

การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วย Fe-EDTA



นาย พันสิน บุศยดิลกสกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

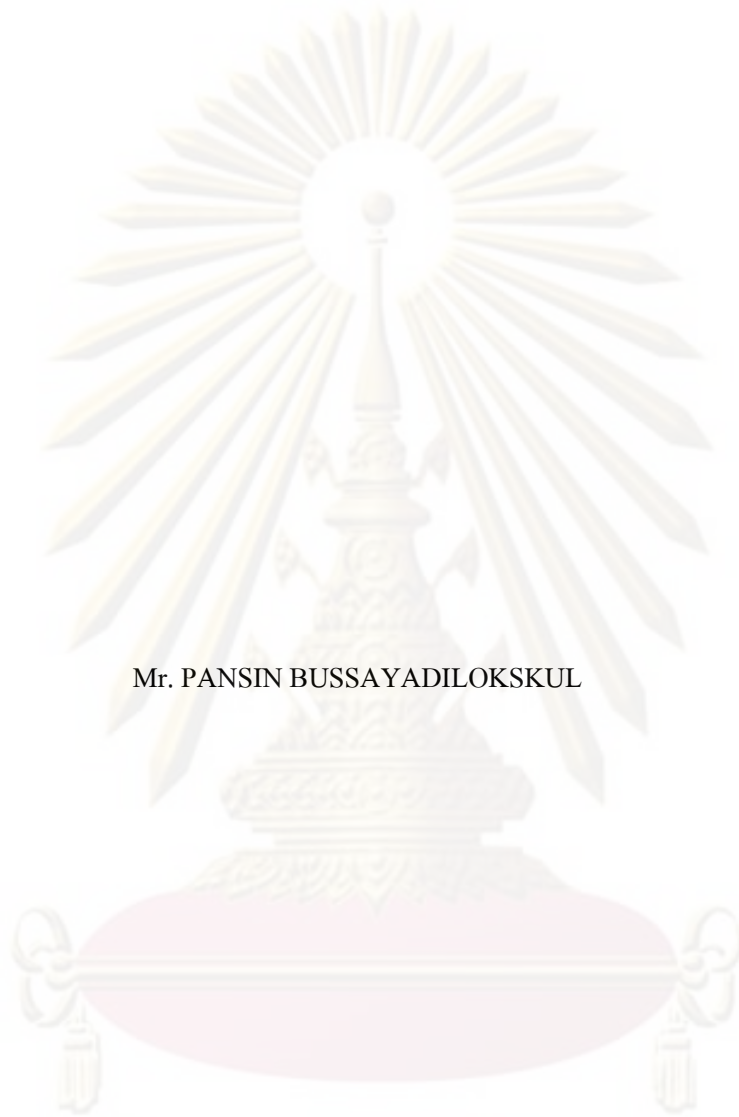
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REMOVAL HYDROGEN SULFIDE BY FE-EDTA



Mr. PANSIN BUSSAYADILOKSKUL

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วย Fe-EDTA

โดย

นาย พันสิน บุศยดิถกสกุล

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. อาทิวรรณ โชติพฤกษ์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(รองศาสตราจารย์ ดร. อาทิวรรณ โชติพฤกษ์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ ภาวนันต์)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรงค์ ปวราจารย์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. วิทย์ สุนทรนันท์)

ศูนย์วิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พັນสิน บุศยคลิลกสกุล : การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วย Fe-EDTA (REMOVAL HYDROGEN SULFIDE BY FE-EDTA) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ ดร. อาทิวรรณ โชติพฤษณ์, 71 หน้า.

ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยวิธีการรีดอกซ์ในเฟสของเหลว (Liquid redox) จะลดปริมาณการเกิดของเสีย ลดการใช้สารเคมี รวมทั้งยังทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ขึ้นซึ่งคือกำมะถัน โดยสารรีดอกซ์ที่เรานำมาศึกษาในงานวิจัยนี้คือ Fe-EDTA เนื่องจากหาได้ง่าย เสื่อมสลายได้น้อยและมีราคาถูก

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อประยุกต์การนำ Fe-EDTA ไปใช้ในอุตสาหกรรม โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 4 ส่วนคือ 1) เปรียบเทียบการดูดซึมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กับปฏิกิริยารีดักชันของ Fe-EDTA เพื่อให้ทราบถึงปฏิกิริยาที่ควบคุมกระบวนการโดยรวม 2) ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของ Fe-EDTA กับไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน 3) ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe-EDTA กับออกซิเจน และ 4) ทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่และอัตราการเสื่อมสลายของ Fe-EDTA โดยศึกษาที่สภาวะอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดย pH ที่ใช้สำหรับการทดลองในที่นี้ คือ pH 9 ซึ่งจากการทดลองเบื้องต้นพบว่า เป็น pH ที่เหมาะสมที่สุด

จากผลของงานวิจัยนี้ สรุปได้ว่าขั้นตอนการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ปฏิกิริยารีดักชันเป็นขั้นตอนในการกำหนดหรือควบคุมปฏิกิริยาโดยรวม และจลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันเป็นแบบปฏิกิริยาลำดับที่สอง โดยขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA และไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS⁻) และเมื่อออกซิเจนมากเกินไปจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นแบบปฏิกิริยาลำดับที่สอง โดยขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Fe(II)EDTA

นอกจากนี้ ยังพบอีกว่า Fe-EDTA ที่นำกลับมาใช้ใหม่นั้น มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันใกล้เคียงเดิม โดยพบว่ามีอัตราการเสื่อมสลายของ Fe-EDTA ประมาณ 3% ต่อรอบการทดลอง

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต พันสิน บุศยคลิลกสกุล
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก *Arum Prady-*
ปีการศึกษา.....2552.....

5070661721: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORDS: HYDROGEN SULFIDE / FE-EDTA / LIQUID REDOX

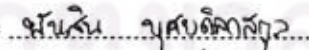
PANSIN BUSSAYADILOKSKUL: REMOVAL HYDROGEN SULFIDE BY FE-EDTA. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. ARTIWAN SHOTIPRUK, Ph.D., 71 pp.

In the petroleum industry, removal of hydrogen sulfide by liquid redox method has advantages such as waste reduction and minimal chemical addition. In addition, the process produces sulphur as a byproducts. Fe-EDTA is redox agent used in this research because of its availability, low degradation and low cost.

This research aims to apply Fe-EDTA for liquid redox process to remove hydrogen sulfide from industrial stream. The study was divided into 4 parts: 1) to compare between the absorption of hydrogen sulfide and reduction of Fe-EDTA to understand which of these reactions controls the process 2) to study the kinetics of reduction of Fe-EDTA with hydrogen sulphide ions and 3) to study the kinetics of oxidation of Fe-EDTA with oxygen and 4) to study the reusability and degradation rate of Fe-EDTA at the operating condition at 25 degrees C and 1 atmosphere.

First, the optimal pH for the experiment was was to be at pH 9. Based on experiments carried out at this pH condition, it can be concluded that reduction of Fe-EDTA is the limiting step of the overall reaction of hydrogen sulfide removal. Furthermore, the kinetics of reduction is was to be a second order reaction based on the concentration of Fe(III)EDTA and hydrogen sulfide ions (HS) and the oxidation reaction in excess oxygen was found be a second order reaction, and was dependent on only the concentration of Fe(II)EDTA. In addition, Fe-EDTA could potentially be recovered and reused with comparable reactivity for reduction and oxidation in each cycle. The degradation of Fe-EDTA was found to be about 3% per cycle.

Department : Chemical Engineering

Student's Signature 

Field of Study : Chemical Engineering

Advisor's Signature 

Academic Year : 2009

กิตติกรรมประกาศ

ผู้ทำวิจัยขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร . อาทิวรรณ โชติพฤกษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์และอาจารย์ ดร . วิทย์ สุนทรนันท์ กรรมการ (ภายนอก) ที่ได้ให้คำปรึกษาแนวทางการทำวิจัยและข้อคิดเห็นในการแก้ปัญหา ตลอดจนช่วยแก้ไขและปรับปรุงวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปได้อย่างดี

ขอขอบพระคุณ ดร . สุขสันต์ อมรรักษา และ บริษัท ระยอง โอติฟิน จำกัด ที่กรุณาเอื้อเพื่อเงินทุนที่ใช้ในการทดลอง รวมถึงข้อมูลที่เป็นประโยชน์จากทางโรงงาน จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ประธานกรรมการ ในการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร . ประเสริฐ ภาสันต์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร . วรงค์ ปวรจารย์ กรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการวิจัยสิ่งแวดล้อมและความปลอดภัย ศูนย์เครื่องมือวิเคราะห์ที่เอื้อ เพื่อเครื่องมือในการวิเคราะห์ข้อมูล

ขอบคุณ พี่ ๆ เพื่อน ๆ น้อง ๆ ห้องปฏิบัติการวิจัยสิ่งแวดล้อมและความปลอดภัยที่ให้คำแนะนำงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ ผู้ทำวิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และขอบคุณทุกคนในครอบครัวที่คอยเป็นกำลังใจตลอดมาจนกระทั่งงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

| | หน้า |
|-------------------------|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | จ |
| กิตติกรรมประกาศ..... | ฉ |
| สารบัญ..... | ช |
| สารบัญตาราง..... | ญ |
| สารบัญรูป..... | ฎ |

บทที่

| | |
|---|----|
| 1. บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... | 3 |
| 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย..... | 3 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 4 |
| 2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 5 |
| 2.1 การรีดอกซ์ในเฟสของเหลว..... | 5 |
| 2.1.1 ขั้นตอนการรีดักชัน..... | 7 |
| 2.1.2 ขั้นตอนการออกซิเดชัน..... | 9 |
| 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา..... | 10 |
| 2.2.1 ปฏิกิริยารีดักชัน..... | 11 |
| 2.2.2 การเกิดซัลเฟอร์..... | 11 |
| 2.2.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน..... | 11 |
| 2.2.4 การเสื่อมสลายของรีดอกซ์..... | 12 |
| 2.3 ผลของความเป็นกรด-ด่างต่อปฏิกิริยาต่างๆ..... | 13 |
| 2.4 ทฤษฎีเบื้องต้นเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี..... | 13 |

| บทที่ | หน้า |
|---|------|
| 3. วิธีดำเนินงานวิจัย..... | 23 |
| 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย..... | 23 |
| 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย..... | 23 |
| 3.3 การเตรียมสารเคมี..... | 25 |
| 3.4 วิธีการทดลอง..... | 25 |
| 3.4.1 การดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในสารละลาย Fe-EDTA..... | 25 |
| 3.4.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของ Fe-EDTA..... | 26 |
| 3.4.3 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe-EDTA..... | 26 |
| 3.4.4 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ และอัตราการเสื่อมสลาย ของFe-EDTA..... | 26 |
| 3.5 วิธีวิเคราะห์ผลการทดลอง..... | 26 |
| 3.5.1 ความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III)-EDTA ด้วย UV-Spectrometer.. | 26 |
| 3.5.2 ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วย Detector tube..... | 27 |
| 4. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง..... | 28 |
| 4.1 ค่า pH ที่เหมาะสมในงานวิจัย..... | 28 |
| 4.2 เปรียบเทียบอัตราการดูดซึมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กับปฏิกิริยารีดักชันใน Fe-EDTA..... | 31 |
| 4.3 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของ Fe(III)-EDTA กับ HS ⁻ | 33 |
| 4.4 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน..... | 36 |
| 4.5 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่และอัตราการเสื่อมสลายของFe-EDTA | 38 |
| 5. ประยุกต์การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วย Fe-EDTA ในอุตสาหกรรม..... | 40 |
| 5.1 ขั้นตอนปฏิกิริยารีดักชัน..... | 41 |
| 5.2 ขั้นตอนปฏิกิริยาออกซิเดชัน..... | 44 |
| 6. สรุปผลและข้อเสนอแนะของงานวิจัย..... | 46 |
| 6.1 สรุปผลของงานวิจัย..... | 46 |
| 6.2 ข้อเสนอแนะของงานวิจัย..... | 47 |
| รายการอ้างอิง..... | 48 |

| บทที่ | หน้า |
|---------------------------------|------|
| ภาคผนวก..... | 50 |
| ภาคผนวก ก..... | 51 |
| ภาคผนวก ข..... | 52 |
| ภาคผนวก ค..... | 57 |
| ภาคผนวก ง..... | 61 |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... | 71 |



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | | หน้า |
|----------|--|------|
| 4.1 | แสดงค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ต่างๆโดยความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.5%..... | 33 |
| 4.2 | แสดงอัตราการสะสมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และอัตราการเกิดของ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อัตราการไหล 0.3 ลิตรต่อนาที ความเข้มข้นของก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.5 %..... | 33 |
| 4.3 | ค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละรอบการทดลอง..... | 38 |
| 5.1 | แสดงพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวต่อปริมาตรทั้งหมด (Area/Volume) โดยความเข้มข้นของก๊าซขาเข้า 0.5% ที่อัตราการไหลของก๊าซต่างๆ..... | 42 |
| 5.2 | แสดงอัตราการสะสมของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในระบบเมื่อก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ความเข้มข้น 0.5% อัตราการไหล 0.5 ลิตรต่อนาที..... | 43 |

สารบัญรูป

| รูปที่ | | หน้า |
|--------|---|------|
| 1.1 | แสดงการเสื่อมสลายของสาร Fe-EDTA..... | 2 |
| 2.1 | กระบวนการรีดอกซ์ในเฟสของเหลว..... | 5 |
| 2.2 | ตัวอย่างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน(Fe-EDTA) | 6 |
| 2.3 | ตัวอย่างสาร chelating agent (EDTA,CDTA และ NTA)..... | 6 |
| 2.4 | สัดส่วนของ H ₂ S,HS ⁻ และ S ²⁻ ในน้ำขึ้นอยู่กับค่า pH..... | 8 |
| 2.5 | แสดงการเสื่อมสลายของสาร EDTA..... | 10 |
| 3.1 | ภาพถึงปฏิกิริยาแบบกะ..... | 24 |
| 3.2 | ภาพถึงปฏิกิริยาแบบกึ่งต่อเนื่อง..... | 24 |
| 4.1 | ผลของ pH ต่อการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนในน้ำ..... | 29 |
| 4.2 | ผลของ pH ต่อการต่อความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA..... | 30 |
| 4.3 | ผลของ pH ต่อปฏิกิริยารีดักชัน..... | 31 |
| 4.4 | แสดงความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA ที่เวลาต่างๆ ในถึงปฏิกิริยาแบบกึ่งต่อเนื่อง โดยที่อัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็น 0.3 และ 0.5 ลิตรต่อนาที... | 32 |
| 4.5 | ความสัมพันธ์ ln [Fe(III)EDTA] กับเวลาในปฏิกิริยารีดักชันของ Fe-EDTA กับไฮโดรเจนซัลไฟด์อ่อนเมื่อไฮโดรเจนซัลไฟด์อ่อนมากเกินไป..... | 34 |
| 4.6 | ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น Fe(III)-EDTA กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ pH 9.0..... | 35 |
| 4.7 | ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{d\ln[\text{Fe(III)EDTA}]}{dt}\right)$ กับ ln [HS ⁻] ที่ pH 9.0... | 36 |
| 4.8 | ความสัมพันธ์ระหว่าง 1/[Fe(II)EDTA] กับเวลาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe-EDTA กับออกซิเจนเมื่อออกซิเจนมากเกินไป..... | 37 |
| 4.9 | ความเข้มข้นของ Fe-EDTA ในแต่ละรอบการทดลอง..... | 39 |
| 5.1 | กระบวนการรีดอกซ์ในเฟสของเหลว..... | 40 |
| 5.2 | อัตราการเสื่อมสลาย Fe-EDTA เมื่อออกซิเจนมากเกินไป..... | 45 |

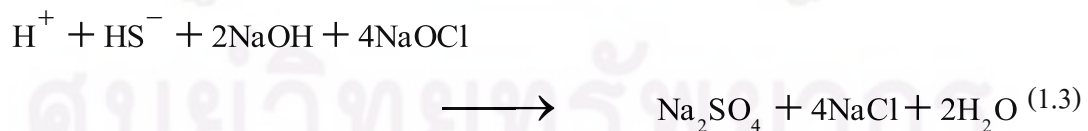
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

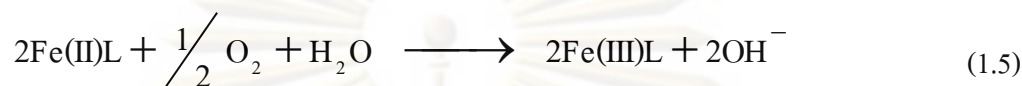
โดยทั่วไป วัตถุประสงค์ของโรงงานอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี มักมีกำมะถันเป็นส่วนประกอบแต่จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบและแหล่งที่มาเมื่อนำวัตถุดิบดังกล่าวมาผ่านกระบวนการต่างๆ ก่อให้เกิดสารประกอบกำมะถันขึ้น ในสายผลิตภัณฑ์ ทั้งชั้นกลางและชั้นปลาย ซึ่งสารประกอบกำมะถันที่เกิดขึ้นอาจมีได้หลายรูปแบบ สำหรับสายการผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ เรามักพบสารประกอบของกำมะถันในรูปก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ก๊าซ H_2S นี้เป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีความรุนแรงมาก จะทำให้อุปกรณ์เกิดการผุกร่อนได้เร็วขึ้น จึงจำเป็นต้องกำจัดก๊าซ H_2S ออกจากระบบ

ในการกำจัดก๊าซ H_2S โดยทั่วไป จะทำการป้อนก๊าซผ่านสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) และสารโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ($NaOCl$) โดยที่ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะถูกดูดซึมและแตกตัวให้อยู่ในสถานะของเหลวตามสมการที่ (1.1) – (1.2) แล้วจึงเข้าไปทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮโปคลอไรต์ เกิดเป็นตะกอนโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) ขึ้น ซึ่งเป็นของเสียที่ต้องนำไปกำจัด ดังสมการที่ (1.3) โดยโซเดียมไฮดรอกไซด์จะช่วยให้การดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดได้ดีขึ้น ดังนั้นระบบนี้ มีข้อเสียคือจะต้องสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสียที่เกิดขึ้น และการเติมสารโซเดียมไฮโปคลอไรต์ จำนวนมากอีกด้วย

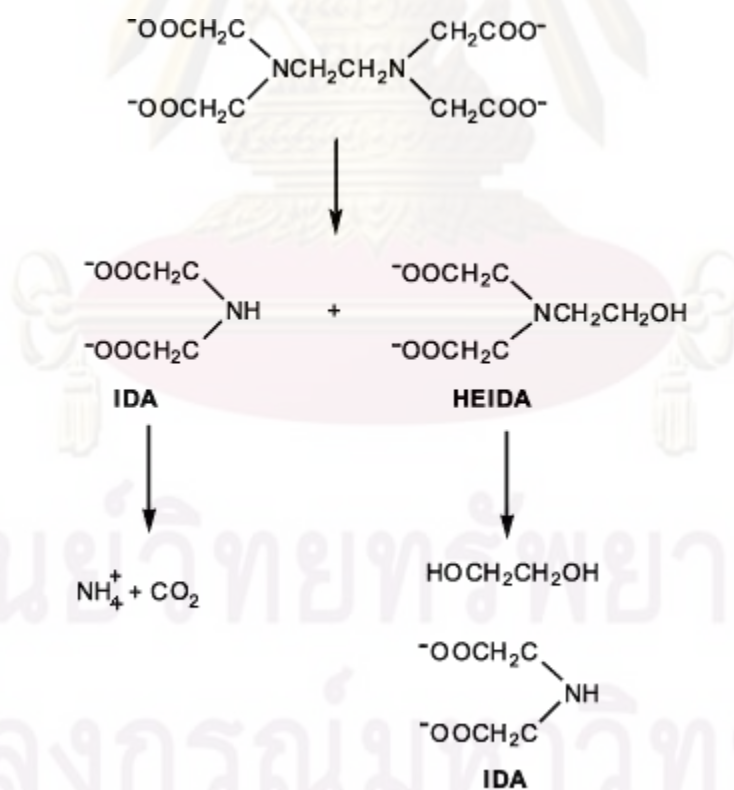


วิธีการรีดอกซ์ในเฟสของเหลว (Liquid Redox) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมนำมาใช้ในการกำจัดก๊าซ H_2S วิธีการนี้เป็นการนำสารรีดอกซ์ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ (metal ligand chelator) เช่น Fe-NTA, Fe-EDTA, Fe-CDTA เป็นต้น เข้ามาทำปฏิกิริยารีดักชันกับก๊าซ H_2S ที่ละลายอยู่ในสถานะของเหลว ในปฏิกิริยานี้ไอออนของโลหะจะถูกรีดิวซ์ (จาก เหล็กประจุ 3+ เป็นประจุ 2+) และ H_2S จะถูก

ออกซิไดซ์เป็นซัลเฟอร์ ดังสมการที่ (1.4) (โดยที่เราสามารถแยกซัลเฟอร์ออกได้โดยการกรอง) วิธีนี้จะทำให้ลดการเกิดของเสียขึ้นในระบบ อีกทั้งสารรีดอกซ์ที่ถูกรีดิวซ์แล้วนั้นสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจน ดังสมการที่ (1.5)



แม้ว่าสารรีดอกซ์จะสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ในกระบวนการออกซิเดชัน แต่ในขณะเดียวกัน สารรีดอกซ์จะเกิดเสื่อมสลายขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันได้เช่นกัน โดยการเสื่อมสลายจะเกิดขึ้นในส่วนของตัวลิแกนด์ของสารรีดอกซ์ ตัวอย่างการเสื่อมสลายของสารรีดอกซ์ Fe-EDTA ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงการเสื่อมสลายของสาร Fe-EDTA

ในงานวิจัยที่ผ่านมา ได้มีการศึกษาเพื่อเสนอกลไกในการเกิดปฏิกิริยาอย่างมากมาย เช่น Steudel (1996) ได้เสนอกลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน รวมทั้งการเกิดกำมะถันด้วย Brown and Mazzarella (1987) ได้เสนอกลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและยังได้ศึกษาถึงกลไกของการเสื่อมสลายอีกด้วย และนอกจากนี้ Piche and Larachi (2006) ได้พบว่า pH มีผลต่อการแตกตัวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ อีกทั้งยังมีผลต่อการเกิดเกลือของสารรีดอกซ์ที่ทำให้สารรีดอกซ์มีปฏิกิริยาลดลง รวมทั้งยังมีผลต่อการเกิดกำมะถันอีกด้วย แม้ว่าในงานวิจัยในอดีตจำนวนมากที่ศึกษาถึงขั้นตอนต่างๆ ในกระบวนการของการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยวิธีการรีดอกซ์ในเฟสของเหลว แต่ก็ยังไม่มียานวิจัยใดที่การศึกษาถึงประสิทธิภาพโดยรวมตลอดทั้งกระบวนการของการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ เพื่อการประยุกต์ใช้กระบวนการนี้ในระดับอุตสาหกรรม ดังนั้นในงานวิจัยนี้เราจึงศึกษาถึงประสิทธิภาพโดยรวมในการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ จะขึ้นอยู่กับขั้นตอนการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์และขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และนอกจากนี้ งานวิจัยนี้ยังศึกษาถึงประสิทธิภาพของสารในการนำกลับมาใช้ใหม่ และการเสื่อมสลายของสารรีดอกซ์เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้งานในระดับอุตสาหกรรมอย่างมีประสิทธิภาพในเชิงเศรษฐศาสตร์ โดยในที่นี้สารรีดอกซ์ที่ใช้ในที่นี้คือ Fe-EDTA เนื่องจากเป็นสารที่สามารถหาได้ง่าย และมีราคาถูก

