสบู่กับกรดซัลฟุริค นอกจากอลูมินาจะทำปฏิกิริยากับกรดแล้ว เฟอริคออกไซด์ที่อยู่ในแร่ก็เกิดปฏิกิริยากับกรดซัลฟุริคด้วย ได้เฟอริกซัลเฟตซึ่งถือว่าเป็นสารมลทิน (Impurity) ในสารส้ม ปฏิกิริยาดังกล่าวเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad \ldots (2)$$

ในการผลิตสารส้มซึ่งต้องการคุณภาพที่ดี จำเป็นต้องเติมสารเคมีบางตัวเพื่อตกตะกอนเอาเฟอริกซัลเฟตออก ที่ใช้กันมากได้แก่แบบเรี่ยมซัลไฟด์ ซึ่งจะตกตะกอนในรูปของเฟอรัสซัลไฟด์