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เปรียบเทียบการดูดซับของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กับปฏิกิริยารีดักชันของ Fe-EDTA
- 1.2.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของ Fe-EDTA กับไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน
- 1.2.3 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe-EDTA กับออกซิเจน
- 1.2.4 ความสามารถในการนำกลับมาให้ใหม่และอัตราการเสื่อมสลายของ Fe-EDTA
- 1.2.5 วิเคราะห์และออกแบบการนำ Fe-EDTA ไปใช้ในอุตสาหกรรม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาปฏิกิริยาในสภาวะความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง (25 องศาเซลเซียส) โดยใช้อัตราการไหลของออกซิเจน 0.5 ลิตรต่อนาที และความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ไม่เกิน 1%
- 1.3.2 ศึกษาปฏิกิริยาในช่วง pH 5.5 – 12 เพื่อหา pH ที่เหมาะสมในงานวิจัย
- 1.3.3 ทดลองการปฏิกิริยารีดอกซ์ในสารละลาย Fe-EDTA ในช่วงความเข้มข้น 1×10^{-4} M ถึง 5×10^{-4} M เพื่อศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา
- 1.3.4 ศึกษาผลของอัตราการไหลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.3 ถึง 0.5 ลิตรต่อนาที

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้แนวทางเบื้องต้นในการประยุกต์การใช้ Fe-EDTA ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในอุตสาหกรรม

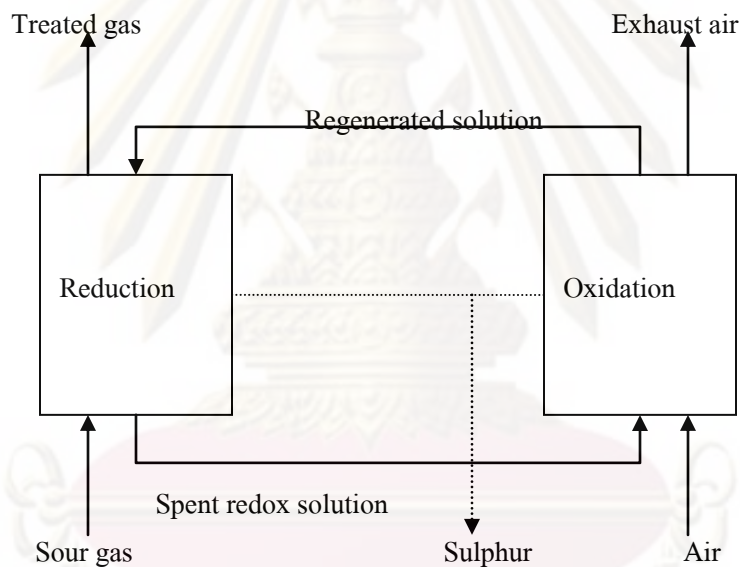


ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การรีดอกซ์ในเฟสของเหลว (Liquid Redox)

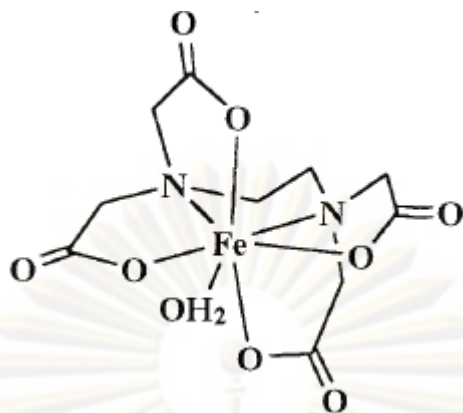
การรีดอกซ์ในเฟสของเหลว สามารถแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนการรีดักชัน และ ขั้นตอนการออกซิเดชัน ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะเกิดขึ้นในขั้นตอนการรีดักชัน ฟังก์ชันจะเกิดขึ้นในขั้นตอนนี้ และจะถูกกำจัดออกไปก่อนที่จะสารรีดอกซ์ที่เหลือจากปฏิกิริยาก่อนที่จะผ่านเข้าสู่ขั้นตอนการออกซิเดชัน เพื่อนำสารรีดอกซ์ (ในรูปรีดิวซ์) กลับมาใช้ใหม่ โดยการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน (หรืออากาศ) ดังกระบวนการที่แสดงในรูปที่ 2.1



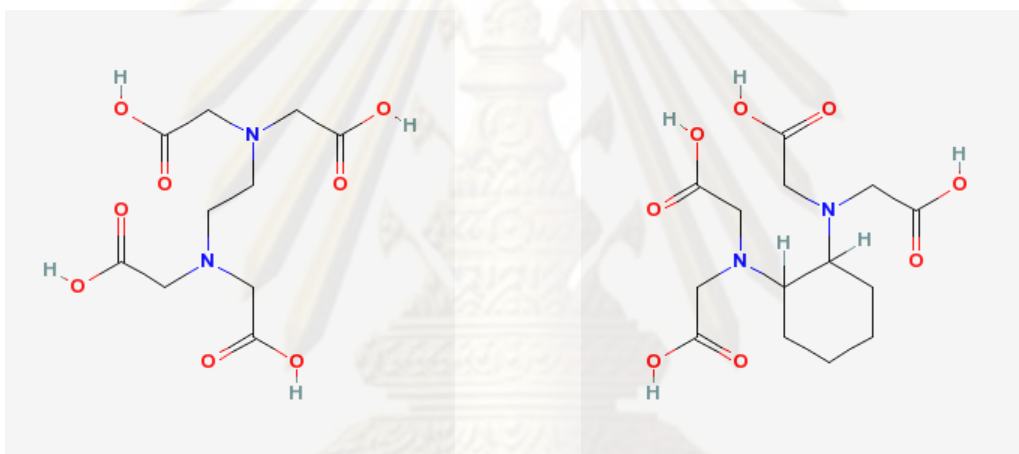
รูปที่ 2.1 กระบวนการรีดอกซ์ในเฟสของเหลว

สารตั้งต้นที่นำมาใช้ในกระบวนการนี้ เรียกว่า สารรีดอกซ์ ซึ่งสารรีดอกซ์นี้เป็นสารที่เกิดจากสาร chelating agent ทำปฏิกิริยากับโลหะ โดยที่โลหะจะเข้าไปทำปฏิกิริยาบริเวณหมู่ไฮดรอกซิลและไนโตรเจนของสาร chelating agent เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนขึ้น ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะมีพันธะระหว่างโลหะกับ chelating agent เป็นแบบโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ ดังรูปที่ 2.2

สาร chelating agent ที่นิยมใช้ในกระบวนการนี้คือ EDTA, NTA, CDTA เป็นต้น โดยโครงสร้างโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.3

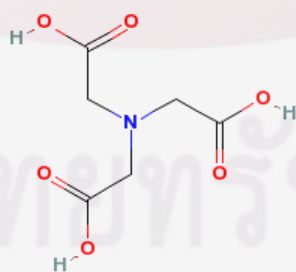


รูปที่ 2.2 ตัวอย่างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Fe-EDTA)



(a) EDTA

(b) CDTA



(c) NTA

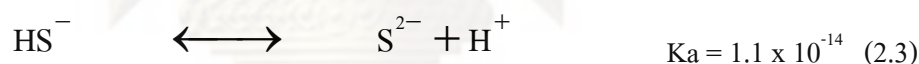
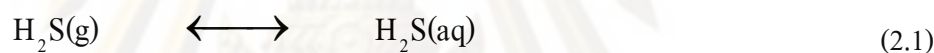
รูปที่ 2.3 ตัวอย่างสาร chelating agent (EDTA, CDTA และ NTA)

2.1.1 ขั้นตอนการรีดักชัน

เป็นขั้นตอนการเปลี่ยนก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ให้เป็นซัลเฟอร์ โดยแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนคือการดูดซึมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ให้อยู่ในสถานะของเหลว และทำปฏิกิริยากับสารรีดอกซ์ ขั้นตอนการรีดักชันนี้ จะเป็นขั้นตอนที่บอกถึงประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ไม่ควรต่ำกว่า 99.5 %

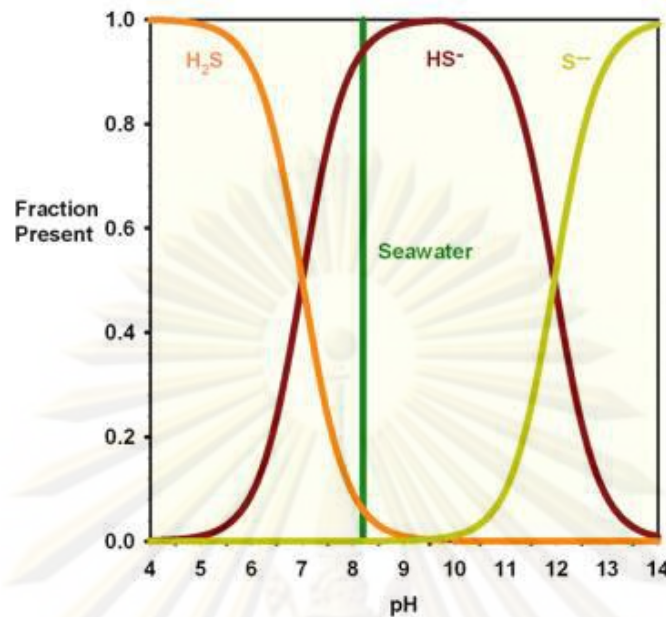
2.1.1.1 การดูดซึมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

การดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ เป็นขั้นตอนที่จะบ่งชี้ถึงประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยที่หากการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดขึ้นได้น้อยก็จะแสดงว่า กำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้น้อยเช่นกัน โดยในขั้นตอนการดูดซึม หลังจากที่ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เปลี่ยนสถานะอยู่ในรูปของของเหลวแล้วนั้น ไฮโดรเจนซัลไฟด์จะแตกตัวออกอยู่ในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์อออน (HS^-) และไฮโดรเจนซัลไฟด์อออนยังสามารถแตกตัวได้เป็น อออนซัลไฟด์ (S^{2-}) ตามสมการที่ (2.1) – (2.3)



จากการศึกษา เราพบว่า การดูดซึมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในของเหลวนั้นจะขึ้นอยู่กับค่า pH เป็นสำคัญดังแสดงในรูปที่ 2.4 ที่เป็นเช่นนั้นเพราะเมื่อค่าความเป็นด่างเพิ่มขึ้น เกิดจากความเข้มข้นของไฮดรอกซิลอออน (OH^-) ในระบบมีเพิ่มขึ้น และไฮดรอกซิลอออนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนอออน (H^+) เกิดเป็นน้ำขึ้น จึงทำให้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์แตกตัวได้มากขึ้น

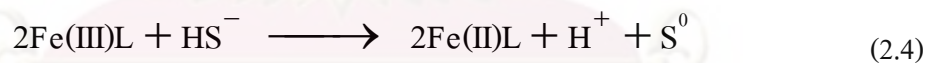
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.4 สัดส่วนของ H₂S, HS⁻ และ S²⁻ ในน้ำที่ขึ้นอยู่กับค่า pH

2.1.1.2 การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS⁻) ด้วยสารรีดอกซ์

หลังจากเกิดปฏิกิริยาในสมการที่ (2.2) แล้ว ไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน จะทำปฏิกิริยากับสารรีดอกซ์ ซึ่งจะเกิดการออกซิเดชันของไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน และจะเกิดการรีดักชันของ Fe(III)-chelate ไปเป็น Fe(II)-chelate ตามสมการที่ (2.4) ซึ่งจะทำให้เกิดผงซัลเฟอร์ขึ้นในขั้นตอนนี้



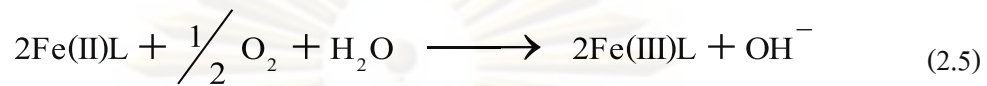
L = Chelating agent

ในขั้นตอนการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออนนี้ จะช่วยให้การดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ดีขึ้นเช่นกัน

2.1.2 ขั้นตอนการออกซิเดชัน

2.1.2.1 การนำสารรีดอกซ์กลับมาใช้ใหม่

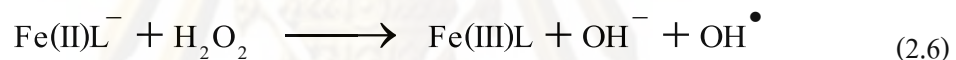
หลังจากที่เกิดปฏิกิริยาในสมการที่ (2.4) แล้วเราจะพบว่า Fe(II)-L จะไม่สามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้อีก แต่เราสามารถที่จะนำ Fe(II)-L ไปทำการออกซิเดชันกับออกซิเจนทำให้เกิดเป็น Fe(III)-L กลับมาใช้ใหม่ได้ ดังแสดงในสมการที่ (2.5)



L =Chelating agent

2.1.2.2 การเสื่อมสลายสารของสารรีดอกซ์

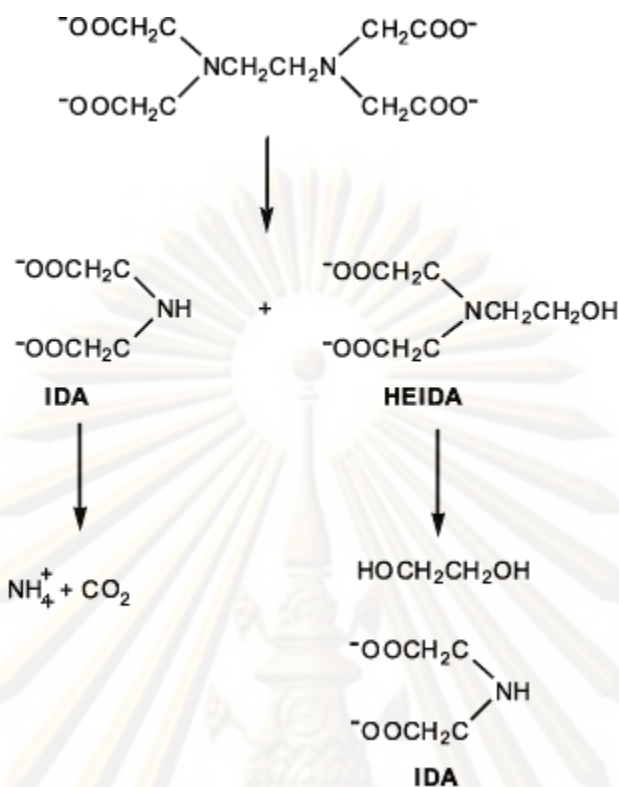
แม้ว่าการออกซิเดชันจะสามารถนำสารรีดอกซ์กลับมาใช้ใหม่ได้ แต่ในขั้นตอนนี้ก็อาจทำให้เกิดการเสื่อมสลายของสารรีดอกซ์ ซึ่งเกิดขึ้นจากการถูกทำลายโดย hydroxyl radicals (OH*) ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่ง hydroxyl radical นี้เกิดจากการออกซิเดชันของ Fe(II)-L ตามสมการที่ (2.6)



L =Chelating agent

หลังจากที่เกิดปฏิกิริยาข้างต้น hydroxyl radical จะเข้าไปทำลาย chelating agent บริเวณ $\alpha\text{-CH}_2$ ทำให้สารรีดอกซ์เสื่อมสลาย เช่น รูปที่ 2.5 แสดงตัวอย่างการเสื่อมสลายของ chelating agent (EDTA)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.5 แสดงการเสื่อมสลายของสาร EDTA

แต่โดยส่วนใหญ่แล้ว การเกิดกระบวนการเสื่อมสลายของสารรีดอกซ์นั้นจะเกิดขึ้นน้อยมากเมื่อเทียบกับขั้นตอนการนำสารรีดอกซ์กลับมาใช้ใหม่

อย่างไรก็ตาม กระบวนการเสื่อมสลายของสารรีดอกซ์ จะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์นั้นลดลงได้ เนื่องจากสารรีดอกซ์ลดลง จึงทำให้จำเป็นต้องเติมสารรีดอกซ์เพิ่มหลังผ่านขั้นตอนออกซิเดชันเพื่อให้ประสิทธิภาพของการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์คงที่

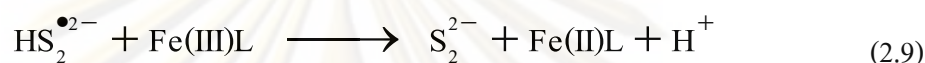
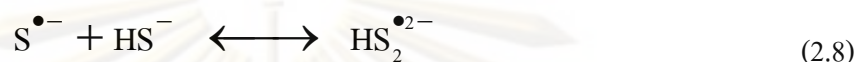
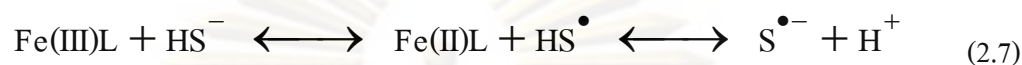
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา (Reaction mechanism)

ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยสารรีดอกซ์ เราจะแบ่งขั้นตอนออกเป็น 2 ส่วนหลักคือ ขั้นตอนการในการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ และขั้นตอนในการนำสารกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งในแต่ละขั้นตอนหลักยังมีขั้นตอนปลีกย่อยอีกมาก ซึ่งได้มีงานวิจัยที่เสนอเกี่ยวกับขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

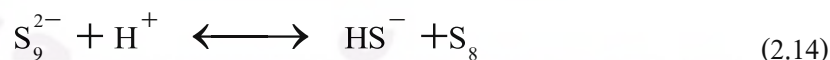
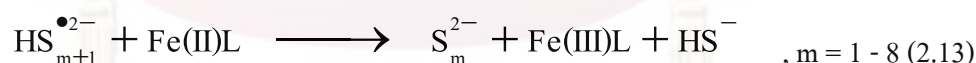
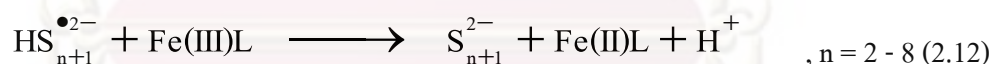
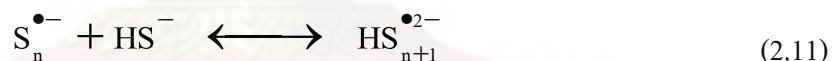
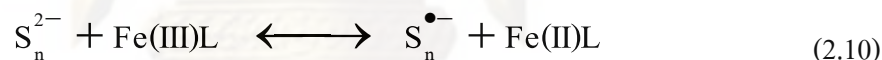
2.2.1 ปฏิกริยารีดักชัน (Reduction of Fe(III)L) (Zhu et al., 1991; Steudel, 1996; Das et al., 1999)

หลังจากที่ก๊าซ H_2S ถูกซึ่มลงในสารละลายจะแตกตัวเป็น HS^- และ HS^- จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Fe(III)L โดย Zhu et al., Steudel และ Das et al. ได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ตามสมการที่ (2.7) – (2.9)



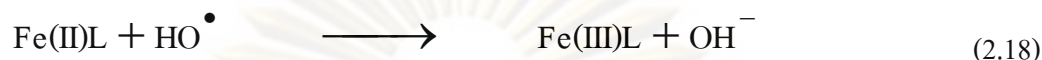
2.2.2 การเกิดซัลเฟอร์ (Sulfur formation) (Steudel, 1996)

หลังจากที่ Steudel ได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแล้วนั้น Steudel ยังพบอีกว่า HS^- ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันเปลี่ยนเป็น disulfide dianion (S_2^{2-}) ซึ่งสาร S_2^{2-} สามารถเปลี่ยนอยู่ใน polysulfide (S_n^{2-}) ซึ่ง S_n^{2-} นี้จะมีค่า $n=2-8$ ซึ่ง polysulfide จะสามารถเกิดเป็นซัลเฟอร์ได้ตามสมการที่ 2.10 - 2.14



2.2.3 ปฏิกริยาออกซิเดชัน (Oxidation of Fe(II)L) (Brown and Mazzarella, 1987)

หลังจากที่ Fe(III)L เปลี่ยนเป็น Fe(II)L ในปฏิกิริยารีดักชัน เราสามารถนำสาร Fe(III)L กลับมาใช้ใหม่ได้ โดยนำ Fe(II)L มาออกซิเดชันกับออกซิเจน Brown and Mazzarella ได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันไว้ดังนี้ (สมการที่ 2.15 – 2.18)

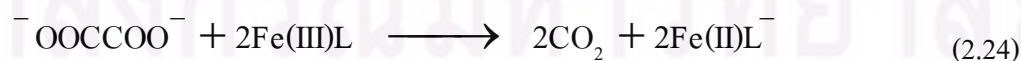
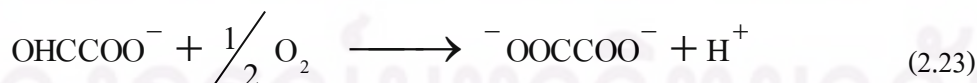
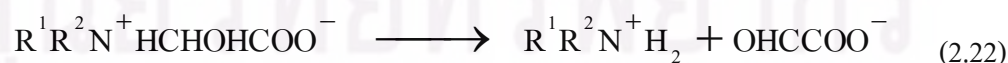
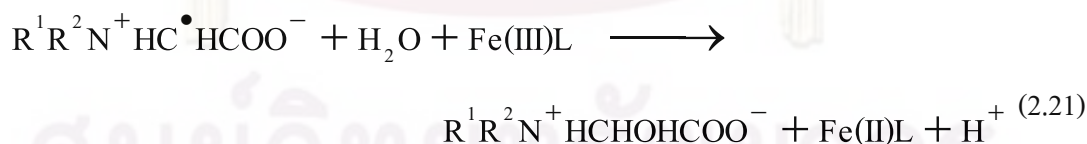
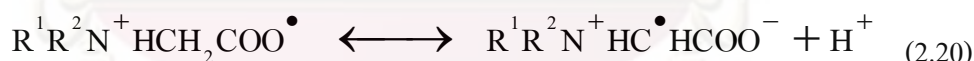
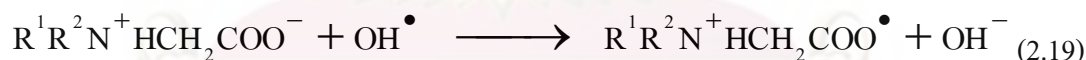


L = Chelating agent

โดยทั่วไป ในน้ำปฏิกิริยาในสมการที่ 2.16 และ 2.18 จะเกิดขึ้นเร็วมากเมื่อเทียบกับสมการที่ 2.15 และ 2.17

2.2.4 การเสื่อมสลายของรีดอกซ์ (Degradation of Redox) (Brown and Mazzarella, 1987)

Brown and Mazzarella ยังพบอีกว่า แม้ว่าสารรีดอกซ์ จะสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ แต่ในขั้นตอนการนำกลับมาใช้ใหม่นี้ (ขั้นตอนการออกซิเดชัน) พบการสารรีดอกซ์เกิดการเสื่อมสลายขึ้น เนื่องจากในขั้นตอนการออกซิเดชันจะทำให้เกิด hydroxyl radical ขึ้น ซึ่ง hydroxyl radical นี้จะเข้าไปทำสารรีดอกซ์ โดยขั้นตอนในการเสื่อมสลายของสารรีดอกซ์แต่ละชนิดจะมีความคล้ายคลึงกันตามโครงสร้างของสาร chelating agent ตัวอย่างการเสื่อมสลายสาร NTA จะมีขั้นตอนของปฏิกิริยาในการเสื่อมสลายดังสมการที่ (2.19) – (2.24)



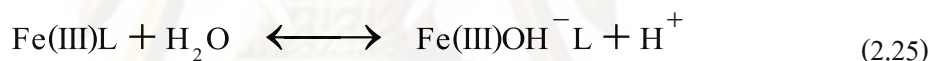
$\text{L} = \text{R}^1\text{R}^2\text{N}^+\text{HCH}_2\text{COO}^- = \text{chelate(NTA)}$

2.3 ผลของความเป็นกรด-ด่างต่อปฏิกิริยาต่างๆ (pH effect on kinetic)

การแตกตัวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในสารละลายสามารถแตกตัวเป็น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน และไบซัลไฟด์ไอออนตามสมการที่ 2.2 และ 2.3



ซึ่งค่าคงที่ของการแตกตัวในสมการที่ (2.2) และ (2.3) เท่ากับ 7.05 (Tsonopoulos et al., 1976) และ 14.0 ± 0.2 (Phillips and Phillips, 2000) ตามลำดับ โดยในช่วง pH ที่ 9-11 สารละลายส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของ HS^- ถึง 99.1 % ยังพบอีกว่า ค่า pH ยังมีผลต่อการเกิดเกลือของ Fe(III)L ($L = \text{chelating agent}$) ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ (2.25) โดยที่จะมีค่าคงที่ในการแตกตัว เท่ากับ 7.6 ที่อุณหภูมิ 298 K (Gustafson and Martell, 1963)

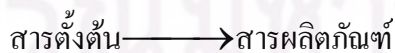


จากสมการที่ (2.25) เมื่อ pH สูงขึ้นจะทำให้เกิด $\text{Fe(III)OH}^- \text{L}$ ซึ่งเราเรียกการปรากฏการณ์นี้ว่า kinetic salt effect ซึ่งจากงานวิจัยพบว่าอัตราส่วนระหว่าง Fe(III)EDTA ต่อ $\text{Fe(III)OH}^- \text{EDTA}$ จะเปลี่ยนแปลงตาม pH น้อยลงในช่วง pH 9-10 (Piche and Larachi, 2006)

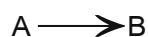
2.4 ทฤษฎีเบื้องต้นเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

จลนพลศาสตร์เคมี คือ สาขาหนึ่งของวิชาเคมีที่เกี่ยวข้องกับ ความเร็ว หรืออัตราเร็วที่ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี หมายถึง การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารเริ่มต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ต่อหน่วยเวลา



แสดงปฏิกิริยาอย่างง่าย ซึ่งโมเลกุลสาร A เป็นผลิตภัณฑ์ B

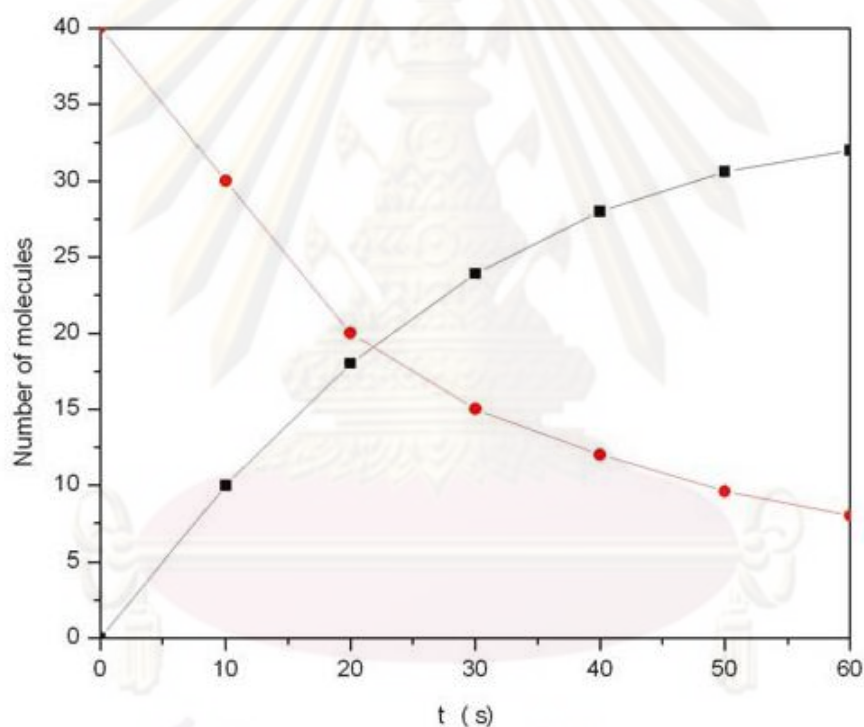


เราสามารถแทนปฏิกิริยาใดๆ ด้วยสมการทั่วไปดังนี้

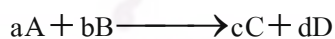
$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี} = \frac{\text{ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น}}{\text{เวลา}} = \frac{\text{ปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลง}}{\text{เวลา}}$$

หรือเขียนในรูปความสัมพันธ์ด้วยสมการ

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{หรือ} \quad \text{rate} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



การหาอัตราจากสมการเคมี



อธิบายในเชิงอัตราได้ว่า

A ลดลง a mol B ลดลง b mol C เพิ่มขึ้น c mol และ D เพิ่มขึ้น d mol

ความสัมพันธ์

$$\frac{\text{อัตราการลดลงของ A}}{\text{อัตราการลดลงของ B}} = \frac{a}{b}$$

จะได้

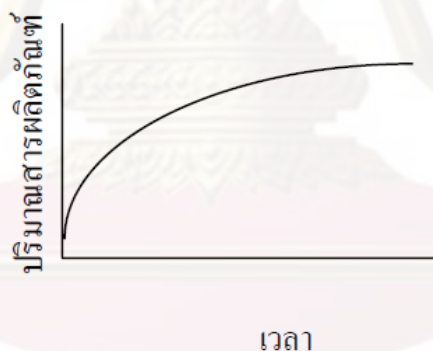
$$\frac{1(\text{อัตราการลดลงของ A})}{a} = \frac{1(\text{อัตราการลดลงของ B})}{b}$$

จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

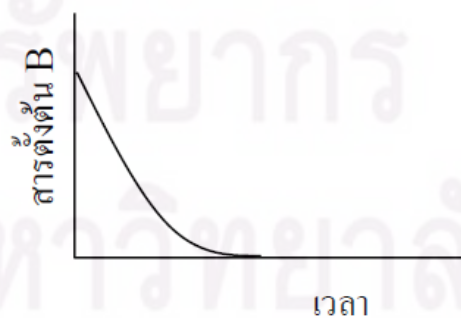
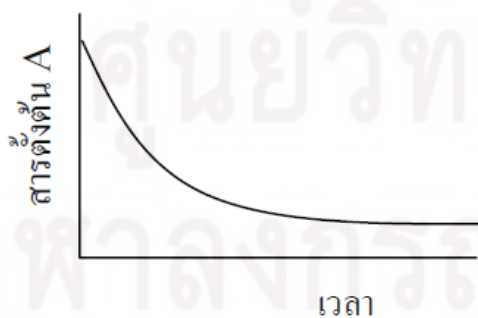
$$-\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

กราฟแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

1) กราฟแสดงปริมาณสารผลิตภัณฑ์

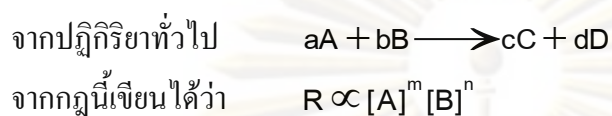


2) กราฟแสดงสารตั้งต้น



กฎอัตรา

ปี ค.ศ. 1864 Guldberg และ Waage ชาวนอร์เวย์ได้ค้นพบความสัมพันธ์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้น เรียกว่า Law of Mass Action กฎที่ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา

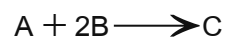


$R = k[A]^m [B]^n$ สมการนี้เรียกว่ากฎอัตรา (Rate law)

R คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา

A, B คือ สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา

m, n คือ อันดับของปฏิกิริยา ซึ่งบอกให้ทราบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับสารใดบ้าง มากน้อยเพียงใด ทั้งนี้ขึ้นกับว่าในการเกิดปฏิกิริยาอาจมีหลายขั้นตอนย่อยและอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุด (Rate determining step) ตัวอย่างเช่น



1. ปฏิกิริยาขั้นตอนเดียว เขียนกฎอัตราได้ดังนี้

$$R = k[A][B]^2$$

2. ปฏิกิริยามีหลายขั้นตอน

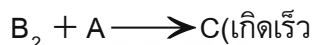
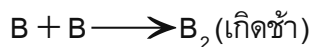
I)



เขียนกฎอัตราได้

$$R = k[A][B]$$

II)



เขียนกฎอัตราได้

$$R = k[B]^2$$

III)



เขียนกฎอัตราได้

$$R = k$$

แต่ต้องพิจารณาด้วยว่ากฎอัตราที่ได้นั้นสัมพันธ์กับการทดลองหรือไม่อย่างไร โดยกฎอัตรานั้นเราสามารถหาได้จากการทดลองเท่านั้น แต่หากมีขั้นตอนเดียวเราสามารถเขียนกฎอัตราได้เลย

กลไกการเกิดปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดเพียงขั้นเดียว แต่อาจเกิดขึ้นย่อยๆ อีกหลายขั้น แต่ละขั้นเราจะเรียกว่ากระบวนการปฐมภูมิ (elementary process) เมื่อรวมขั้นย่อยๆ เข้าด้วยกันจะได้ปฏิกิริยารวม (Overall reaction) สำหรับสารที่เกิดในกระบวนการปฐมภูมิแล้ว วนสลายไป เราเรียกว่าอินเทอร์มีเดียต (intermediate) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ และสารใดก็ตามหากทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นแล้วได้กลับมามีเดิมเราจะเรียกลักษณะนั้นว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

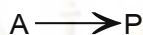
ลักษณะสำคัญของกฎอัตรา

1. กฎอัตราสำหรับปฏิกิริยาหนึ่งหาได้จากผลการทดลองเท่านั้น
2. เลขชี้กำลังของความเข้มข้นของสารตั้งต้นในกฎอัตราบอกให้ทราบว่าการเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นนั้นมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามากน้อยเพียงใด

ผลบวกของเลขชี้กำลังของความเข้มข้นของสารตั้งต้นในกฎอัตราเรียกว่า อันดับของปฏิกิริยา (Order of reaction)

การพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากกราฟ

1) ปฏิกิริยาอันดับที่ศูนย์ เป็นปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยา เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาโดยปัจจัยอื่นๆ ไม่เปลี่ยนแปลง



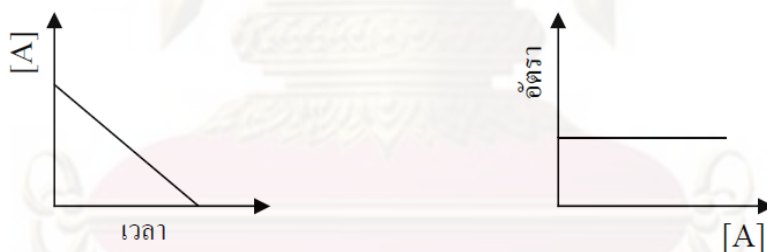
กฎอัตราอยู่ในรูป

$$R = k[A]^0 = k$$

เมื่ออินทิเกรตอัตราจะได้

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

เมื่อเราวาดกราฟความเข้มข้นกับเวลาจะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็นลบ



2) ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง คือปฏิกิริยาที่อัตราเกิดขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลัง 1 สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง



อัตราการเกิดปฏิกิริยาคือ

$$R = -\frac{d[A]}{dt}$$

เพราะฉะนั้นเขียนความสัมพันธ์ได้

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

เมื่ออินทิเกรตสมการจะให้ความสัมพันธ์ดังนี้

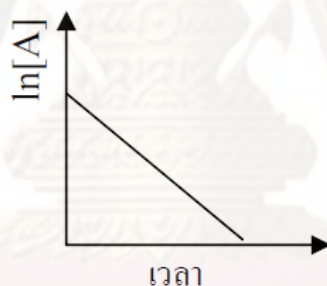
$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$



สามารถจัดรูปได้อีกแบบหนึ่งดังนี้

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

ดังนั้นเมื่อวาดกราฟระหว่าง $\ln[A]$ กับ t จะให้ความสัมพันธ์ดังนี้



3) ปฏิกิริยาอันดับสอง คือปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 ชนิดกำลังสอง หรือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 2 ชนิดและแต่ละชนิดยกกำลังหนึ่ง ปฏิกิริยาที่ง่ายต่อการพิจารณาเป็นแบบที่มีสารตั้งต้นเพียงชนิดเดียว



อัตราการเกิดปฏิกิริยาคือ

$$R = -\frac{d[A]}{dt}$$

เพราะฉะนั้นเขียนความสัมพันธ์ได้

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

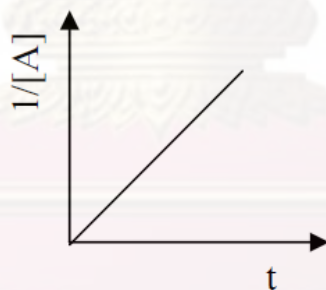
เมื่ออินทิเกรตสมการจะให้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

จะได้กราฟดังนี้หากวาดกราฟระหว่าง $[A]$ กับ t จะให้ความสัมพันธ์ดังนี้



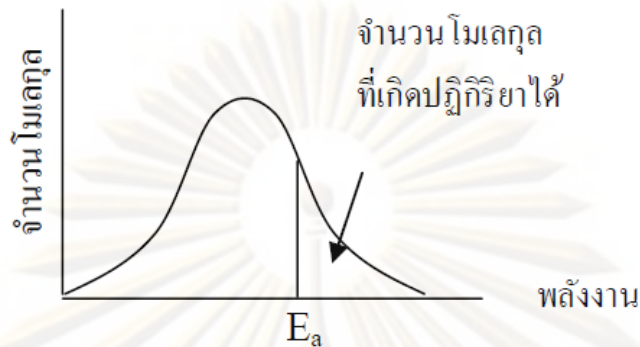
แต่เมื่อวาดกราฟระหว่าง $\frac{1}{[A]}$ กับ t จะได้กราฟดังนี้



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

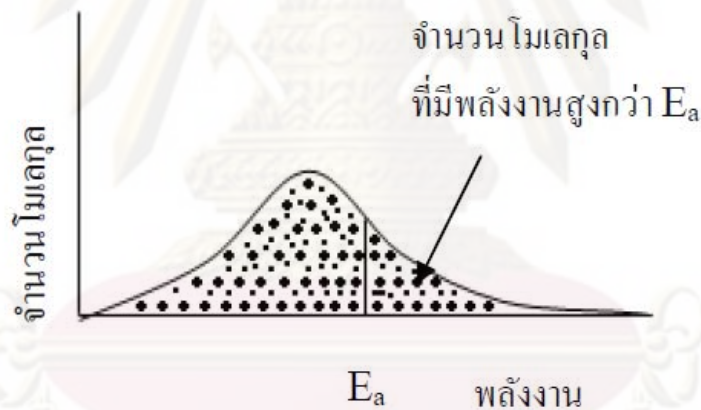
การเกิดปฏิกิริยาเคมี

โมเลกุลที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้จะต้องเป็นโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานกระตุ้น



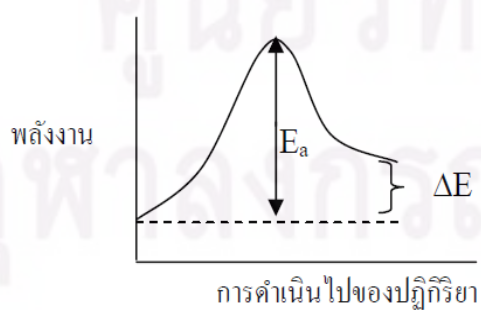
ความเข้มข้นกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา

การเพิ่มความเข้มข้นเป็นการเพิ่มจำนวนโมเลกุลให้มากขึ้นทำให้โมเลกุลที่มีพลังงานสูงขึ้นมีมากขึ้น

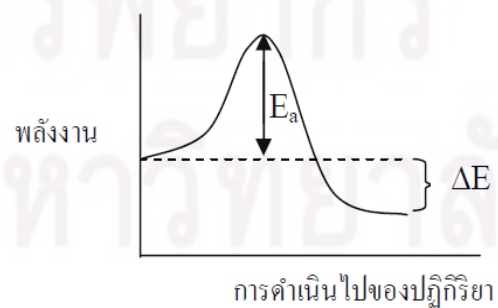


พลังงานและการดำเนินไปของปฏิกิริยา

1) ปฏิกิริยาคูดความร้อน

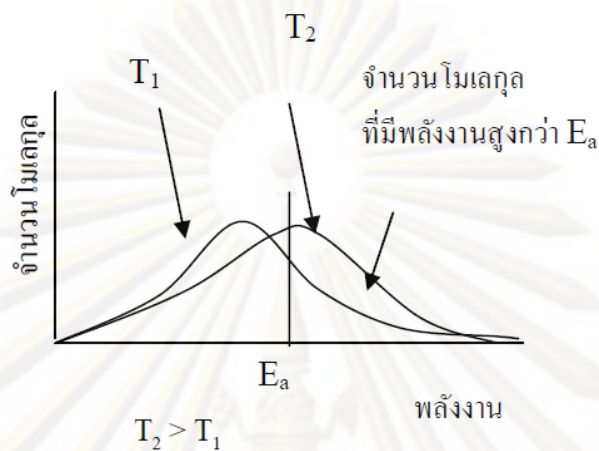


2) ปฏิกิริยาคายความร้อน



อุณหภูมิที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้ระบบปฏิกิริยาจะเกิดเร็วขึ้นเนื่องจากจำนวน โมเลกุลของสารที่มีพลังงานสูงพอที่จะชนมีจำนวนมากขึ้น



ในปี ค.ศ. 1889 สวิตเต เอกุสต์ อาร์เรเนียส ได้เสนอสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงตัว

อัตรา กับอุณหภูมิซึ่งเรียกว่าสมการอาร์เรเนียส ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

A = แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor) ซึ่งมีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างพอสมควรสำหรับแต่ละปฏิกิริยา

E_a = พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ของปฏิกิริยา (kJ/mol)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/K.mol)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (หน่วย K)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. Sodium ferric Ethylene diamine tetraacetic acid ($\text{NaFe(III)EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fluka)
2. โซเดียมซัลไฟด์ ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Fluka)
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Fluka)
4. ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) จากบริษัท Bangkok Industrial Gas จำกัด (มหาชน)
5. ก๊าซไนโตรเจน (N_2) จากบริษัท Bangkok Industrial Gas จำกัด (มหาชน)
6. น้ำที่ผ่านกระบวนการ Deionization

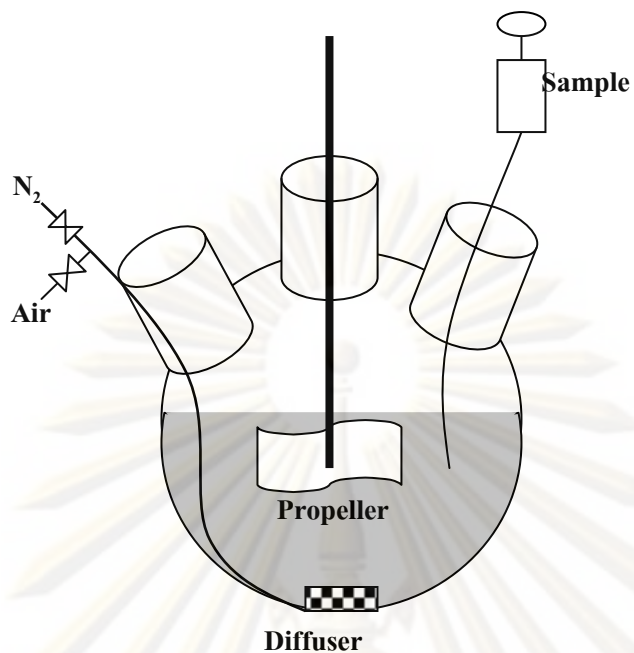
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

ในงานวิจัยเราจะใช้ถังปฏิกรณ์ 2 แบบ คือ ถังปฏิกรณ์แบบกะใช้ในการทดลองทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดอกซ์และออกซิเดชัน และถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่องใช้ในการทดลองศึกษาอัตราการดูดซึมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กับอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เพื่อหาขั้นตอนที่จำกัดอัตราการเกิดปฏิกิริยา

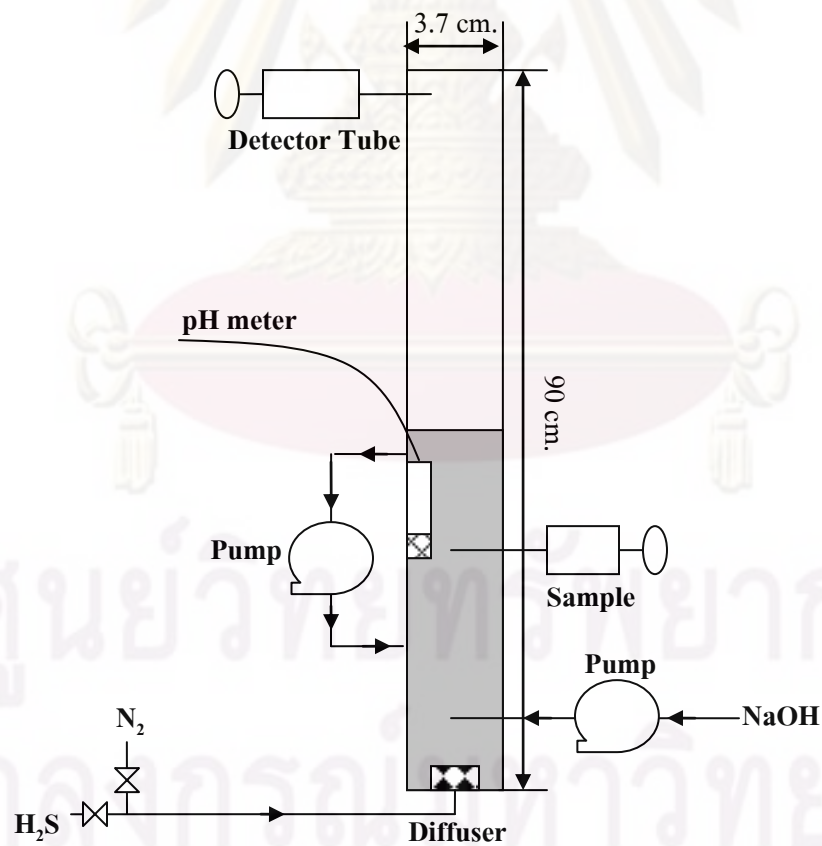
1. ถังปฏิกรณ์แบบกะ เป็นขวดแก้วรูปทรงกลมขนาด 1 ลิตร โดยมีหัวฟู (Diffuser) ที่ต่อกับสายยางพลาสติก (ขนาด 0.125 เซนติเมตร) อยู่บริเวณก้นขวดเพื่อป้องกันก๊าซเข้า และมีใบพัดพลาสติก (Propeller) (แบบ 2 แฉก ขนานกับแกนเพลลา) อยู่บริเวณกึ่งกลางของขวด โดยอยู่สูงจากก้นขวดประมาณ 6 เซนติเมตร แสดงดังรูป 3.1

2. ถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง เป็นท่อแก้วมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.7 เซนติเมตร มีความสูง 90 เซนติเมตร โดยส่วนล่างเป็นท่อแก้วที่มีหัวฟูอยู่ด้านใน โดยต่อกับสายยางพลาสติก (ขนาด 0.125 เซนติเมตร) เพื่อป้องกันก๊าซเข้า ส่วนต่อมาเป็นขาเข้าของสารละลายที่ใช้ปรับค่า pH และบริเวณที่ใช้ในการเก็บตัวอย่าง (Sample) และตรวจวัดความเข้มข้น (pH meter) อยู่กึ่งกลางระหว่างส่วนที่สารละลายไหลย้อนกลับ โดยส่วนบนสุดต่อเข้ากับก๊าซขาออก แสดงดังรูป 3.2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.1 ภาพถังปฏิกรณ์แบบกะ



รูปที่ 3.2 ภาพถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง

3.3 การเตรียมสารเคมี

เตรียมสารละลาย Fe(III)EDTA ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลต่อลิตร เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาจาก $\text{NaFe(III)EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) 0.403 กรัม ละลายในน้ำ 1 ลิตร ส่วนในการเตรียมสารละลายไฮโครเจนซัลไฟด์อ็อกไซด์ความเข้มข้น 6 มิลลิโมลต่อลิตร เราจะใช้สารละลายโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) โดยที่สารละลายโซเดียมซัลไฟด์จะแตกตัวให้ไฮโครเจนซัลไฟด์อ็อกไซด์ในอัตราส่วนโมล 1:1 ซึ่งการเตรียมสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 6 มิลลิโมลต่อลิตร เตรียมจาก $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) 0.144 กรัม ละลายในน้ำ 100 มิลลิลิตร และในการเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อในการปรับค่า pH เราจะใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร เตรียมจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 กรัม ละลายในน้ำ 100 มิลลิลิตร

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การดูดซึมก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ในสารละลาย Fe-EDTA

นำสารละลาย Fe(III)EDTA ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 600 มิลลิลิตร เทลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง ทำการกำจัดก๊าซออกซิเจนออกจากสารละลายด้วยไนโตรเจน โดยป้อนก๊าซไนโตรเจนให้มีอัตราการไหล 0.3 ลิตรต่อนาที และอัตราการไหลย้อนกลับของของเหลวมีค่า 1 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้ในระบบไม่มี ก๊าซออกซิเจน แล้วปรับค่า pH ของปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ป้อนก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ให้มีอัตราการไหล 0.3 ลิตรต่อนาที ความเข้มข้น 0.5 % แล้วตรวจวัดความเข้มข้นของก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ก่อนเข้าและออกถึงปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง ด้วย Detector tube (Detector tube, GV-100, Japan) พร้อมทั้งทำการตรวจวัดความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA ทุกๆ 1 นาที โดยเก็บตัวอย่างสารละลายที่ได้ประมาณ 4 มิลลิลิตร ตรวจวัดด้วย UV-Spectrometer (UV-Spectrometer, No. UVG 101415, England) (ขั้นตอนการเก็บตัวอย่างจนกระทั่งนำสารละลายไปตรวจวัดควรใช้เวลา ให้เท่ากันทุกตัวอย่าง และไม่ควรมากเกิน 10 วินาที) จนกระทั่งความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III)EDTA คงที่ จึงหยุดบันทึกค่า

เพิ่มอัตราการไหลของก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์เป็น 0.5 ลิตรต่อนาที แล้วทำการทดลอง 3.4.1 ซ้ำ

3.4.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของ Fe-EDTA

นำสารละลาย Fe(III)EDTA ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 600 มิลลิลิตร เทลงในถังปฏิกรณ์แบบกะ ทำการกำจัดก๊าซออกซิเจนออกจากสารละลายด้วยไนโตรเจน โดยป้อนก๊าซไนโตรเจนให้มีอัตราการไหล 0.3 ลิตรต่อนาที และใบพัดกวนหมุนด้วยความเร็วรอบ 5 รอบต่อวินาทีเป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้ในระบบไม่มีก๊าซออกซิเจน จากนั้นนำสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 6 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 9 มิลลิลิตร ที่เตรียมไว้เทลงในถังปฏิกรณ์แบบกะ (ยังคงป้อนก๊าซไนโตรเจนอยู่ตลอดการทดลองเพื่อไม่ให้มีก๊าซออกซิเจนเข้ามาในระบบ) จากนั้นตรวจวัดความเข้มข้นของสารละลาย ทุกๆ 1 นาที จนกระทั่งความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III)EDTA คงที่ จึงหยุดบันทึกค่า

3.4.3 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe-EDTA

หลังจากทำการทดลองที่ 3.4.2 แล้ว หยุดการป้อนก๊าซไนโตรเจน แล้วทำการป้อนอากาศแทนด้วยอัตราการไหล 0.5 ลิตรต่อนาที โดยเก็บตัวอย่างสารละลายและนำไปตรวจวัดทุกๆ 1 นาที จนกระทั่ง ความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III)EDTA คงที่จึงหยุดบันทึกค่า นำสารละลายที่ได้ไปกรองแล้วเทกลับลงในถังปฏิกรณ์แบบกะ

3.4.4 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ และอัตราการเสื่อมสลายของ Fe-EDTA

ขั้นตอนในการทดลองที่ 3.4.2 จนเสร็จสิ้นการทดลองที่ 3.4.3 เราถือว่าเป็นการทำการทดลองครบ 1 รอบการทดลอง โดยที่สารละลายที่ได้จากการทดลองที่ 3.4.3 นั้น จะนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการทดลองรอบถัดไป

โดยเราจะทำการทดลองเป็นจำนวนทั้งหมด 5 รอบการทดลอง

3.5 วิธีวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.5.1 ความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III)-EDTA ด้วย UV-Spectrometer (UV-Spectrometer, No. UVG 101415, England)

นำน้ำใส่ลงใน UV-Spectrometer เพื่อทำ blank test จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างปริมาตรประมาณ 3 มิลลิลิตรใส่ลงใน UV-Spectrometer แล้วจึงเริ่มการดำเนินงานของ UV-spectrometer ที่ความยาวคลื่น 270 nm เพื่อหาค่า Absorbance จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างออกจาก UV-Spectrometer

นำค่า Absorbance ที่ได้มาทำการคำนวณหาความเข้มข้น โดยเปรียบเทียบกับกราฟ Calibration curve ของสารละลาย Fe(III)-EDTA ที่ความเข้มข้นในช่วง 0 – 0.5 มิลลิโมลต่อลิตร ซึ่งการทำกราฟ

Calibration curve ของสารละลาย Fe(III)-EDTA ทำได้โดยนำสารละลาย Fe(III)-EDTA ที่ความเข้มข้นต่างๆ ไปตรวจวัดค่า Absorbance ด้วยเครื่อง UV-spectrometer จากนั้นจึงนำค่าที่ได้มาทำกราฟ Calibration curve

3.5.2 ความเข้มข้นของก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วย Detector tube (Detector tube, GV-100, Japan)

นำ Detector tube มาต่อเข้ากับปั๊มก๊าซ โดยที่ Detector tube จะมีขนาดที่ใช้ในการวัดช่วงค่าความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่างๆ กัน โดยที่เราจะต้องประมาณค่าความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ก่อน แล้วเลือกใช้ Detector tube ที่เหมาะสมกับความเข้มข้นนั้นๆ

จากนั้นต่อ Detector tube เข้ากับบริเวณที่จะทำการตรวจวัดแล้วทำการดูดก๊าซตัวอย่างด้วยปั๊มก๊าซ เป็นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เมื่อได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตรแล้วนำ Detector tube ออกจากระบบ แล้วจึงถอดปั๊มออก แล้วอ่านค่าที่ได้

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

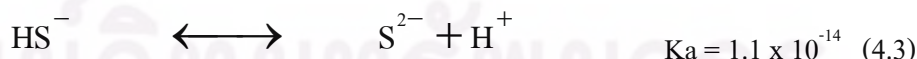
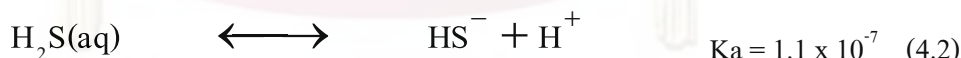
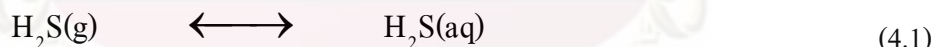
4.1 ค่า pH ที่เหมาะสมในงานวิจัย

ในการทดลองการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในสารละลาย Fe-EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง และการทดลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของ Fe-EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบกะ รวมทั้งการเตรียมสาร Fe-EDTA เราพบว่า pH เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลกระทบต่อผลการทดลอง คือ ผลต่อการดูดซับของไฮโดรเจนซัลไฟด์ ผลต่อความเข้มข้นของ Fe-EDTA และผลต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน จึงทำให้เราจำเป็นต้องหาค่า pH ที่เหมาะสมในการทดลองเพื่อให้ผลการทดลองที่ได้มีความถูกต้องแม่นยำและสามารถนำไปประยุกต์การใช้งานได้จริง โดยผลของ pH ที่เกิดขึ้นในการทดลองต่างๆ เป็นดังนี้

4.1.1 ผลของ pH ต่อการทดลองการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในน้ำ

ในงานวิจัยนี้เราใช้น้ำเป็นตัวทำละลายของ Fe-EDTA ดังนั้นเพื่อให้สามารถหาค่าการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สูงสุดในสารละลาย Fe-EDTA เราจึงใช้น้ำในการทดลองนี้แทนการใช้สารละลาย Fe-EDTA

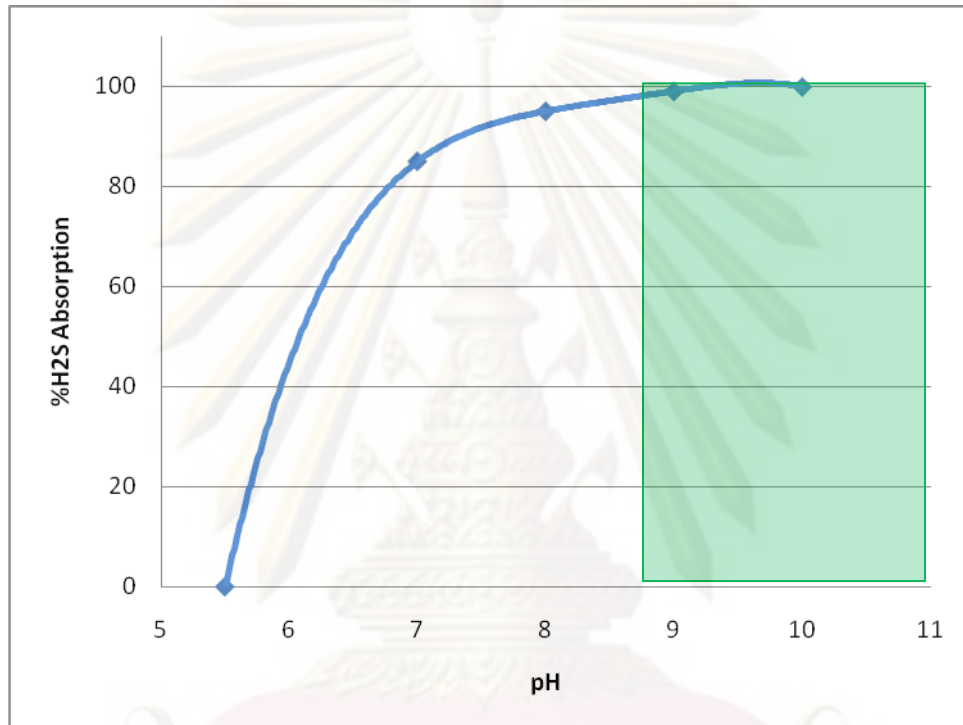
การดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในน้ำ จะมีขั้นตอนดูดซับคือ ก๊าซไฮโดรเจนละลายในน้ำ (สมการที่ (4.1)) แล้วจึงแตกตัวเป็นไอออนตามสมการที่ (4.2) – (4.3)



เราทำการทดลองนี้ โดยนำก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ 1% ผ่านน้ำที่ปรับค่า pH ด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อัตราการไหล 0.3 ลิตรต่อนาที โดยตรวจวัดความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาออกที่เวลา 40 วินาที ซึ่งในการทดลองนี้ เราพบว่าเมื่อเพิ่มค่า pH จะทำให้การดูดซับของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในน้ำ ดีขึ้นเป็นอย่างมากดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่าการเพิ่มค่า pH

นั้นจะทำให้การแตกตัวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในน้ำดีขึ้น (เนื่องจาก ค่าการละลายของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในน้ำ ไม่ขึ้นอยู่กับค่า pH)

จากรูปที่ 4.1 เราพบว่าหากต้องการให้ประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สูงกว่า 99,5 % เราจะต้องเลือก pH ที่ทำให้การดูดซึมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สูงกว่า 99.5 % ด้วยซึ่งคือตั้งแต่ pH 9 เป็นต้นไป

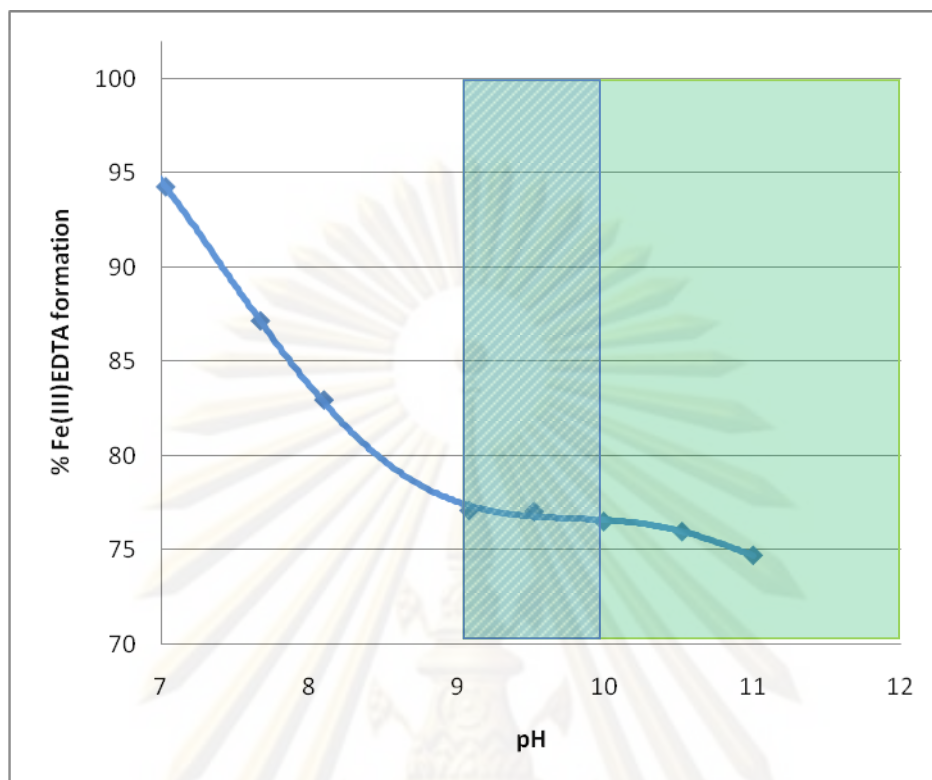


รูปที่ 4.1 ผลของ pH ต่อการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนในน้ำ

4.1.2 ผลของ pH ต่อความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA

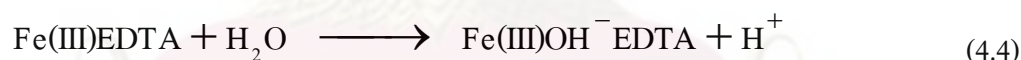
ในการเตรียมสาร Fe(III)-EDTA เพื่อใช้ในการทดลอง พบว่า เมื่อเพิ่มค่า pH ให้สูงขึ้นปริมาณของสาร Fe(III)-EDTA จะมีค่าลดลงจนกระทั่ง pH 9 แล้วจะลดลงอีกครั้งเมื่อ pH มากกว่า 10 ดังรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นได้ว่า ผลของ pH ต่อ Fe(III)-EDTA จะมีค่าน้อยมากในช่วง pH 9-10

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.2 ผลของ pH ต่อความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA

การที่ Fe(III)-EDTA มีปริมาณลดลงเนื่องมาจากเมื่อ pH สูงขึ้นจะทำให้ Fe(III)-EDTA เกิดเป็นเกลือ Fe(III)OH⁻EDTA ได้มากขึ้นดังสมการที่ (4.4)



งานวิจัยนี้ ความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA มีความสำคัญมาก เราจึงจำเป็นต้องวัดความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA ได้ถูกต้องและแม่นยำ ดังนั้นเราจึงควรเลือกช่วง pH ที่มีผลต่อความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA น้อยที่สุด ซึ่งในช่วง pH มากกว่า 9 (จากผลการทดลองที่ 4.1.1) pH ที่มีผลต่อความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA น้อยที่สุด อยู่ในช่วง pH 9-10

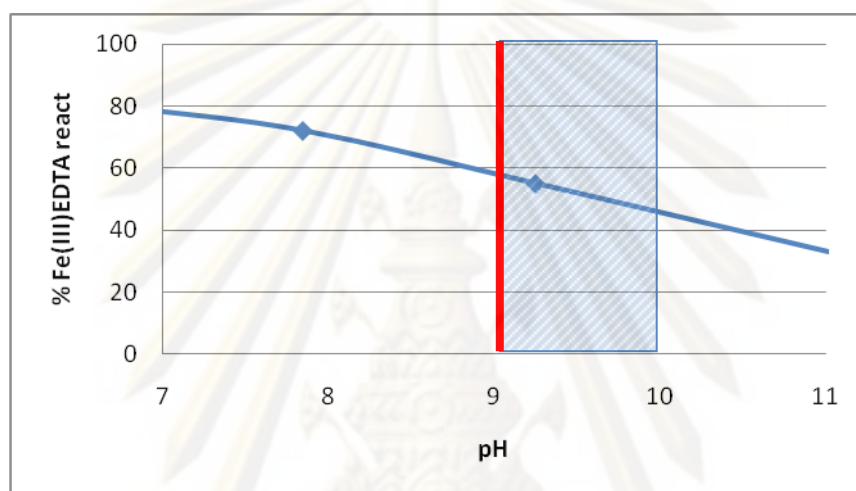
4.1.3 ผลของ pH ต่อปฏิกิริยารีดักชัน

ผลของ pH จะไม่มีผลโดยตรงกับจลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชัน แต่จะมีผลต่อจุดยุติของปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งหากปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดมีปริมาณที่น้อยจะทำให้การหาค่าจลนศาสตร์เกิดความคลาดเคลื่อนได้สูงเพราะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยทำให้ผลการทดลองน้อยตามไปด้วย

โดยเรานำ Fe-EDTA ทำปฏิกิริยากับโซเดียมซัลไฟด์ ซึ่งเราจะใช้โซเดียมซัลไฟด์ที่ม ากเกินพอ เพื่อให้ Fe(III)EDTA ทำปฏิกิริยาจนไม่สามารถทำปฏิกิริยารีดักชันได้อีก คือใช้ Fe-EDTA 0.5 mmol/l

กับโซเดียมซัลไฟด์ 0.5 mmol/l ในปริมาตรที่เท่ากันคือ 20 ml โดยปรับสภาวะ pH โดยใช้ กรดไนตริก พบว่าในช่วง pH ที่เราสนใจซึ่งคือ pH 9-10 (จากผลการทดลอง 4.1.2) เมื่อเพิ่มค่า pH จะทำให้ปริมาณ การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Fe(III)-EDTA น้อยลง ดังรูปที่ 4.3 ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยารีดักชันได้มากที่สุด เราควรใช้ pH ที่มีค่าน้อยที่สุด ซึ่งจะทำให้ค่าผลของจลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันที่หาได้มีความแม่นยำสูงขึ้น

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ pH 9 จึงเป็น pH ที่เหมาะสมที่สุดในงานวิจัยนี้

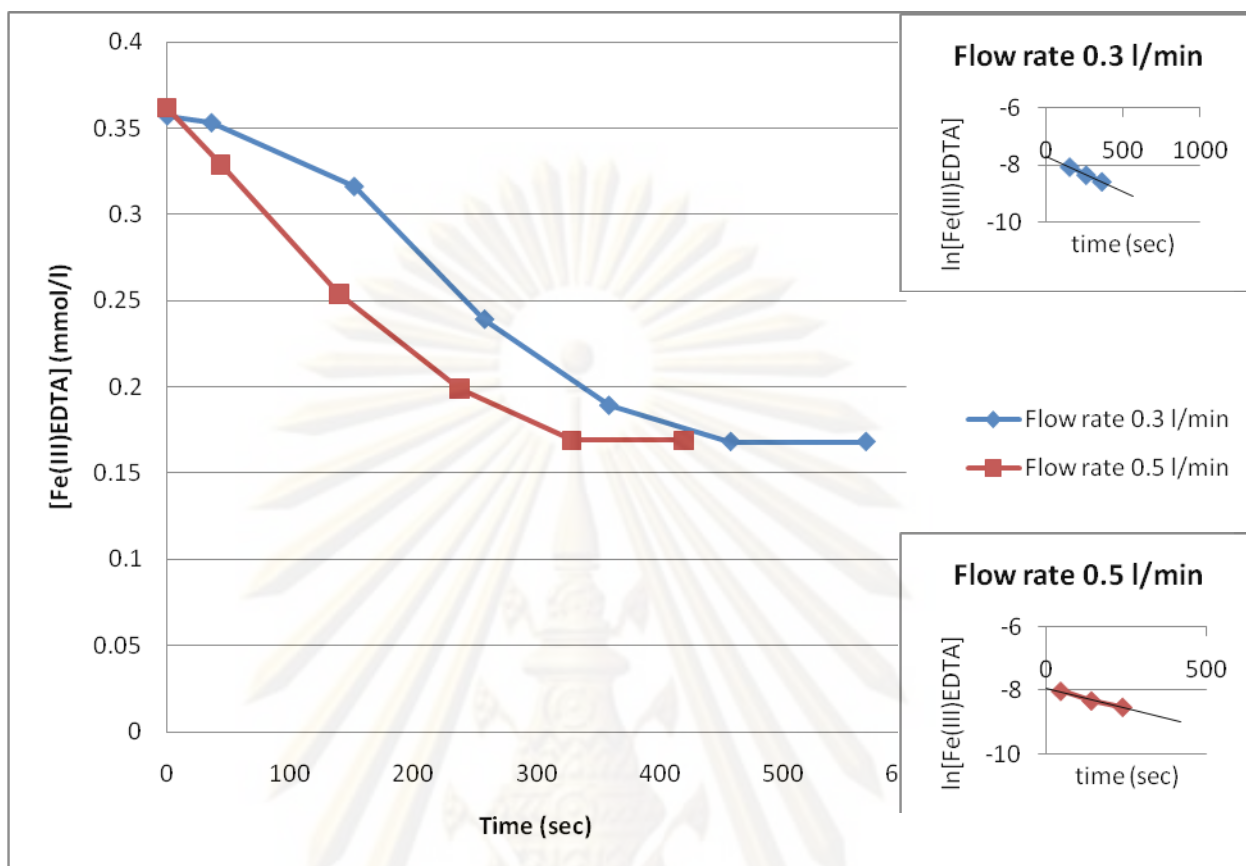


รูปที่ 4.3 ผลของ pH ต่อปฏิกิริยารีดักชัน

4.2 เปรียบเทียบอัตราการดูดซึมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กับปฏิกิริยารีดักชันใน Fe-EDTA

ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ขั้นตอนการกำจัดแบ่งได้ออกเป็นส่วน 2 คือ การดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้าสู่ Fe-EDTA เพื่อให้ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกดูดซึมแตกตัวเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์อออน (HS^-) ซึ่ง HS^- นี้จะทำปฏิกิริยารีดักชันกับ Fe(III)-EDTA ทำให้ HS^- ถูกเปลี่ยนเป็นกำมะถัน โดยในงานวิจัยนี้ เราต้องการหาขั้นตอนที่กำหนดอัตราของกระบวนการนี้โดยเปรียบเทียบระหว่างการดูดซึมของก๊าซ H_2S กับปฏิกิริยารีดักชันของ Fe(III)-EDTA กับ HS^-

จากกราฟที่ได้จากการทดลองที่ 3.4.1 การดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ใน Fe-EDTA มาเปรียบเทียบกับที่อัตราการไหลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ต่างกัน พบว่ามีแนวโน้มของกราฟมีความคล้ายคลึงกัน แต่จะเกิดขึ้นเวลาต่าง (shift graph) ดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 แสดงความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA ที่เวลาต่างๆ ในถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง โดยที่อัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็น 0.3 และ 0.5 ลิตรต่อนาที

และเมื่อนำกราฟมา ทำการคำนวณเพื่อหาค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา จะพบว่าค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA ที่อัตราการไหลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ 0.3 ลิตรต่อนาที ในช่วงตั้งแต่ 130 วินาทีจนถึงสิ้นสุดปฏิกิริยาจะมีค่าใกล้เคียงกันกับที่อัตราการไหลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ 0.5 ลิตรต่อนาที ในช่วงตั้งแต่ 40 วินาทีจนถึงสิ้นสุดปฏิกิริยา (ตารางที่ 4.1) แสดงว่าในช่วงที่ค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากัน จะมีปริมาณของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มากเกินไปเนื่องจาก ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ไม่มีผลต่อค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา ที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่างๆ โดยความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.5%

| อัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (ลิตรต่อนาที) | ค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา (วินาที ⁻¹) |
|--|---|
| 0.3 | 0.0025 |
| 0.5 | 0.0026 |

ดังนั้น เมื่อเราเปรียบเทียบปริมาณการดูดซึมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ กับปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ปฏิกิริยากับ Fe(III)-EDTA พบว่าปริมาณการดูดซึมของไฮโดรเจนซัลไฟด์จะมีสูงกว่าปริมาณที่ไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดปฏิกิริยามาก (ตารางที่ 4.2) จึงแสดงให้เห็นได้ว่าการดูดซึมของไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกิริยารีดักชัน

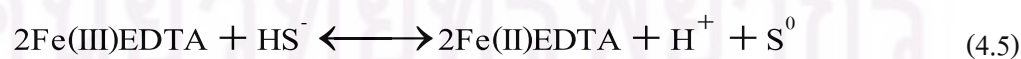
ดังนั้น ขั้นตอนกำหนดของการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์จะเป็นขั้นในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งคือขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

ตารางที่ 4.2 แสดงอัตราการสะสมของไฮโดรเจนซัลไฟด์และอัตราการเกิดของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อัตราการไหล 0.3 ลิตรต่อนาที ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.5%

| | | |
|--|--------|--------|
| เวลา (วินาที) | 36 | 152 |
| ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่เกิดปฏิกิริยา (mmol/l) | 0.002 | 0.1343 |
| ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกดูดซึม (mmol/l) | 0.0185 | 0.5668 |
| อัตราส่วนระหว่างปริมาณที่เกิดปฏิกิริยาต่อปริมาณการดูดซึม | 0.015 | 0.033 |

4.3 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของ Fe(III)-EDTA กับ HS⁻

สมการโดยรวมของปฏิกิริยารีดักชันของ Fe(III)-EDTA กับ HS⁻ คือ



ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของกฎอัตราได้ดังนี้

$$\text{Reductionrate} = k_r [\text{Fe(III)EDTA}]^m [\text{HS}^-]^n \quad (4.6)$$

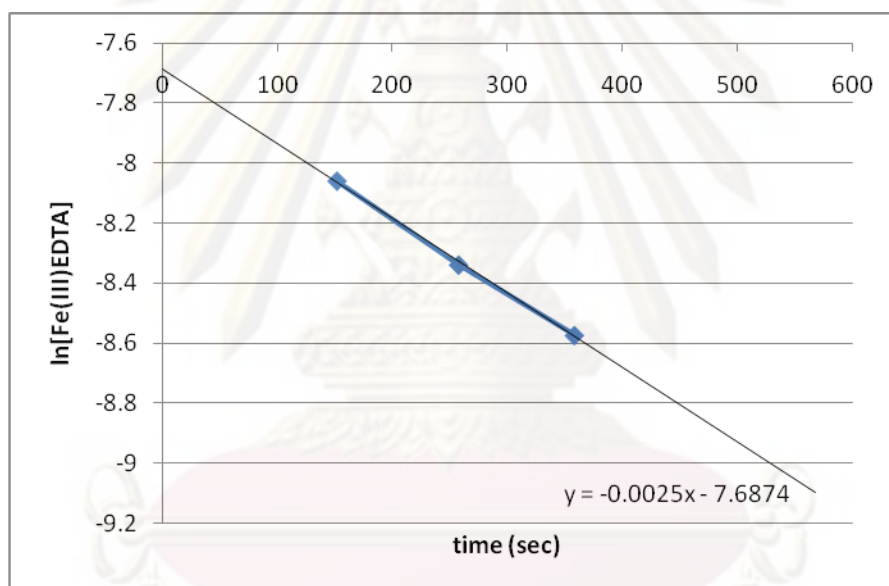
ในการคำนวณเพื่อตัวแปรต่างๆ ในสมการที่ (4.6) เราจะทำการคำนวณโดยแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ การหาค่า m จากการทดลอง 3.4.1 การดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ใน Fe-EDTA และหาค่า n จากการทดลอง 3.4.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของ Fe-EDTA

4.3.1 การคำนวณค่า m

ในการทดลอง 3.4.1 การดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ใน Fe-EDTA พบว่า ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดในระบบมี HS^- มากเกินไป จึงทำให้ความเข้มข้นของ HS^- ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA เพียงอย่างเดียวดังสมการที่ (4.7)

$$\text{Reduction rate} = k_{R1} [\text{Fe(III)EDTA}]^m \quad (4.7)$$

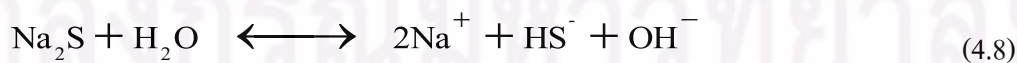
เมื่อนำผลการทดลองที่ได้ มาเขียนสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\text{Fe(III)-EDTA}]$ กับเวลา ดังรูปที่ 4.5 จะได้เป็นเส้นตรง แสดงให้เห็นได้ว่าความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่ง ($m=1$)



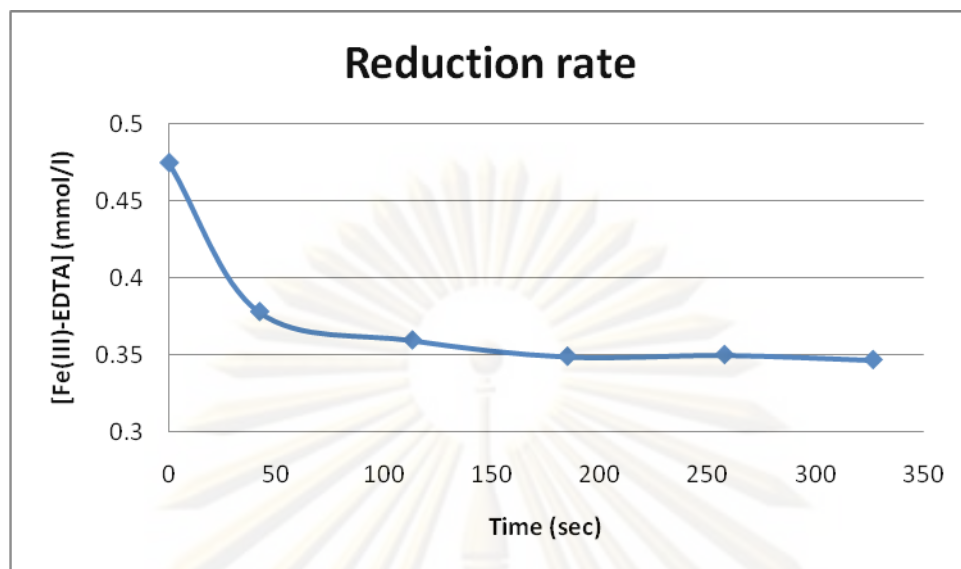
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ $\ln[\text{Fe(III)EDTA}]$ กับ เวลา ในปฏิกิริยารีดักชันของ Fe-EDTA กับ ไฮโดรเจนซัลไฟด์อ่อนเมื่อไฮโดรเจนซัลไฟด์อ่อนมากเกินไป

4.3.2 การคำนวณค่า n

ในการทดลอง 3.4.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของสาร Fe-EDTA กับ HS^- เราใช้โซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) ในการเตรียม HS^- โดยโซเดียมซัลไฟด์แตกตัวดังสมการที่ (4.8)



ผลการทดลอง 3.4.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของ Fe-EDTA ที่ได้เป็นดังรูป 4.6



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น Fe(III)-EDTA กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ pH 9.0

เมื่อเรานำมาคำนวณ โดยใช้สมการที่ (4.6) ดังนี้

$$\text{Reduction rate} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe(III)EDTA}]}{dt} = k_R [\text{Fe(III)EDTA}][\text{HS}^-]^n \quad (4.9)$$

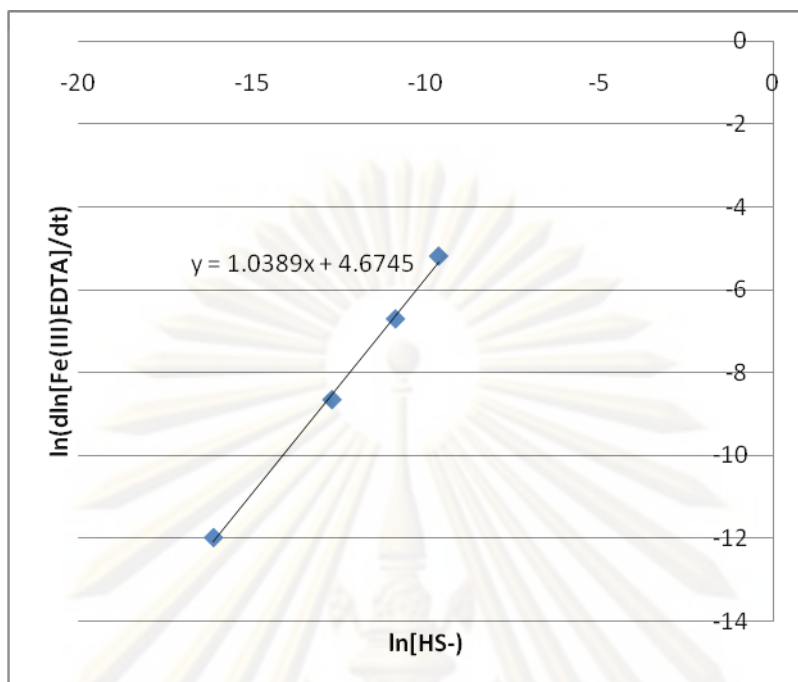
$$\frac{d \ln[\text{Fe(III)EDTA}]}{dt} = 2k_R [\text{HS}^-]^n \quad (4.10)$$

$$\ln \left(\frac{d \ln[\text{Fe(III)EDTA}]}{dt} \right) = n \ln[\text{HS}^-] + \ln 2k_R \quad (4.11)$$

ดังนั้นเมื่อเราสามารถหาค่า n ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \left(\frac{d \ln[\text{Fe(III)EDTA}]}{dt} \right)$

กับ $\ln[\text{HS}^-]$ ซึ่งได้ผลดังรูปที่ 4.7

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{d\ln[\text{Fe(III)EDTA}]}{dt}\right)$ กับ $\ln[\text{HS}^-]$ ที่ pH 9.0

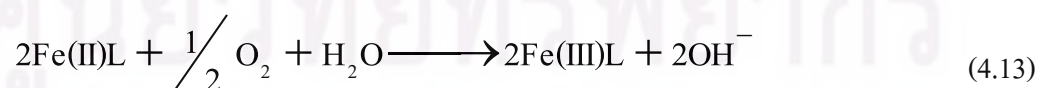
จากรูปที่ 4.7 พบว่าความชันของกราฟมีค่าใกล้เคียงกับ 1 ($n = 1$) ดังนั้นกฎอัตราของปฏิกิริยารีดักชันจะเป็นไปตามสมการที่ (4.12) คือ

$$\text{Reduction rate} = k_r [\text{Fe(III)EDTA}][\text{HS}^-] \quad (4.12)$$

จากสมการที่ (4.12) แสดงให้เห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบปฏิกิริยาลำดับที่สอง โดยจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA และ HS⁻

4.3 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

สมการโดยรวมของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe(III)-EDTA กับออกซิเจน (O₂) คือ



ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของกฎอัตราได้ดังนี้

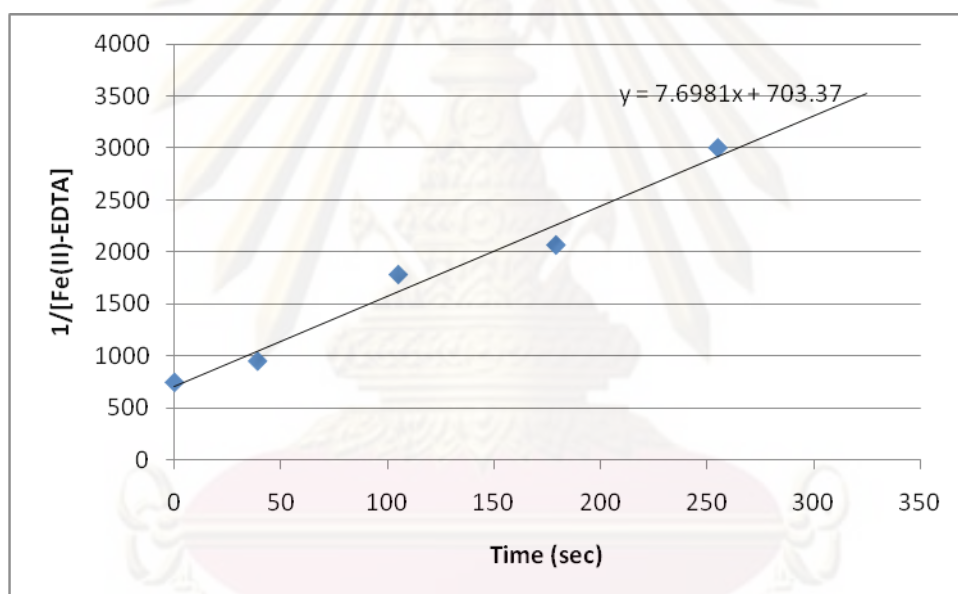
$$\text{Oxidation rate} = k_o [\text{Fe(II)EDTA}]^p [\text{O}_2]^q \quad (4.14)$$

แต่โดยทั่วไปปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe-EDTA ต้องการให้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเพื่อให้ลดปริมาณของ Fe-EDTA ที่อยู่ในช่วงออกซิเดชัน (เพื่อลดอัตราการเสื่อมสลายสาร) ดังนั้นเราจึงศึกษาเฉพาะในส่วนที่มีออกซิเจนมากเกินไป

เมื่อระบบมีออกซิเจนมากเกินไปจะมีผลทำให้ความเข้มข้นของออกซิเจนไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงสามารถเขียนกฎอัตราใหม่ได้ดังนี้

$$\text{Oxidation rate} = k_{o1} [\text{Fe(II)EDTA}]^p \quad (4.15)$$

ซึ่งเมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $1/[\text{Fe(II)EDTA}]$ กับเวลา พบว่ากราฟที่ได้เป็นเส้นตรงดังรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของ Fe(II)-EDTA กับอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นแบบปฏิกิริยาลำดับที่สอง ($p=2$)



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/[\text{Fe(II)EDTA}]$ กับเวลา ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe-EDTA กับออกซิเจนเมื่อออกซิเจนมากเกินไป

ดังนั้นกฎอัตราของปฏิกิริยาออกซิเดชันเมื่อออกซิเจนมากเกินไป เป็นดังสมการที่ (4.16)

$$\text{rate} = k_{o1} [\text{Fe(II)EDTA}]^2 \quad (4.16)$$

4.5 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่และอัตราการเสื่อมสลายของ Fe-EDTA

ในงานวิจัยนี้ เราจะเปรียบเทียบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของ Fe-EDTA โดยการเปรียบเทียบค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา ทั้งในปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน ขั้นตอนการคำนวณจะคล้ายคลึงกับการคำนวณในผลการทดลองที่ 4.3 และ 4.4 ซึ่งผลที่ได้เป็นดังตารางที่ 4.3

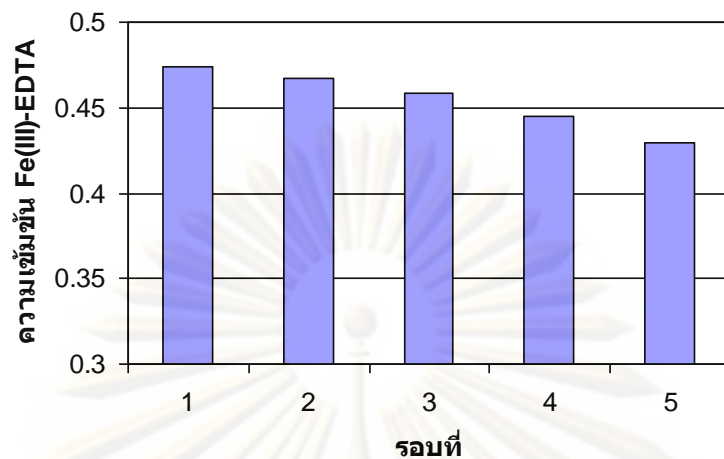
ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละรอบการทดลอง

| รอบที่ | k(reduction) | k(Oxidation) |
|--------|--------------|--------------|
| 1 | 13.48 | 7.70 |
| 2 | 13.33 | 7.87 |
| 3 | 13.86 | 7.94 |
| 4 | 13.75 | 7.69 |
| 5 | 13.97 | 7.89 |

จากตารางที่ 4.2 เราพบว่า ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน ในการทดลองทุกรอบมีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่า Fe-EDTA สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยที่ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเท่าเดิม

แม้ว่าสาร Fe-EDTA จะสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ดี แต่ในขั้นตอนนำสารกลับมาใช้ใหม่ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้น ทำให้เกิดการเสื่อมสลายของสาร Fe-EDTA ขึ้น ทำให้ปริมาณของ Fe-EDTA มีปริมาณลดลง โดยในการทดลองนี้ เราพบว่าอัตราการเสื่อมสลายของสาร Fe-EDTA โดยเฉลี่ยจะมีค่าประมาณ 3% ต่อ 1 รอบการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 4.9

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



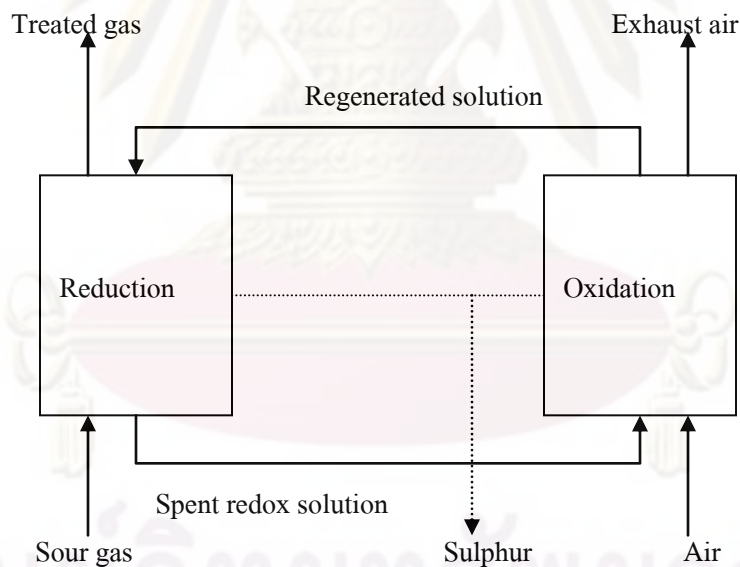
รูปที่ 4.9 ความเข้มข้นของ Fe-EDTA ในแต่ละรอบการทดลอง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

การประยุกต์การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วย Fe-EDTA ในอุตสาหกรรม

ในการออกแบบการใช้วิธี Liquid redox ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์นั้น จะแบ่งออกเป็นสองส่วนคือ ขั้นตอนการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งเราจะเรียกว่าขั้นตอน ปฏิริยารีดักชัน และ ขั้นตอนการนำสารรีดอกซ์กลับมาใช้ใหม่จะเรียกว่าขั้นตอนปฏิริยาออกซิเดชัน ดังรูปที่ 5.1 โดยสาเหตุที่ต้องแบ่งสองขั้นตอนออกจากกันเนื่องจาก ในขณะที่เกิดปฏิริยารีดักชัน หากมีออกซิเจนในระบบด้วยแล้ว จะทำให้ Fe-EDTA เกิดปฏิกิริยากับ HS^- เป็น Fe_2S_3 ซึ่ง Fe_2S_3 จะไม่สามารถนำกลับไปใช้ใหม่ได้ จึงทำให้ Fe-EDTA ในระบบลดลงและ Fe_2S_3 ยังถือว่าเป็นของเสียอีกด้วย ดังนั้นในสายของขั้นตอนปฏิริยารีดักชัน ไปสู่ขั้นตอนปฏิริยาออกซิเดชัน (Spent redox solution) จะต้องไม่มีไฮโดรเจนซัลไฟด์ละลายอยู่ในระบบ และในสายของขั้นตอนปฏิริยาออกซิเดชัน ไปสู่ขั้นตอนปฏิริยารีดักชัน (Regenerated solution) จะต้องไม่มีออกซิเจนเช่นกัน



รูปที่ 5.1 กระบวนการรีดอกซ์ในเฟสของเหลว

การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ในอุตสาหกรรมนั้น ปัจจัยที่ต้องคำนึงถึงคือ ประสิทธิภาพในการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ และความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์ ซึ่งประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะขึ้นอยู่กับอัตราการดูดซึมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และจลนศาสตร์ของปฏิริยารีดักชันระหว่าง Fe-EDTA กับไฮโดรเจนซัลไฟด์อ่อนจะอยู่ในส่วนของขั้นตอนปฏิริยารีดักชัน และ

ส่วนความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์จะขึ้นอยู่กับอัตราการเติม Fe-EDTA เนื่องจากการเสื่อมสลายของ Fe-EDTA ในขั้นตอนปฏิกิริยาออกซิเดชัน

5.1 ขั้นตอนปฏิกิริยารีดักชัน

ประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ในโรงงานปิโตรเลียมต้องมีประสิทธิภาพไม่น้อยกว่า 99.5% เพื่อป้องกันไม่ให้เครื่องมือได้รับความเสียหาย โดยประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ก็คืออัตราการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (5.1)

ประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

$$= \left(1 - \frac{\text{ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาออก}}{\text{ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้า}} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

ในการทดลองเพื่อหาประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ของงานวิจัยนี้ เราทำการทดลองในถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่องเป็นแบบ Bubble column โดยทั่วไปแล้วการดูดซึมก๊าซให้อยู่ในสถานะของเหลวปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซึม คือเวลาที่ก๊าซสัมผัสอยู่ในของเหลว (Contact time) และพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว โดยที่เวลาในการดูดซึมเราสามารถหาได้จากเวลาที่ฟองก๊าซเข้าสู่ของเหลวจนกระทั่งฟองก๊าซลอยขึ้นสู่ผิวของเหลว ซึ่งในงานวิจัยนี้เราจะทำการวัดโดยใช้กล้องวิดีโอจับภาพฟองก๊าซ ได้ผลการวัดเวลาที่ก๊าซสัมผัสอยู่ในของเหลว แสดงในตารางที่ 5.1

ส่วนในการหาพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว เราจะ มีข้อสมมุติให้ฟองก๊าซมีลักษณะเป็นทรงกลมทั้งหมด ขนาดเท่ากันทุกฟองและทุกฟองก๊าซมีความเร็วเท่า กัน ดังนั้นเราจะหาพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวได้โดยแสดงในสมการที่ (5.1) – (5.5)

พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว

$$= \text{จำนวนฟองก๊าซ} \times \text{พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว 1 ฟองก๊าซ} \quad (5.1)$$

$$\text{จำนวนฟองก๊าซ} = \frac{\text{ปริมาตรของก๊าซในระบบทั้งหมด}}{\text{ปริมาตรของฟองก๊าซ 1 ฟอง}} \quad (5.2)$$

ปริมาตรของก๊าซในระบบทั้งหมด

$$= \text{อัตราการไหลของก๊าซ} \times \text{เวลาที่ก๊าซสัมผัสอยู่ในของเหลว} \quad (5.3)$$

$$\text{ปริมาตรของฟองก๊าซ 1 ฟอง} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\text{เส้นผ่านศูนย์กลางของฟองก๊าซ}}{2} \right)^3 \quad (5.4)$$

$$\text{พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว 1 ฟองก๊าซ} = 4\pi \left(\frac{\text{เส้นผ่านศูนย์กลางฟองก๊าซ}}{2} \right)^2 \quad (5.5)$$

เพื่อหาพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว (ตามสมการ (5.1) – (5.5)) เราจำเป็นต้องหาเส้นผ่านศูนย์กลางของฟองก๊าซ โดยเส้นผ่านศูนย์กลางของฟองก๊าซเราจะวัดโดยใช้การถ่ายภาพฟองก๊าซซึ่งในถึงปฏิกรณ์จะมีภาคตัดอยู่บริเวณกึ่งกลางของถังปฏิกรณ์ในแนวเส้นผ่านศูนย์กลางของถังปฏิกรณ์ เพื่อให้ง่ายต่อการวัดขนาดฟองก๊าซ ซึ่งผลการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของฟองก๊าซแสดงในตารางที่ 5.1

และเพื่อให้สามารถเปรียบเทียบประสิทธิภาพของระบบถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการดูดซึมก๊าซเข้าสู่สถานะของเหลวชนิดต่างๆกัน ไม่ว่าจะเป็น bubble column, airlift reactor หรือ spray tower เป็นต้น ค่าที่ใช้ในการเปรียบเทียบของระบบถังปฏิกรณ์แบบนี้คือค่าสัดส่วนของ พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว ต่อ ปริมาตรทั้งหมดของระบบ (Area/Volume) โดยที่ปริมาตรทั้งหมดของระบบ หมายถึง ปริมาตรรวมของของเหลวและก๊าซ ซึ่งสามารถคำนวณ ค่าพื้นที่ผิวสัมผัส ระหว่างก๊าซกับของเหลว ต่อ ปริมาตรทั้งหมดของระบบได้ ตามสมการที่ (5.6) – (5.7) (ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 5.1)

พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวต่อปริมาตรทั้งหมด (Area/Volume)

$$= \frac{\text{พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว}}{\text{ปริมาตรทั้งหมด}} \quad (5.6)$$

$$\text{ปริมาตรทั้งหมด} = \text{ปริมาตรของเหลว} + \text{ปริมาตรก๊าซ} \quad (5.7)$$

ตารางที่ 5.1 แสดงพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวต่อปริมาตรทั้งหมด (Area/Volume) โดยความเข้มข้นของก๊าซขาเข้า 0.5% ที่อัตราการไหลของก๊าซต่างๆ

| Gas flow rate (l/min) | Diameter bubble (cm) | Contact time (sec) | Area/Volume (cm ⁻¹) |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 0.8 | 0.180 | 2.06 | 1.459 |
| 0.5 | 0.182 | 2.13 | 0.947 |
| 0.3 | 0.187 | 2.27 | 0.596 |

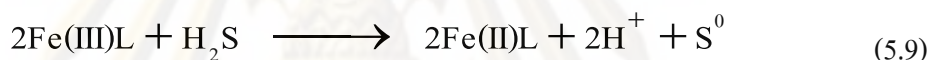
จากตารางที่ 5.1 เมื่อพิจารณาที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.5 % อัตราไหล 0.5 ลิตร ต่อ นาที แล้ว พบว่าฟองก๊าซมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 0.182 เซนติเมตร เวลาที่ก๊าซสัมผัสอยู่ในของเหลว (Contact time) 2.13 วินาที เราสามารถคำนวณเพื่ออัตราส่วนระหว่างพื้นที่ที่เกิดการดูดซึมต่อปริมาตรได้ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.947 เซนติเมตร⁻¹

และในการทดลองในถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่องนี้ เรายังพบอีกว่าประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะลดลงที่เวลามากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณสะสมของไฮโดรเจนซัลไฟด์ใน

ระบบที่เพิ่มสูงขึ้น (ตารางที่ 5.2) โดยปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่สะสมในระบบ เกิดจากปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกดูดซึมเข้าสู่ระบบที่เหลือจากหลังเข้าทำปฏิกิริยากับ Fe(III)EDTA โดยปริมาณก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกดูดซึมนั้น เราสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (5.8) (แสดงผลการคำนวณในตารางที่ 5.2)

$$\begin{aligned} & \text{ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกดูดซึม} \\ &= \left(\text{ความเข้มข้นของก๊าซ H}_2\text{S ขาเข้า} - \text{ความเข้มข้นของก๊าซ H}_2\text{S ขาออก} \right) \\ & \quad \times \frac{\text{ความหนาแน่นของก๊าซ} \times \text{อัตราการไหลของก๊าซ}}{\text{มวลโมเลกุลของ H}_2\text{S} \times \text{ปริมาตรของเหลว}} \times \text{เวลา} \end{aligned} \quad (5.8)$$

ส่วนปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดปฏิกิริยากับ Fe(III)-EDTA เราจะหาค่าโดยจะมีข้อสมมุติว่า Fe(III)-EDTA ที่หายไปนั้นเกิดจากการทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกดูดซึม ดังนั้น ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดปฏิกิริยาจึงคิดเป็นครึ่งหนึ่งของ Fe(III)-EDTA ที่หายไปตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometric) ตามสมการที่ (5.9) (แสดงผลการคำนวณในตารางที่ 5.2)



ตารางที่ 5.2 แสดงอัตราการสะสมของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในระบบเมื่อก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.5 % ที่อัตราการไหล 0.5 ลิตรต่อนาที

| Time (min) | 1 | 2 | 3 |
|--|-------|-------|-------|
| H ₂ S ที่ถูกดูดซึมเข้าสู่ระบบ (mmol/l) | 0.140 | 0.278 | 0.404 |
| H ₂ S ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (mmol/l) | 0.024 | 0.046 | 0.066 |
| H ₂ S ที่สะสมอยู่ในระบบ (mmol/l) | 0.116 | 0.232 | 0.338 |
| ความเข้มข้นของก๊าซ H ₂ S ขาออก (ppm) | 25 | 50 | 200 |
| ประสิทธิภาพในการกำจัด H ₂ S (%) | 99.5 | 99 | 96 |

จากตารางที่ 5.2 พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์นั้นจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อยู่ในระบบ และเมื่อพิจารณาที่ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้า 0.5 % ที่อัตราการไหล 0.5 ลิตรต่อนาที พบว่าถ้าต้องการประสิทธิภาพในการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์มีค่าไม่น้อยกว่า 99.5% ไม่ควรให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่สะสมในระบบเกินกว่า 0.116 mmol/l

ในการควบคุมความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่สะสมในระบบนั้น ปฏิกิริยารีดักชันระหว่าง Fe(III)EDTA กับไฮโดรเจนซัลไฟด์อ็อกไซด์ (ที่แตกตัวมาจากไฮโดรเจนซัลไฟด์) จะทำให้

ปริมาณการสะสมของไฮโดรเจนซัลไฟด์ลดลง ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันนี้เป็นแบบปฏิกิริยาลำดับที่ สองโดย อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA และ HS^- ดังที่ได้กล่าวมาแล้วใน บทที่ 4

ดังนั้นจึงต้องควบคุมปริมาณของ Fe(III)EDTA ในระบบให้เพียงพอต่อการ เกิดปฏิกิริยาเพื่อไม่ให้ในระบบมีปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์สะสมมากเกินไปที่ต้องการ

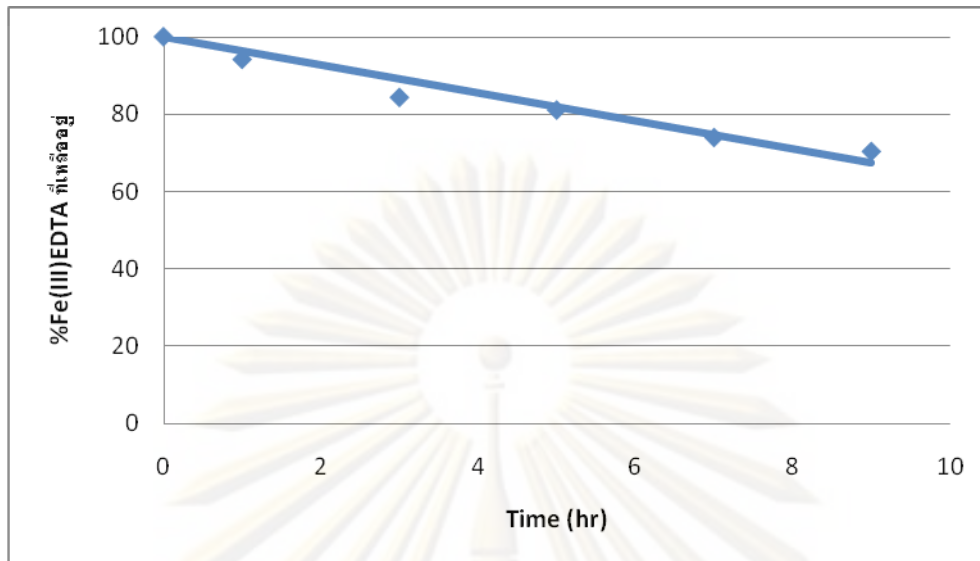
5.2 ขั้นตอนปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ในควบคุมปริมาณของ Fe-EDTA เพื่อไม่ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ลดลง จะต้องทำการเติม Fe-EDTA เนื่องจาก Fe-EDTA ที่ลดลงจากเสื่อมสลาย ซึ่ง การเสื่อมสลายของ Fe-EDTA ส่วนใหญ่จะเกิดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังที่ได้กล่าวมาแล้ว แต่เรายังพบอีกว่าหลังจากที่ Fe(II)EDTA ถูกเปลี่ยนเป็น Fe(III)EDTA ด้วยออกซิเจนตามขั้นตอนปฏิกิริยาออกซิเดชันจะมี Fe-EDTA ส่วนหนึ่งเสื่อมสลายไป และเมื่อทำการป้อนออกซิเจนต่อ อหลังจากที่ Fe(II)EDTA ไม่มีอยู่ในระบบ ยังพบว่า Fe-EDTA สามารถเกิดการเสื่อมสลายขึ้นเล็กน้อยดังรูปที่ 5.2

แต่โดยทั่วไป เพื่อไม่ให้มีออกซิเจนเข้าสู่ขั้นตอนปฏิกิริยารีดักชัน จึงควรปริมาณ Fe(II)EDTA มีมากกว่าออกซิเจนในระบบเพื่อให้ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับ Fe(II)EDTA จนหมด จึงเห็นได้ว่า หลังจากขั้นตอนปฏิกิริยาออกซิเดชันจะ ไม่มีออกซิเจนเหลืออยู่เลย ดังนั้นการเสื่อมสลายของ Fe-EDTA จึงเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe(II)EDTA เพียงอย่างเดียว

ในขั้นตอนปฏิกิริยาออกซิเดชันจะหาอัตราเสื่อมสลายได้โดย ในการทดลองเราพบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันจะใช้เวลา 12 นาทีจึงสิ้นสุดปฏิกิริยา โดยปริมาณของ Fe-EDTA จะเสื่อมสลายประมาณ 3% ของ Fe-EDTA ทั้งหมด (อัตราส่วนระหว่าง Fe(II)EDTA ต่อ Fe-EDTA ทั้งหมดก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็น 3:10) ซึ่งคิดเป็น 18% ต่อชั่วโมง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.2 อัตราการเสื่อมสลาย Fe-EDTA เมื่อออกซิเจนมากเกินไป

ดังนั้น เพื่อให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของไฮโดรเจนซัลไฟด์ เป็นไปตามที่เราต้องการ เราจึงต้องควบคุมความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA ก่อนเข้าสู่ขั้นตอนปฏิกิริยารีดักชัน โดยอัตราการเดิม Fe(III)-EDTA เนื่องจากการเสื่อมสลายโดยประมาณคือ 18% ต่อชั่วโมง แต่โดยทั่วไป Fe(II)-EDTA จะไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจนหมด (เพื่อให้ในระบบไม่มีออกซิเจน) ดังนั้นอัตราการเดิมของ Fe(III)-EDTA จึงต้องเพิ่มในส่วนของ Fe(II)-EDTA ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาคั่ว (ซึ่งอัตราส่วนระหว่าง Fe(III)-EDTA : Fe(II)-EDTA ก่อนเข้าสู่ขั้นตอนปฏิกิริยารีดักชันที่เหมาะสม จำเป็นต้องศึกษามากกว่านี้)

บทที่ 6

สรุปผลและข้อเสนอแนะของงานวิจัย

6.1 สรุปผลของงานวิจัย

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ ไม่ได้ใช้สภาวะเดียวกันกับในโรงอุตสาหกรรม จึงไม่สามารถใช้กับโรงงานอุตสาหกรรมโดยตรงได้ แต่จากงานวิจัยนี้ ทำให้เรามองเห็นความเป็นไปได้ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วย Fe-EDTA ในโรงงานอุตสาหกรรม เนื่องด้วยดังต่อไปนี้

ก. สารที่ใช้ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ลดลง เนื่องจากสามารถในการนำสารตั้งต้นกลับมาใช้ใหม่ได้ แม้ว่าจะมีการเสื่อมสลายแต่เมื่อเทียบวิธีการเดิมสารละลายต่าง วิธีนี้น่าจะเดิมสารตั้งต้นน้อยกว่ามาก

ข. ของเสียที่ได้ลดลง เพราะของเสียที่เกิดขึ้นจะเกิดจากการที่เสื่อมสลายของ Fe-EDTA เท่านั้น จากงานวิจัยนี้ เราใช้สภาวะบรรยากาศ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของ Fe-EDTA ไม่เกิน 5×10^{-5} โมลต่อลิตร ที่ pH 9 เราพบว่าในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ปฏิกริยารีดักชันของ Fe(III)-EDTA จะเป็นขั้นตอนกำหนดกระบวนการโดยกฎอัตราของปฏิกริยารีดักชันจะเป็นไปตามสมการที่ 6.1

$$\text{Reduction rate} = k_r [\text{Fe(III)EDTA}][\text{HS}^-] \quad k_r = 13.68 \text{ l/mmol sec} \quad (6.1)$$

และในการ Reduction rate = นำสาร Fe-EDTA กลับมาใช้ ใหม่พบว่าโดยกฎอัตราของปฏิกริยาออกซิเดชันในสภาวะที่ออกซิเจนมากเกินไปตามสมการ 6.2

$$\text{Oxidation rate} = k_o [\text{Fe(II)EDTA}]^2 \quad k_o = 7.82 \text{ l/mmol sec} \quad (6.2)$$

โดยที่พบว่าในขั้นตอนนี้จะเกิดการเสื่อมสลายของ Fe-EDTA โดยคิดเป็น 18% ต่อชั่วโมง ซึ่งสารเกิดขึ้นจากการเสื่อมสลายนี้ พบว่าไม่มีผลต่อจลนศาสตร์ของปฏิกริยารีดักชันและออกซิเดชันของ Fe-EDTA

จากข้อมูลในการทดลองที่ได้ เราสามารถออกแบบถังปฏิกรณ์ที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ถึง 99.5% โดย

ก. ต้องควบคุมความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในสารละลาย ต้องไม่เกิน 0.116 มิลลิโมลต่อลิตร

ข. ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสต่อปริมาตร ต้องมีค่าไม่น้อยกว่า 0.947 cm^{-1}

ค. อัตราการเติม Fe-EDTA อย่างน้อย 18% ต่อชั่วโมง

6.2 ข้อเสนอแนะของงานวิจัย

โดยทั่วไปสถานะที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมจะมีอุณหภูมิและความดันที่ต่างจากงานวิจัยนี้ ดังนั้นเพื่อให้สามารถออกแบบการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วย Fe-EDTA ได้ดียิ่งขึ้น จำเป็นต้องศึกษาถึงผลกระทบของอุณหภูมิและความดันต่อการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ปฏิกริยารีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเดชัน รวมถึงอัตราการเสื่อมสลายของ Fe-EDTA ด้วย

และอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ ใช้ในการออกแบบถึงปฏิกรณ์ในขั้นตอนปฏิกิริยาออกซิเดชันคือ อัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่าง Fe(III)-EDTA ต่อ Fe(II)-EDTA ในระบบก่อนและหลังเข้าสู่ขั้นตอนปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อให้สามารถหาสถานะที่อัตราการเสื่อมสลายเกิดขึ้นน้อยที่สุดได้



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- Brown, E.R., Mazzarella, J.D. Mechanism of oxidation of ferrous polydentate complexes by dioxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 222 (1987): 173–192.
- Das, T.N., Huie, R.E., Neta, P., Padmaja, S. Reduction potential of the sulfhydryl radical: pulse radiolysis and laser flash photolysis studies of the formation and reactions of SH^- and HSSH^- in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry A* 103 (1990): 5221–5226.
- Demmink, J.F.; Mehra, A. and Beenackers, A.C.M. Absorption Hydrogen Sulfide into Aqueous Solutions of Ferric Nitriooacetic Acid: Local Auto-Catalytic Effects. *Chemical Engineering Science* 57 (2002): 1723-1734
- Gustafson, R., Martell, A.E. Hydrolytic tendencies of ferric chelates. *Journal of Physical Chemistry* 67 (1963): 576–582.
- McManus, D. and Martell, A.E. The evolution, chemistry and applications of chelated ironhydrogen sulfide removal and oxidation processes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 117 (1997): 289-297.
- Phillips, D.J., Phillips, S.L. High temperature dissociation constants of HS^- and the standard thermodynamic values for S^{2-} . *Journal of Chemical and Engineering Data* 45 (2000): 981–987.
- Pich, S. and Larachi, F. Oxidation kinetics of Iron(II) complexes of trans-1,2-diaminocyclohexanetetraacetate (cdta) with dissolved oxygen: Reaction mechanism, parameters of activation and kinetic salt effects. *Chemical Engineering Science* 61 (2006): 3452 – 3462.
- Piche, S.; Ribeiro, N.; Bacaoui, A., and Larachi, F. Assessment of a Redox Alkaline/Iron-Chelate Absorption Process for the Removal of Dilute Hydrogen Sulfur in Air Emissions. *Chemical Engineering Science* 60 (2005): 6452-6461.
- Stuedel, R. Mechanism for the formation of elemental sulfur from aqueous sulfide in chemical and microbiological desulfurization processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35 (1996): 1417–1423.

Zhu, J., Petit, K., A.O., DeBolt S., Sevilla, M.D. Reactions of HS^- and S^{2-} with molecular oxygen, H_2S , HS^- , and S^{2-} : formation of SO_2^- , HSSH^- , HSS^{2-} , and HSS^- . *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991): 3676–3681.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

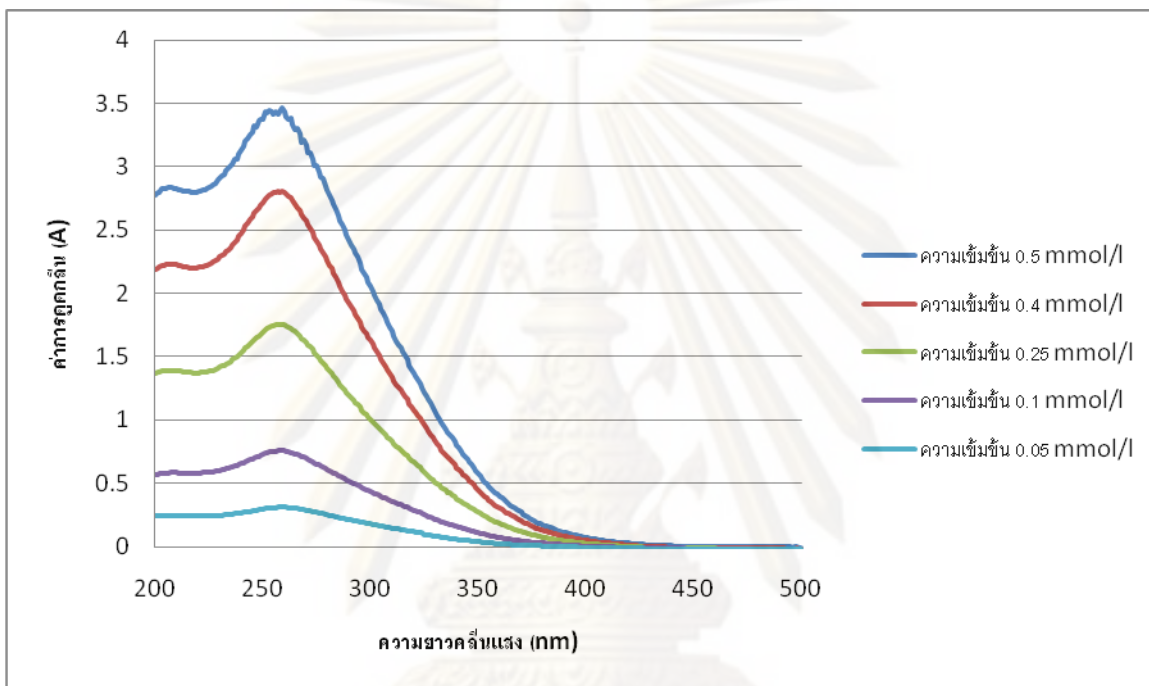


ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นแสงต่างๆของ Fe(III)-EDTA



รูปที่ ก แสดงการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นแสงต่างๆของ Fe(III)EDTA ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ภาคผนวก ข
ข้อมูลผลการทดลอง

ข-1. ผลการทดลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในการทดลองแบบกะ

ตารางที่ ข-1.1 แสดงผลการทดสอบรีดักชันรอบที่ 1

| เวลา | ความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA |
|------|----------------------------|
| 0 | 0.483663191 |
| 40 | 0.400002232 |
| 139 | 0.37435565 |
| 255 | 0.350186723 |
| 342 | 0.352419722 |
| 445 | 0.344669903 |

ตารางที่ ข-1.2 แสดงผลการทดสอบรีดักชันรอบที่ 2

| เวลา | ความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA |
|------|----------------------------|
| 0 | 0.467406796 |
| 40 | 0.373567532 |
| 113 | 0.341648788 |
| 213 | 0.335737909 |
| 309 | 0.335475203 |

ตารางที่ ข-1.3 แสดงผลการทดสอบรีดักชันรอบที่ 3

| เวลา | ความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA |
|------|----------------------------|
| 0 | 0.458486 |
| 37 | 0.368839 |
| 133 | 0.357411 |
| 218 | 0.336395 |
| 301 | 0.339547 |

ตารางที่ ข-1.4 แสดงผลการทดสอบรีดักชันรอบที่ 4

| เวลา | ความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA |
|------|----------------------------|
| 0 | 0.444212 |
| 41 | 0.369102 |
| 125 | 0.332585 |
| 212 | 0.331272 |
| 295 | 0.323785 |
| 380 | 0.332323 |

ตารางที่ ข-1.5 แสดงผลการทดสอบรีดักชันรอบที่ 5

| เวลา | ความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA |
|------|----------------------------|
| 0 | 0.432119 |
| 41 | 0.371466 |
| 119 | 0.331009 |
| 210 | 0.321946 |
| 300 | 0.32037 |
| 387 | 0.323128 |

ข-2. ผลการทดลองการออกซิเดชันในการทดลองแบบกะ

ตารางที่ ข-2.1 แสดงผลการทดสอบออกซิเดชันรอบที่ 1

| เวลา | ความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA |
|------|----------------------------|
| 0 | 0.380135 |
| 48 | 0.420224 |
| 142 | 0.447384 |
| 232 | 0.463442 |
| 341 | 0.472561 |
| 431 | 0.474147 |
| 536 | 0.474147 |
| 619 | 0.474147 |
| 716 | 0.474147 |
| 815 | 0.474147 |
| 929 | 0.474147 |

ตารางที่ ข-2.2 แสดงผลการทดสอบออกซิเดชันรอบที่ 2

| เวลา | ความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA |
|------|----------------------------|
| 0 | 0.335475 |
| 40 | 0.367788 |
| 133 | 0.409716 |
| 222 | 0.439652 |
| 310 | 0.463045 |
| 398 | 0.466614 |
| 486 | 0.466614 |
| 608 | 0.466614 |
| 694 | 0.466614 |
| 784 | 0.466614 |
| 874 | 0.466614 |

ตารางที่ ข-2.3 แสดงผลการทดสอบออกซีเดชันรอบที่3

| เวลา | ความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA |
|------|----------------------------|
| 0 | 0.339547 |
| 39 | 0.366474 |
| 122 | 0.401192 |
| 210 | 0.4154 |
| 294 | 0.4543 |
| 389 | 0.458486 |
| 473 | 0.458486 |
| 562 | 0.458486 |
| 688 | 0.458486 |
| 781 | 0.458486 |
| 882 | 0.458486 |

ตารางที่ ข-2.4 แสดงผลการทดสอบออกซีเดชันรอบที่4

| เวลา | ความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA |
|------|----------------------------|
| 0 | 0.332323 |
| 29 | 0.345195 |
| 107 | 0.38644 |
| 197 | 0.4048 |
| 286 | 0.4409 |
| 376 | 0.4447 |
| 467 | 0.4447 |
| 568 | 0.4447 |
| 655 | 0.4447 |
| 741 | 0.4447 |
| 847 | 0.4447 |

ตารางที่ ข-2.5 แสดงผลการทดสอบออกซิเดชันรอบที่ 5

| เวลา | ความเข้มข้นของ Fe(III)EDTA |
|------|----------------------------|
| 0 | 0.323128 |
| 30 | 0.345589 |
| 117 | 0.382631 |
| 216 | 0.392 |
| 318 | 0.426 |
| 408 | 0.4288 |
| 496 | 0.4288 |
| 584 | 0.4288 |
| 676 | 0.4288 |
| 760 | 0.4288 |
| 854 | 0.4288 |

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค
ตัวอย่างการคำนวณ

ค-1. พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวต่อปริมาตรทั้งหมด (Area/Volume)

ข้อมูลทั่วไป

- ปริมาตรของเหลว 600 มิลลิลิตร
- ความเข้มข้นก๊าซขาเข้า 0.5%

ข้อมูลที่ได้จากการวัด

| Gas flow rate (l/min) | Diameter bubble (cm) | Contact time (sec) |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 0.8 | 0.180 | 2.06 |
| 0.5 | 0.182 | 2.13 |
| 0.3 | 0.187 | 2.27 |

ข้อสมมุติ

- ฟองก๊าซมีลักษณะเป็นทรงกลมทั้งหมด
- ฟองก๊าซมีขนาดเท่ากันทุกฟอง
- ฟองก๊าซทุกฟองมีความเร็วเท่ากัน

การคำนวณ

ที่อัตราการไหล 0.5 ลิตรต่อวินาที มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางฟองก๊าซ 0.182 เซนติเมตร เวลาที่ก๊าซสัมผัสอยู่ในของเหลว 2.13 วินาที

พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว 1 ฟองก๊าซ

$$= 4\pi \left(\frac{\text{เส้นผ่านศูนย์กลางฟองก๊าซ}}{2} \right)^2 \quad (\text{ค-1.1})$$

$$= 4\pi \left(\frac{0.182}{2} \right)^2$$

$$= 0.104 \text{ cm}^2$$

ปริมาตรของฟองก๊าซ 1 ฟอง

$$= \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\text{เส้นผ่านศูนย์กลางของฟองก๊าซ}}{2} \right)^3 \quad (\text{ค-1.2})$$

$$= \frac{4}{3} \pi \left(\frac{0.182}{2} \right)^3$$

$$= 0.0032 \text{ cm}^3$$

ปริมาตรของก๊าซในระบบทั้งหมด

$$= \text{อัตราการไหลของก๊าซ} \times \text{เวลาที่ก๊าซสัมผัสอยู่ในของเหลว} \quad (\text{ค-1.3})$$

$$= \left(0.5 \times \frac{1000}{60} \right) \times 2.13$$

$$= 17.75 \text{ cm}^3$$

จำนวนฟองก๊าซ

$$= \frac{\text{ปริมาตรของก๊าซในระบบทั้งหมด}}{\text{ปริมาตรของฟองก๊าซ 1 ฟอง}} \quad (\text{ค-1.4})$$

$$= \frac{17.75}{0.0032}$$

$$= 5624 \text{ ฟอง}$$

พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว

$$= \text{จำนวนฟองก๊าซ} \times \text{พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว 1 ฟองก๊าซ} \quad (\text{ค-1.5})$$

$$= 5624 \times 0.104$$

$$= 584.92 \text{ cm}^2$$

ปริมาตรทั้งหมด = ปริมาตรของเหลว + ปริมาตรก๊าซ (ค-1.6)

$$= 600 + 17.75$$

$$= 617.75 \text{ cm}^3$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวต่อปริมาตรทั้งหมด (Area/Volume)

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\text{พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว}}{\text{ปริมาตรทั้งหมด}} \\
 &= \frac{584.92}{617.75} \\
 &= 0.0987 \text{ cm}^2/\text{cm}^3
 \end{aligned}
 \tag{ค-1.7}$$

ค-2. ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่สะสมในของเหลว

ข้อมูลทั่วไป

- ปริมาตรของเหลว 600 มิลลิลิตร
- ความเข้มข้นของ Fe-EDTA เริ่มต้น 0.362 mmol/l
- ความเข้มข้นก๊าซขาเข้า 0.5%
- ความหนาแน่นของก๊าซ 1.145 กรัมต่อลิตร
- มวลโมเลกุลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ 34.02 กรัมต่อโมล

ข้อมูลที่ได้จากการวัด

| Time (min) | 1 | 2 | 3 |
|---|-------|-------|-------|
| ความเข้มข้นของก๊าซ H ₂ S ขาออก (ppm) | 25 | 50 | 200 |
| ความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA (mmol/l) | 0.314 | 0.270 | 0.230 |

ข้อสมมุติ

Fe(III)-EDTA ที่หายไปนั้นเกิดจากการทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกดูดซึมเพียงอย่างเดียว

การคำนวณ

ที่เวลา 1 นาที ความเข้มข้นของก๊าซ H₂S ขาออกได้ 25 ppm

ประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

$$= \left(1 - \frac{\text{ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาออก}}{\text{ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้า}} \right) \times 100
 \tag{ค-2.1}$$

$$= \left(1 - \frac{25}{5000} \right) \times 100$$

$$= 99.5 \%$$

ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกดูดซึม

$$= (\text{ความเข้มข้นของก๊าซ } H_2S \text{ ขาเข้า} - \text{ความเข้มข้นของก๊าซ } H_2S \text{ ขาออก}) \quad (\text{ค-2-2})$$

$$\times \frac{\text{ความหนาแน่นของก๊าซ} \times \text{อัตราการไหลของก๊าซ}}{\text{มวลโมเลกุลของ } H_2S \times \text{ปริมาตรของเหลว}} \times \text{เวลา}$$

$$= \left(\frac{5000 - 25}{1000} \right) \times \frac{1.145 \times 0.5}{34 \times 0.6} \times 1$$

$$= 0.140 \text{ mmol/l}$$

ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดปฏิกิริยา

$$= \frac{1}{2} (\text{ความเข้มข้นของ } H_2S \text{ เริ่มต้น} - \text{ความเข้มข้นของ } H_2S \text{ ที่เวลาต่างๆ}) \quad (\text{ค-2.3})$$

$$= \frac{1}{2} (0.362 - 0.314)$$

$$= 0.024 \text{ mmol/l}$$

ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกสะสม

$$= (\text{ปริมาณ } H_2S \text{ ที่ถูกดูดซึม} - \text{ปริมาณ } H_2S \text{ ที่เกิดปฏิกิริยา}) \quad (\text{ค-2.4})$$

$$= 0.140 - 0.024$$

$$= 0.116 \text{ mmol/l}$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 19
ระหว่างวันที่ 26 – 27 ต.ค. 2552 ณ เฟลิกซ์ ริเวอร์ แคว รีสอร์ท กาญจนบุรี

การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยสารละลาย Fe-EDTA

พันธิน บุศยศิลป์* , อาทิวรรณ โชติพฤษ, วิทย์ สุนทรนนท์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการประยุกต์ใช้สารละลาย Chelating agent ของเหล็กเพื่อกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) จากโรงงานงานอุตสาหกรรมปิโตรเลียม โดยเลือก Fe-EDTA เนื่องจากเหตุผลทางด้านความเสถียรและต้นทุนในการดำเนินงาน การทดลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลักคือ (ก) การกำจัดก๊าซ H_2S ซึ่งสภาวะในการทดลองประกอบด้วย สารละลาย Fe(III)-EDTA เข้มข้นไม่เกิน 0.5 มิลลิโมลต่อลิตร อัตราการป้อนก๊าซในช่วง 0.3-0.7 ลิตรต่อนาที ที่ความเข้มข้นของก๊าซ H_2S ขาเข้าไม่เกิน 1% และ (ข) การคืนสภาพของสารละลาย Fe(III)-EDTA ซึ่งมีสภาวะในการทดลองคือ อัตรา การป้อนอากาศ 0.5 ลิตรต่อนาที

จากการทดลองพบว่าค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ที่เหมาะสมสำหรับการทดลองนี้มีค่าเท่ากับ 9 (ประสิทธิภาพมากกว่า 99%) ซึ่งขั้นตอนการดูดซับก๊าซ H_2S เข้าสู่สารละลายจะเกิดเร็วมากเมื่อเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Fe(III)-EDTA ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Fe(III)-EDTA จัดเป็น Limiting step ของการกำจัดก๊าซ H_2S และมีการเสื่อมสลายของสารละลาย Fe-EDTA ประมาณ 2-3% ต่อรอบของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ขั้นตอนการคืนสภาพสารละลาย Fe(III)-EDTA)

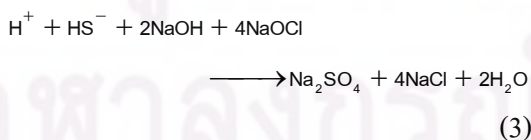
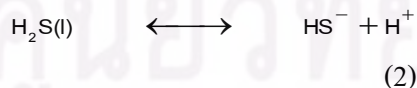
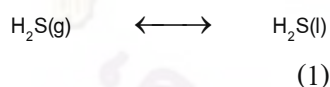
1. บทนำ

โดยทั่วไป วัตถุประสงค์ของโรงงานอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี มักมีกำมะถันเป็นส่วนประกอบแต่จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบและแหล่งที่มา เมื่อ

นำวัตถุดิบดังกล่าวมาผ่านกระบวนการต่างๆ อาจก่อให้เกิดสารประกอบกำมะถัน รูปแบบต่างๆขึ้น ในสายผลิตภัณฑ์ ทั้งขั้นกลางและขั้นปลาย สำหรับสายการผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ เรามักพบสารประกอบของกำมะถันในรูปก๊าซ

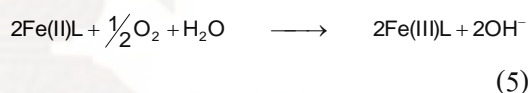
ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ซึ่งก๊าซ H_2S นี้เป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีความรุนแรงมาก จะทำให้อุปกรณ์เกิดการผุกร่อนได้เร็วขึ้น เราจึงจำเป็นต้องมีการกำจัดก๊าซ H_2S ออกจากระบบ

โดยทั่วไป การกำจัดก๊าซ H_2S จะทำโดยการเติมสารละลายต่าง ตามสมการที่ (1) - (3) โดยประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซ H_2S จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการดูดซับก๊าซ H_2S ดังสมการ (1) - (2) และการเติมสารละลายต่าง เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) จะช่วยในการดูดซับก๊าซ H_2S ดีขึ้น และเติมสารโซเดียมไฮโปคลอไรท์ ($NaOCl$) จะทำให้สารประกอบซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นตกตะกอนเป็นโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) ดังสมการ (3) ซึ่งวิธีการกำจัดก๊าซ H_2S ด้วยวิธีนี้ มีข้อเสียคือตะกอนของสารประกอบซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นจะเป็นของเสียในระบบที่ต้องนำไปกำจัดต่อไปอย่างเหมาะสม และสารละลายต่างที่เติมเข้าไปไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ จึงทำให้ต้องสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการกำจัดก๊าซ H_2S เป็นจำนวนมาก

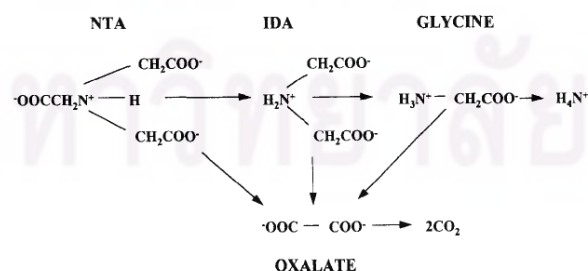


วิธีการรีดอกซ์ของของเหลว (Liquid Redox) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมนำมาใช้ในการ

กำจัดก๊าซ H_2S โดยวิธีการนี้เป็นการนำสารละลายรีดอกซ์ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ เข้ามาทำปฏิกิริยารีดอกซ์กับก๊าซ H_2S ที่ละลายอยู่สถานะของเหลว ซึ่งปฏิกิริยานี้ จะเกิดการรีดิวซ์ไอออนของโลหะ เช่น เหล็กจาก $3+$ เป็น $2+$ และ H_2S จะถูกออกซิไดซ์เป็นซัลเฟอร์ ดังสมการ (4) โดยที่เราสามารถแยกซัลเฟอร์ออกได้โดยการกรอง ซึ่งวิธีนี้จะทำให้ไม่เกิดของเสียขึ้นในระบบ อีกทั้งสารละลายรีดอกซ์ที่ถูกรีดิวซ์แล้วนั้นสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยการออกซิไดซ์กับออกซิเจน ดังสมการ (5) ทำให้เห็นได้ว่าการใช้วิธี รีดอกซ์ของของเหลวนั้น มีข้อดีคือ ไม่เกิดของเสียขึ้น และสารตั้งต้นที่ใช้กำจัดก๊าซ H_2S สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ [1,3]



จากงานวิจัยที่ผ่านมา นั้น แม้ว่าสารละลายรีดอกซ์จะสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ในกระบวนการ ออกซิเดชัน แต่ในขณะเดียวกัน สารละลายรีดอกซ์จะเกิดเสื่อมสลายขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันเช่นกัน [1,2] ดังแสดงในรูปที่ 1



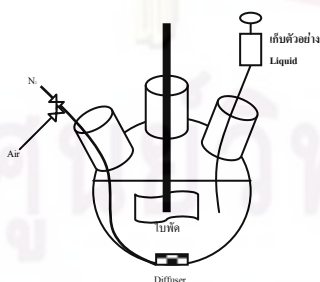
รูปที่ 1 แสดงการเชื่อมสายของสาร NTA (เป็น ligand ชนิดหนึ่ง)

และจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการกำจัดก๊าซ H_2S โดยใช้สารละลายรีดอกซ์นั้นเป็นส่วนสำคัญในการออกแบบถังปฏิกรณ์ แต่ยังไม่มีการศึกษาอย่างแน่ชัด ในงานวิจัยนี้เราจึงศึกษาจลนศาสตร์ของการกำจัดก๊าซ H_2S โดยใช้สารละลายรีดอกซ์และการนำกลับมาใช้ใหม่ของสารละลายรีดอกซ์ รวมทั้งการเชื่อมสายของสารละลายรีดอกซ์ โดยสารละลายรีดอกซ์ที่ใช้ก็คือ Fe-EDTA เนื่องจากเป็นสารที่สามารถหาได้ง่ายและมีราคาถูก

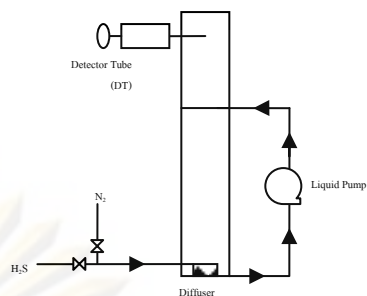
2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1. อุปกรณ์

ถังปฏิกรณ์แบบกะ (รูปที่ 2) และถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง (รูปที่ 3)



รูปที่ 2 ถังปฏิกรณ์แบบกะ



รูปที่ 3 ถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง

2.2. วิธีการทดลอง

2.2.1. จลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของสารละลาย Fe-EDTA

เตรียมสารละลาย Fe(III)EDTA 0.5 มิลลิโมลต่อลิตร โดยเตรียมจาก $NaFe(III)EDTA \cdot 2H_2O$ (Fluka) 0.403 กรัม ละลายในน้ำ 1 ลิตร จากนั้นนำสารละลายปริมาตร 600 มิลลิลิตร เทลงในถังปฏิกรณ์แบบกะ แล้วเตรียมสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) 0.006 โมลต่อลิตร โดยเตรียมจาก $Na_2S \cdot 9H_2O$ (Fluka) 0.144 กรัม ละลายในน้ำ 100 มิลลิลิตร โดยใช้ปริมาตร 10 มิลลิลิตร

ทำการกำจัดก๊าซออกซิเจนออกจากสารละลายด้วยไนโตรเจน โดยป้อนก๊าซไนโตรเจนให้มีอัตราการไหล 3 ลิตรต่อนาที และใบพัดกวนหมุนด้วยความเร็วรอบ 5 รอบต่อวินาทีเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่เตรียมไว้เทลงในถังปฏิกรณ์แบบกะ (ยังคงป้อนก๊าซไนโตรเจนอยู่ตลอดการทดลอง เพื่อไม่ให้มีก๊าซออกซิเจนเข้ามาในระบบ)

เก็บตัวอย่างสารละลายที่ได้ประมาณ 3 มิลลิลิตร เพื่อตรวจวัดความเข้มข้นของ Fe(III)-

EDTA ทุกๆ 1 นาที โดยตรวจวัดด้วย UV-spectrometer (ขั้นตอนการเก็บตัวอย่าง จนกระทั่งนำสารละลายไปตรวจวัดควรใช้เวลาให้เท่ากันทุกตัวอย่าง และไม่ควรมีเกิน 10 วินาที) จนกระทั่งความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III)-EDTA คงที่ จึงหยุดบันทึกค่า

2.2.2. จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลาย Fe-EDTA

หลังจากทำการทดลองที่ 2.2.1 แล้ว หยุดการป้อนก๊าซไนโตรเจน แล้วทำการป้อนอากาศแทนด้วยอัตราการไหล 3 ลิตรต่อนาที โดยเก็บตัวอย่างสารละลายและนำไปตรวจวัด ทุกๆ 1 นาที จนกระทั่ง ความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III)-EDTA คงที่

นำสารละลายที่ได้ไปกรอง แล้วเทกลับลงในถังปฏิกรณ์แบบกะ และนำกระดาษกรองที่ได้ไปอบให้แห้ง เพื่อหาความบริสุทธิ์ของซัลเฟอร์โดยใช้วิธี XRF และ XRD

2.2.3. ความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ และอัตราการเสื่อมสลายของสารละลาย Fe-EDTA

ขั้นตอนในการทดลองที่ 2.2.1 จนเสร็จสิ้น การทดลองที่ 2.2.2 เราถือว่าเป็นการทำการทดลองครบ 1 รอบการทดลอง โดยที่สารละลายที่ได้จากการทดลองที่ 2.2.2 นั้น จะนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการทดลองรอบถัดไป

โดยเราจะทำการทดลองเป็นจำนวนทั้งหมด 5 รอบการทดลอง เพื่อทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ และการเสื่อมสลายของสารละลาย Fe-EDTA

2.2.4. การดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในสารละลาย Fe-EDTA

นำสารละลาย Fe(III)-EDTA 0.5 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 600 มิลลิลิตร เทลงในเครื่องถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง ทำการกำจัดก๊าซออกซิเจนออกจากสารละลายด้วยไนโตรเจน โดยป้อนก๊าซไนโตรเจนให้มีอัตราการไหล 3 ลิตรต่อนาที และอัตราการไหลย้อนกลับของของเหลวมีค่า 1 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้ในระบบไม่มี ก๊าซออกซิเจน แล้วปรับค่า pH โดยใช้สารละลาย NaOH ให้มีค่าเท่ากับ 9

ป้อนก๊าซ H_2S ให้มีอัตราการไหล 0.3 ลิตรต่อนาที ความเข้มข้น 0.5 % ตรวจวัดความเข้มข้นของก๊าซ H_2S ก่อนเข้าและออกถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่องด้วย Detector tube (ตรวจวัดหลังจากป้อนก๊าซเป็นเวลา 30 วินาที) พร้อมทั้งทำการตรวจวัดความเข้มของ Fe(III)-EDTA จนกระทั่งความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA มีค่าคงที่

เพิ่มอัตราการไหลของก๊าซ H_2S เป็น 0.5 ลิตรต่อนาที แล้วทำการทดลอง 2.2.4 ซ้ำ

เพิ่มความเข้มข้นของก๊าซ H_2S เป็น 0.8% แล้วทำการทดลอง 2.2.4 ซ้ำ

2.3. วิธีวิเคราะห์

2.3.1. UV-spectrometer

นำน้ำหรือสารตัวทำละลายใส่ลงในเครื่อง UV-spectrometer เพื่อทำ blank test จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างปริมาตรประมาณ 3 มิลลิลิตรใส่ลงในเครื่อง UV-spectrometer แล้วจึงเริ่มการดำเนินงานของเครื่อง UV-spectrometer เมื่อเครื่อง UV-spectrometer ดำเนินงานจนเสร็จ นำสารละลายตัวอย่างออกจากเครื่อง UV-spectrometer

2.3.2. Detector tube

นำ Detector tube มาต่อเข้ากับปั๊มก๊าซ โดยที่ Detector tube จะมีขนาดที่ใช้ในการวัดช่วงค่าความเข้มข้นของก๊าซ H_2S ต่างๆ กัน โดยที่เราจะต้องประมาณค่าความเข้มข้นของก๊าซ H_2S ก่อน แล้วเลือกใช้ Detector tube ที่เหมาะสมกับความเข้มข้นนั้นๆ

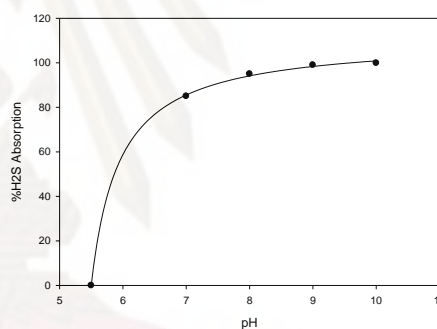
จากนั้นต่อ Detector tube เข้ากับบริเวณที่จะทำการตรวจวัดแล้วทำการดูดก๊าซตัวอย่างด้วยปั๊มก๊าซ เป็นปริมาตร 100 มิลลิลิตร เมื่อได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตรแล้วนำ Detector tube ออกจากระบบ แล้วจึงถอดปั๊มก๊าซออก แล้วอ่านค่าที่ได้

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

จากการศึกษาเราพบว่า pH เป็นส่วนสำคัญต่อประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซ H_2S เมื่อเราทำการทดลองถึงผลกระทบของ pH ที่มีต่อ

อัตราการดูดซึม ทดลองโดยเตรียมน้ำปริมาตร 600 มิลลิลิตรในถังปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง แล้วป้อนก๊าซ H_2S ที่มีความเข้มข้น 0.5% และมีอัตราการไหล 0.3 ลิตรต่อนาที แล้วจึงปรับค่า pH ให้ได้ตามต้องการโดยใช้ NaOH แล้วตรวจวัดความเข้มข้นของก๊าซ H_2S ขาออกเพื่อหาปริมาณที่ถูกดูดซึม ซึ่งผลการทดลองที่ได้เป็นไปตามรูปที่ 4

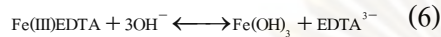
จากรูปที่ 4 เราจะเห็นได้ว่าการดูดซึมของก๊าซ H_2S ในน้ำจะเพิ่มขึ้นเมื่อ pH สูงขึ้น และจะดูดซึมได้ดีที่ pH ตั้งแต่ 8.5 ขึ้นไป



รูปที่ 4 การดูดซึมไฮโดรเจนซัลไฟด์ในน้ำ ที่ค่า pH ต่างๆ

อีกทั้งยังพบอีกว่าในการเตรียมสารละลาย Fe(III)-EDTA เมื่อเปลี่ยนแปลงค่า pH เพิ่มขึ้น โดยเราทำการเตรียมสารละลาย Fe(III)-EDTA ตามการทดลอง 2.2.1 แล้วปรับค่า pH โดยใช้ NaOH ให้ได้ตามต้องการจากนั้นทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที นำสารละลายที่ได้ไปตรวจวัด เราพบว่าปริมาณของ Fe(III)-EDTA ลดลง (รูปที่ 5) ซึ่งการที่ปริมาณของ Fe(III)-

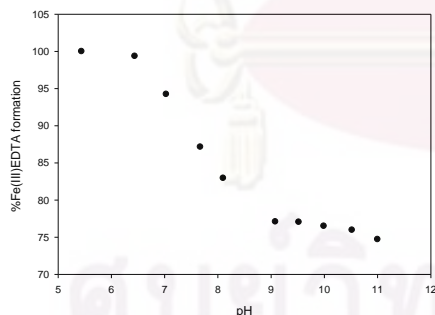
EDTA ลดลงนั้น เกิดมาจากการที่สารละลาย Fe(III)-EDTA ทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ในระบบ ให้เกิด Fe(OH)₃ ขึ้นดังสมการที่ 6



เพื่อให้การตรวจวัดมีความแม่นยำเรา

จำเป็นต้องให้ระบบมีค่า pH ในช่วงที่ Fe(III)-EDTA มีความเสถียร (เมื่อเปลี่ยนแปลงค่า pH เล็กน้อยไม่ทำให้ปริมาณของ Fe(III)-EDTA เปลี่ยนไป) ซึ่งเมื่อเราพิจารณาจากรูปที่ 5 เราพบว่าช่วง pH ที่ทำให้ Fe(III)-EDTA มีความเสถียร คือช่วง pH น้อยกว่า 6 และช่วง pH 9-10

และเมื่อเรานำมาเปรียบเทียบกับความสามารถในการดูดซึมของก๊าซ H₂S (รูปที่ 4) เราพบว่า ในช่วง pH 9-10 จะสามารถดูดซึมได้ดีกว่าในช่วง pH น้อยกว่า 6 จึงเป็นช่วง pH ที่มีความเหมาะสมมากกว่า



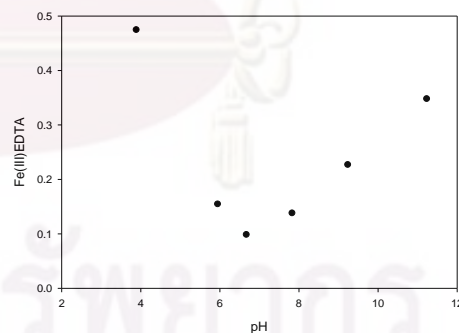
รูปที่ 5 ปริมาณของ Fe(III)-EDTA ที่ได้จากการเตรียมที่ pH ต่างๆ

แต่เมื่อเรานำสารละลาย Fe(III)-EDTA ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS)

โดยใช้เตรียมจากสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ตามการทดลองที่ 2.2.1 เราพบว่าเมื่อปฏิกิริยารีดักชันสิ้นสุด สารละลาย Fe(III)-EDTA ที่เหลืออยู่ในระบบ จะมีปริมาณไม่เท่ากันเมื่อระบบมีค่า pH ต่างกันดังรูปที่ 6

โดยในช่วง pH 9-10 เราพบว่า ปริมาณของ Fe(III)-EDTA จะเหลืออยู่มาก กล่าวคือ ปฏิกิริยาเกิดได้น้อยเมื่อ pH มีค่าสูงขึ้น เราจึงควรเลือก pH ที่มีค่าน้อยที่สุดเพื่อให้สารละลาย Fe(III)-EDTA เกิดปฏิกิริยาได้มากที่สุด

ดังนั้นจากปัจจัยของ pH ที่ส่งผลต่อการดูดซึมของ H₂S ความเสถียรของ Fe(III)-EDTA และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Fe(III)-EDTA เราพบว่าค่า pH เท่ากับ 9 (ซึ่งก๊าซ H₂S สามารถดูดซึมในสารละลายได้ 99% แสดงในรูปที่ 4) เป็นค่า pH ที่เหมาะสมที่สุดและเลือกใช้ค่านี้สำหรับการทดลองในงานวิจัยนี้



รูปที่ 6 แสดงความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA (mmol/L) ที่เหลือภายหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับโซเดียมซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์แบบกะ

3.1. จลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของ

สารละลาย Fe-EDTA (ถึงปฏิกิริยาแบบกะ)

ในการทดลองนี้ เราไม่สามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเมื่อให้โซเดียมซัลไฟด์มากเกินไป เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นน้อยมากจนไม่สามารถวัดค่าได้ และเราพบว่าในกรณีที่

สารละลาย Fe-EDTA มีมากเกินไป อัตราการเกิดของปฏิกิริยารีดักชันของสารละลาย Fe-EDTA ที่ขึ้นอยู่กับค่าโซเดียมซัลไฟด์จะอยู่ในรูปของ first order ตามสมการที่ 7

$$\text{Rate of reduction} = k_1[\text{HS}^-] \quad (7)$$

3.2. จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลาย Fe-EDTA (ถึงปฏิกิริยาแบบกะ)

ในการศึกษานี้ เราให้ออกซิเจนละลายในน้ำมีมากเกินไปเมื่อเทียบกับปริมาณของ Fe-EDTA ซึ่งเราพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลาย Fe-EDTA ที่ขึ้นอยู่กับค่า Fe(II)-EDTA อยู่ในรูปของ first order สมการที่ 8

$$\text{Rate of oxidation} = k_2[\text{Fe(II)EDTA}] \quad (8)$$

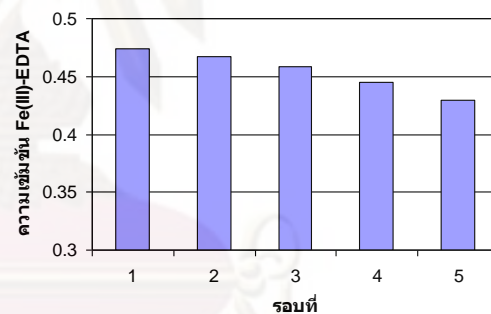
3.3. ความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่และการเสื่อมสลายของสารละลาย Fe-EDTA

เมื่อเราหาค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในแต่ละรอบ (1 รอบคือการเข้าสู่ขั้นตอนการรีดักชันแล้วเข้าสู่ขั้นตอนการออกซิเดชัน) พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกัน ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละรอบ

| รอบที่ | K(reduction) | K(Oxidation) |
|--------|--------------|--------------|
| 1 | 3.492 | 1.345 |
| 2 | 3.812 | 1.543 |
| 3 | 4.070 | 1.489 |
| 4 | 4.086 | 1.512 |
| 5 | 3.500 | 1.605 |

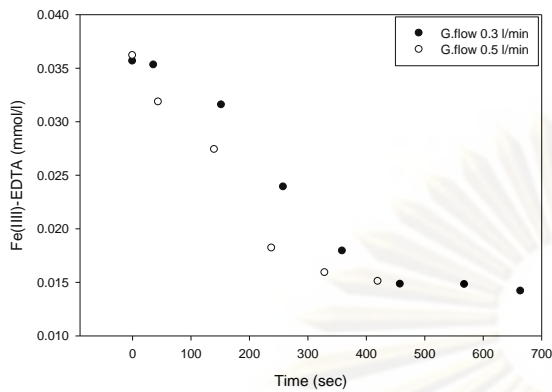
และยังพบอีกว่าสารละลาย Fe-EDTA ที่เสื่อมสลายไปในแต่ละรอบมีค่าประมาณ 2-3 % ดังรูปที่ 7



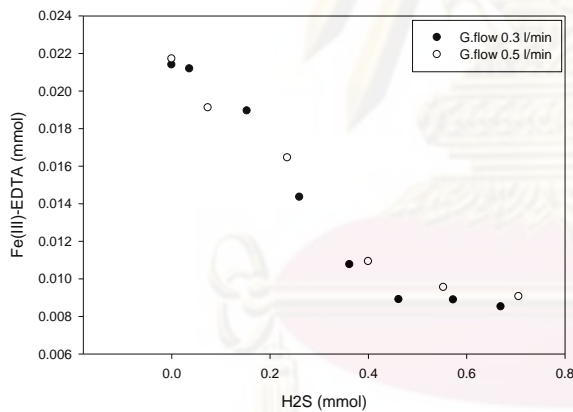
รูปที่ 7 ความเข้มข้นของ Fe-EDTA ในแต่ละรอบ

3.4. การดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในสารละลาย Fe-EDTA

ในการทดลองเมื่อเราเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซ H_2S พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น (รูปที่ 8) แต่ปริมาณโมลของ H_2S ที่เกิดปฏิกิริยามีค่าเท่าเดิม (รูปที่ 9)



รูปที่ 8 ความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA ที่เวลาต่างๆ ที่อัตราการไหลก๊าซ H_2S 0.3 และ 0.5 ลิตรต่อนาที โดยความเข้มข้นของก๊าซ H_2S ขาเข้า 0.5 % และ pH 9



รูปที่ 9 ปริมาณโมลของ Fe(III)-EDTA ที่ลดลง และ H_2S ที่เพิ่มขึ้นในระบบ ที่อัตราการไหลก๊าซ H_2S 0.3 และ 0.5 ลิตรต่อนาที โดยความเข้มข้นของก๊าซ H_2S ขาเข้า 0.5 % และ pH 9

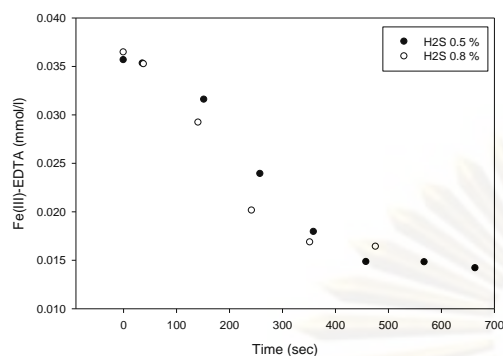
ซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นนั้น เกิดจากความเข้มข้นของ H_2S ที่

ละลายในสารละลาย Fe-EDTA สูงขึ้น จึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น ดังนั้น อัตราการดูดซึมของ H_2S ที่ pH 9 จะเกิดขึ้นเร็วมากเมื่อเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา

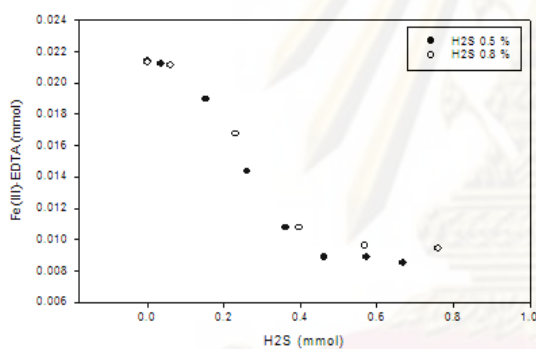
และเมื่อเราพิจารณาถึงปริมาณของ H_2S ที่เพิ่มขึ้นกับปริมาณของ Fe(III)-EDTA ที่ลดลงนั้น เราพบว่ามีความใกล้เคียงกันเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซ H_2S ซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่าปริมาณการใช้ H_2S จะคงที่ค่าหนึ่งเสมอเมื่อปริมาณของ H_2S ในสารละลายมากเกินพอ จึงทำให้ปริมาณสะสมของ H_2S ในสารละลายสูงขึ้น และเมื่อปริมาณสะสมของ H_2S ในสารละลายสูงขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซึมลดลงจนถึงค่าๆหนึ่งจะทำให้อัตราการดูดซึมของ H_2S คงที่ ดังสมการที่ 1



และเมื่อเราเพิ่มความเข้มข้นของก๊าซ H_2S เราจะพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย (รูปที่ 10) แต่จะพบว่าปริมาณโมลของ H_2S ที่เกิดปฏิกิริยามีค่าไม่เปลี่ยนแปลงเช่นเดียว กันกับการเพิ่มอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซ H_2S (รูปที่ 11)



รูปที่ 10 ความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA ที่เวลาต่างๆ ที่เข้มข้นของก๊าซ H_2S ขาเข้า 0.5 % และ 0.8 % โดยอัตราการไหลก๊าซ H_2S 0.3 ลิตรต่อนาที และ pH 9



รูปที่ 11 ปริมาณ โมลของ Fe(III)-EDTA ที่ลดลง และ H_2S ที่เพิ่มขึ้นในระบบที่เข้มข้นของก๊าซ H_2S ขาเข้า 0.5 % และ 0.8 % โดยอัตราการไหลก๊าซ H_2S 0.3 ลิตรต่อนาที และ pH 9

4. สรุปผลการทดลอง

ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

ประสิทธิภาพจะขึ้นอยู่กับอัตราการดูดซับของ H_2S โดยที่ความสามารถในการดูดซับของ H_2S จะขึ้นอยู่กับค่า pH เป็นสำคัญ ดังนั้น pH จึงเป็นตัวแปรที่สำคัญในการออกแบบระบบ และการ

ทดลองเรายังพบอีกว่า ความสามารถในการดูดซับของก๊าซ H_2S จะขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เพราะถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันสามารถเกิดได้ดี จะทำให้ปริมาณสะสมของ H_2S ในสารละลายในระบบไม่เกินจุดวิกฤต ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัด H_2S มีค่าเป็นไปตามที่ออกแบบไว้

ดังนั้นเราจำเป็นต้องทราบถึงปริมาณการสะสมของ H_2S ในสารละลายในระบบ เพื่อความคุมปริมาณของ Fe(III)-EDTA ในสารละลาย

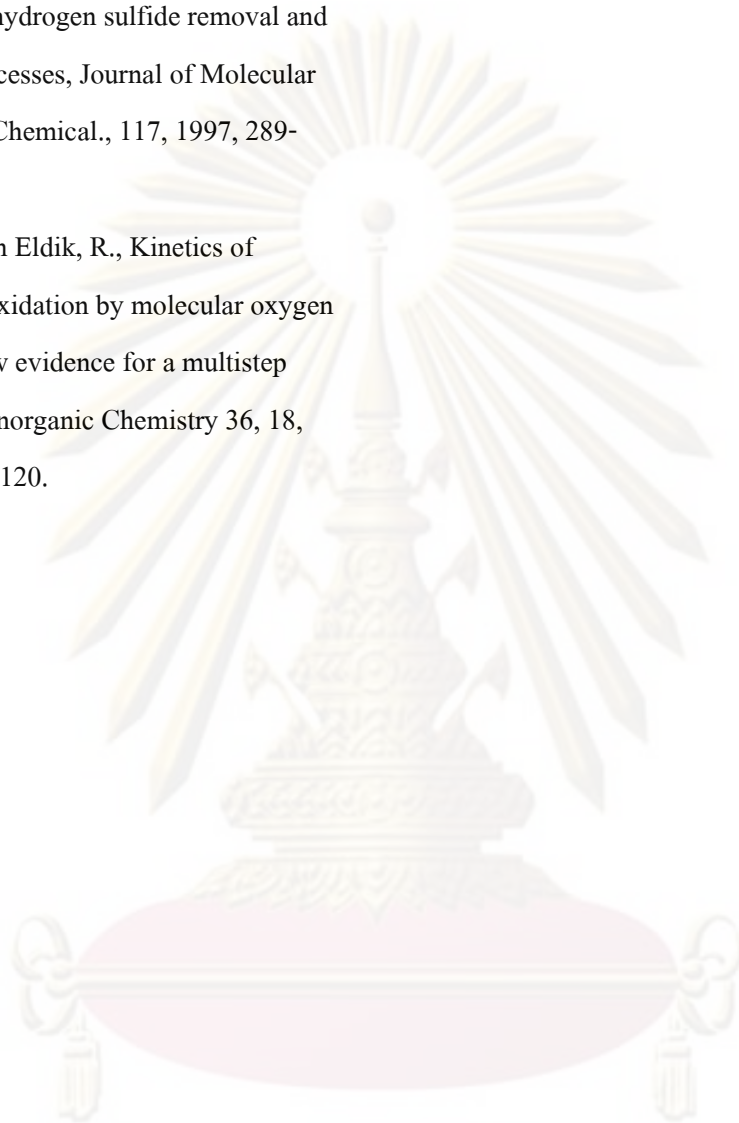
ในการทดลองนี้พบว่า pH ที่เหมาะสมกับการใช้สารละลาย Fe-EDTA กำจัดก๊าซ H_2S มีค่าเท่ากับ 9 โดยที่จะให้ประสิทธิภาพมากกว่า 99% โดยขั้นตอนการดูดซับก๊าซ H_2S เข้าสู่สารละลายจะเกิดเร็วมากเมื่อเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Fe(III)-EDTA ดังนั้นปฏิกิริยารีดักชันของ Fe(III)-EDTA เป็น limiting step ของการกำจัดก๊าซ H_2S และมีการเสื่อมสลายของสารละลาย Fe-EDTA ในปฏิกิริยาออกซิเดชันประมาณ 2-3% ต่อรอบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Demmink, J.F.; Mehra, A. and Beenackers, A.C.M., Absorption Hydrogen Sulfide into Aqueous Solutions of Ferric Nitrioloacetic Acid: Local Auto-Catalytic Effects, *Chem Eng Sci.*, 57, 2002, 1723-1734.

[2] McManus, D. and Martell, A.E., The evolution, chemistry and applications of chelated ironhydrogen sulfide removal and oxidation processes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, 117, 1997, 289-297.

[3] Seibig, S., van Eldik, R., Kinetics of [FeII(edta)] oxidation by molecular oxygen revisited. New evidence for a multistep mechanism. *Inorganic Chemistry* 36, 18, 1997, 4115–4120.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายพันสิน บุศยคิดลกุล เกิดเมื่อวันที่ 7 เมษายน 2525 ที่ อำเภอเมือง จังหวัดราชบุรี สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2546 หลังจากนั้นเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทหลักสูตร วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย