



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

สาขา

วิศวกรรมเคมี

ภาควิชา

เรื่อง สหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในปฏิกรณ์การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์และการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อนเหล็กอีดีทีเอ

Mass Transfer Correlation in a Reactor for H_2S Removal and Degradation of Iron EDTA Complex Solution

นามผู้วิจัย นางสาวพริษา อิศริวรรณ

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์สุนันท์ ลิ้มตระกูล, D.Sc.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์เทอดไทย วัฒนธรรม, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา วีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

สืบสิงห์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

สหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในปฏิกิริยการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์และ
การเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อนเหล็กอีดีทีเอ

Mass Transfer Correlation in a Reactor for H₂S Removal and
Degradation of Iron EDTA Complex Solution

โดย

นางสาวพริษา อิศริวรรณ

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2557

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พริยา อิศรวิรรณ 2557: สหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในปฏิกิริยาการจัดไฮโดรเจน
ซัลไฟด์และการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อนเหล็กอิตีเอ

ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชา
วิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์สุนันท์ ลิ้มตระกูล
D.Sc. 122 หน้า

กระบวนการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ประกอบด้วย
สองปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์ และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ
สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในดาวน์คัมเมอร์ ปฏิกิริยาแบบหมุนเวียนอัตโนมัติเหมาะสม
สำหรับการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์เนื่องจากสามารถรวมทั้งสองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเดียว
ได้ ทั้งนี้ข้อมูลอัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยารวมถึงพารามิเตอร์การถ่ายโอนมวลเป็นสิ่งจำเป็น
ในการออกแบบ และทำนายสภาวะการเดินเครื่องที่เหมาะสม อัตราจลนพลศาสตร์แท้ (Intrinsic
kinetic rate) ทราบจากข้อมูลการทดลองในปฏิกิริยาแบบกึ่งเฉพาะจุด ซึ่งในปฏิกิริยาการจัด
และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายมีค่า $-r_1 = 16.70 C_{H_2S} C_{Fe^{3+}}$ และ $-r_2 = 0.166 C_{O_2} C_{Fe^{2+}}^2$
ตามลำดับ ข้อมูลอัตราจลนพลศาสตร์นี้ถูกนำมาใช้ต่อในการหาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซและ
ของเหลว และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลว ในไรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์ใน
ปฏิกิริยาแบบหมุนเวียนอัตโนมัติ สหสัมพันธ์ของพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไร
เซอร์ และดาวน์คัมเมอร์ในปฏิกิริยาแบบหมุนเวียนอัตโนมัติคือ $a_{rs} D_{rs} = 0.02 Re_{rs}^{0.99} Re_{dn}^{0.03}$ และ
 $a_{dn} D_{dn} = 0.11 Re_{rs}^{0.03} Re_{dn}^{0.65}$ ตามลำดับ ส่วนสหสัมพันธ์ของการถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวในไร
เซอร์ และดาวน์คัมเมอร์ในปฏิกิริยาแบบหมุนเวียนอัตโนมัติ คือ $Sh_{rs} = 3.49 Re_{rs}^{1.01} Re_{dn}^{0.08}$ และ
 $Sh_{dn} = 5.07 Re_{rs}^{0.11} Re_{dn}^{0.81}$ ตามลำดับ โดยการพัฒนาสหสัมพันธ์ในไรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์มี
ประโยชน์ต่อการออกแบบและขยายขนาดปฏิกิริยานี้ นอกจากนี้ยังศึกษาชนิดของสารละลาย
บัฟเฟอร์ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพ Fe-EDTA โดยพบว่าสารละลาย Fe-EDTA เกิดการเสื่อมสภาพ
เป็น μ -oxo dimer $[Fe(III)-EDTA-O-Fe(III)-EDTA]^+$ และ สารเชิงซ้อน Fe(III)-อื่นๆ ได้แก่
Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-IDA การใช้สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดโซเดียมซิเตรท
สามารถลดการเสื่อมของ Fe-EDTA ได้ดีที่สุด เมื่อเทียบกับ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane
และ เบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์

Piriya Itsariwan 2014: Mass Transfer Correlation in a Reactor for H₂S Removal and Degradation of Iron EDTA Complex Solution. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Sunun Limtrakul, D.Sc. 122 pages.

The H₂S removal process via iron chelate solution consists of two steps; the removal reaction step in the riser and the solvent regeneration reaction step in the downcomer. An auto-circulating reactor is appropriate for H₂S removal due to the advantage of combining the two reaction step in a single reactor. Reactor analysis and design require kinetic and mass transfer information. The intrinsic kinetics were obtained from experimental data in a stirred cell type of reactor. The intrinsic kinetic rates are $-r_1 = 16.70C_{H_2S}C_{Fe^{3+}}$ and $-r_2 = 0.166C_{O_2}C_{Fe^{3+}}^2$ for removal and regeneration reactions, respectively, in S.I. units. These data were then used to measure the interfacial areas and the mass transfer coefficients of the liquid phase in an auto-circulating reactor for both removal (riser) and regeneration (downer) conditions. The correlations of interfacial areas in the riser and downcomer are $a_{rs}D_{rs} = 0.02 Re_{rs}^{0.99} Re_{dn}^{0.03}$ and $a_{dn}D_{dn} = 0.11 Re_{rs}^{0.03} Re_{dn}^{0.65}$, respectively. Furthermore the correlations of the liquid phase mass transfer coefficients of H₂S in the riser and O₂ in the downcomer are $Sh_{rs} = 3.49 Re_{rs}^{1.01} Re_{dn}^{0.08}$ and $Sh_{dn} = 5.07 Re_{rs}^{0.11} Re_{dn}^{0.81}$, respectively. The data and the correlations reported here would be useful for design and scale-up of this type of reactor. Moreover, the effect of types of buffer solution on the degradation of Fe-EDTA solution was investigated. The results show that Fe-EDTA complex solution is partially degraded to μ -oxo dimer, [Fe(III)-EDTA-O-Fe(III)-EDTA]⁴⁻ and other Fe-EDTA complex such as Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A and Fe(III)-IDA in the removal and regeneration steps. The degradation of Fe-EDTA solution in the system using sodium citrate as a buffer solution is minimum comparing to using tris-(hydroxymethyl) aminomethane, and sodium hydroxide.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องสหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในปฏิกิริยาการจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์และการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อนเหล็กอิตีทีเอ สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากการได้รับการสนับสนุนและความอนุเคราะห์ในด้านต่างๆ เกี่ยวกับการดำเนินงานวิจัย ดังนี้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สุนันท์ ลิ้มตระกูล อาจารย์ผู้ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และ ตรวจแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ที่เกี่ยวกับการดำเนินงานวิจัยนี้ทั้งทางทฤษฎีและทางปฏิบัติ ตลอดจนช่วยตรวจทานแก้ไขบทความและวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.เทอดไทย วัฒนธรรม และ Prof. Dr. P.A. Ramachandran อาจารย์ผู้ให้คำปรึกษาแนวทางการดำเนินงานวิจัยและข้อคิดเห็นในการแก้ปัญหา ตลอดจนช่วยตรวจทานแก้ไขบทความและวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบพระคุณประธานการสอบ ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก และ คณะกรรมการคุมสอบที่ได้กรุณาให้ข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ และ ตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์จนสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์และศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ หน่วยงานที่สนับสนุนทุนวิจัย

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมเคมีที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือในการวิเคราะห์ข้อมูล พี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ ในห้องปฏิบัติการ ที่ให้กำลังใจ และ คำแนะนำต่างๆ เกี่ยวกับงานวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และ ครอบครัวอิศริวรรณ ที่ให้กำลังใจ ปรารถนาดี คอยอยู่เคียงข้างตลอดในเวลาที่มามีปัญหาและอุปสรรคต่างๆ จนกระทั่งงานวิจัยสำเร็จลุล่วงด้วยดี

พริยา อิศริวรรณ

สิงหาคม 2557

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(6)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(9)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	4
การตรวจเอกสาร	6
อุปกรณ์และวิธีการ	33
อุปกรณ์	33
วิธีการ	37
ผลและวิจารณ์	52
สรุป	85
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	87
ภาคผนวก	90
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง	91
ภาคผนวก ข วิธีการคำนวณ	113
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	122

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ระดับความเป็นพิษของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ส่งผลกระทบต่อร่างกาย	7
2	โครงสร้างทางเคมีของสารประกอบเชิงซ้อน	13
3	ช่วงของการเกิดปฏิกิริยาและสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สอดคล้อง	28
4	สถานะการทดลองเพื่อศึกษาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-	37
5	EDTA คุณสมบัติทางกายภาพของสาร	38
6	สถานะการทดลองเพื่อศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์สำหรับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์	43
7	สถานะการทดลองเพื่อศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในดาวน์คัมเมอร์สำหรับการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA	44
8	สถานะการทดลองกรณีศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวสำหรับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์	49
9	สถานะการทดลองกรณีศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวสำหรับการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA	49
10	สถานะการทดลองการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในถังปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด	51
11	ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่สถานะความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่างๆ	53
12	ค่าอัตราโมดูลัส และ ค่า q สำหรับค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์	53
13	ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่สถานะความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนต่างๆ	54
14	ค่าอัตราโมดูลัส และ ค่า q สำหรับค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA	55
15	เปรียบเทียบค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ที่ได้จากการศึกษานี้กับการตรวจเอกสาร	56

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
16	ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์ 0.03 เมตร/วินาที และ ความเร็วก๊าซป้อนในดาวน์คัมเมอร์ 0.01 เมตร/วินาทีที่ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่างๆ 57
17	ค่าฮัททาโมดูลัส และ ค่า q สำหรับพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวบริเวณไรเซอร์สำหรับระบบการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ 58
18	ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในดาวน์คัมเมอร์ของระบบฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ความเร็วก๊าซออกซิเจนป้อนในดาวน์คัมเมอร์ 0.01 เมตร/วินาที และ ความเร็วก๊าซในโตรเจนป้อนในไรเซอร์ 0.03 เมตร/วินาทีที่ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนต่างๆ 58
19	ค่าฮัททาโมดูลัส และ ค่า q สำหรับค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวบริเวณดาวน์คัมเมอร์สำหรับระบบการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA 59
20	ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์ทุกสภาวะการทดลอง 60
21	ค่าฮัททาโมดูลัส และ ค่า q สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวในไรเซอร์สำหรับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ 66
22	ค่าฮัททาโมดูลัส และ ค่า q สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวในดาวน์คัมเมอร์สำหรับการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA 67
23	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์ และออกซิเจนในดาวน์คัมเมอร์ ที่ความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าทั้งในไรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์ค่าต่างๆ ของทุกสภาวะการทดลอง 70
24	ความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III) ที่เกิดขึ้นทั้งหมดในระบบจากการใช้สารละลายบัฟเฟอร์ต่างชนิดกันที่ได้จากการวัด และการคำนวณ Fe(III)-คีเลตอื่นๆ ที่เหลือ 75
25	ความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III) ที่เกิดขึ้นทั้งหมดในระบบจากการใช้ค่า pH ต่างกันที่ได้จากการวัด และการคำนวณ Fe(III)-คีเลตอื่นๆ ที่เหลือ 80

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่	หน้า
ก1 ความเข้มข้นของก๊าซ H_2S และ สารละลายเชิงซ้อน $Fe(III)$ -EDTA ในปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด	92
ก2 ความเข้มข้นของก๊าซ O_2 และ สารละลายเชิงซ้อน $Fe(II)$ -EDTA ในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน $Fe(II)$ -EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด	92
ก3 ความเข้มข้นของก๊าซ H_2S และ สารละลายเชิงซ้อน $Fe(III)$ -EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ H_2S ที่ไรเซอร์ 0.03 m/s และ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่ดาวคัมเมอร์ 0.01 และ 0.02 m/s	93
ก4 ความเข้มข้นของก๊าซ H_2S และ สารละลายเชิงซ้อน $Fe(III)$ -EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ H_2S ที่ไรเซอร์ 0.06 m/s และ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่ดาวคัมเมอร์ 0.01, 0.02 และ 0.03 m/s	94
ก5 ความเข้มข้นของก๊าซ H_2S และ สารละลายเชิงซ้อน $Fe(III)$ -EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ H_2S ที่ไรเซอร์ 0.09 m/s และ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่ดาวคัมเมอร์ 0.01, 0.02 และ 0.03 m/s	95
ก6 ความเข้มข้นของก๊าซ O_2 และ สารละลายเชิงซ้อน $Fe(II)$ -EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน $Fe(II)$ -EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ O_2 ที่ดาวคัมเมอร์ 0.01 m/s และ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่ไรเซอร์ 0.03, 0.06 และ 0.09 m/s	96
ก7 ความเข้มข้นของก๊าซ O_2 และ สารละลายเชิงซ้อน $Fe(II)$ -EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน $Fe(II)$ -EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ O_2 ที่ดาวคัมเมอร์ 0.02 m/s และ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่ไรเซอร์ 0.03, 0.06 และ 0.09 m/s	97

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่	หน้า
ก8 ความเข้มข้นของก๊าซ O_2 และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ O_2 ที่ดาวนั้คมเมอร์ 0.03 m/s และ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่ไรเซอร์ 0.06 และ 0.09 m/s	98
ก9 ความเข้มข้นของก๊าซ H_2S และสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)EDTA ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่ดาวนั้คมเมอร์ 0.01, 0.02 และ 0.03 m/s กรณีศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล	99
ก10 ความเข้มข้นของก๊าซ O_2 และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็ว N_2 ที่ไรเซอร์ 0.03, 0.06 และ 0.09 m/s กรณีศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล	100
ก11 ความเข้มข้นสารละลาย Fe-รวม, สารละลาย Fe(III) และ สารละลาย Fe(II) ในการศึกษาชนิดของสารละลาย buffer ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในถังปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด	101
ก12 ความเข้มข้นสารละลาย Fe-รวม, สารละลาย Fe(III) และ สารละลาย Fe(II) ในการศึกษาค่า pH ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในถังปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด	102
ก13 ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์, ค่า pH, ความเข้มข้น Fe(III)-รวม และ ความเข้มข้น Fe(III)-EDTA ในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติที่ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ชนิด Tris-(hydroxymethyl)aminomethane	103
ก14 ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์, ค่า pH, ความเข้มข้น Fe(III)-รวม และ ความเข้มข้น Fe(III)-EDTA ในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติที่ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดโซเดียมซิเตรท	104
ก15 ความเข้มข้นสารละลาย Fe-รวม, สารละลาย Fe(III) และ สารละลาย Fe(II) ในการศึกษาชนิดสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในถังปฏิกรณ์หมุนเวียนอัตโนมัติ	105
ข1 การคำนวณตรวจสอบความต้านทานในฟิล์มก๊าซ	118

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 กระบวนการกำจัดก๊าซที่มีฤทธิ์เป็นกรดด้วยเอมีน	10
2 ปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ (Auto-circulating reactor)	12
3 ตัวอย่างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน Fe-EDTA	14
4 สารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA(H ₂ O) แบบ hepta coordinate ligand	15
5 การเลื่อมสภาพของสาร Chelating agent (EDTA)	19
6 การถ่ายโอนมวลระหว่างก๊าซกับของเหลวโดยมีปฏิกิริยาในเฟสของของเหลว	21
7 ปฏิกิริยาเกิดอย่างทันทีทันใด และความเข้มข้นของสาร B มีค่าต่ำ	23
8 ปฏิกิริยาเกิดอย่างทันทีทันใด และค่าความเข้มข้นของสาร B มีค่าสูง	24
9 ปฏิกิริยาเกิดเร็วในฟิล์มของเหลว และค่าความเข้มข้นของสาร B มีค่าต่ำ	24
10 ปฏิกิริยาเกิดเร็วในฟิล์มของเหลวและค่าความเข้มข้นของ B มีค่าสูง	25
11 ปฏิกิริยาเกิดแบบปานกลางในฟิล์มของเหลวและในส่วนของเหลวที่มีความเข้มข้นของ B มีค่าต่ำ	25
12 ปฏิกิริยาเกิดแบบปานกลางในฟิล์มของเหลวและในส่วนของเหลวที่มีความเข้มข้นของ B มีค่าสูง	26
13 ปฏิกิริยาเกิดช้าในของเหลว	26
14 ปฏิกิริยาเกิดช้าในของเหลวและไม่มีควมต้านทานของการถ่ายโอนมวล	27
15 กราฟแสดงค่าเอนธานเม้นท์แฟกเตอร์สำหรับปฏิกิริยาของของไหลซึ่งสัมพันธ์กับค่าอัตราโมดูลัสและค่าเอนธานเม้นท์แฟกเตอร์อื่นนั้น	28
16 ปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะจง	33
17 ระบบปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ	34
18 หัวกระจายก๊าซ (sparger) และท่อพ่นก๊าซ	35
19 อิทธิพลของความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในไรเซอร์ที่มีผลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์ ที่ค่าความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในควาน์คัมเมอร์ต่างๆ	61

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
20	อิทธิพลของความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในคาน์คัมเมอร์ ที่มีผลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในคาน์คัมเมอร์ ที่ค่าความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในโรเซอร์ต่างๆ	62
21	การเปรียบเทียบระหว่างค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวจากการทดลองกับค่าที่ได้จากสมการสหสัมพันธ์ของไนโรเซอร์ และคาน์คัมเมอร์	63
22	ความสัมพันธ์ระหว่าง P_{H_2S} กับ $\frac{I}{P_{H_2S} + \frac{I}{v_l} \left(\frac{D_{Fe^{3+}}}{D_{H_2S}} \right) C_{Fe^{3+}} H_{H_2S}}$ สำหรับการหาค่าพื้นที่ที่ได้กราฟไนโรเซอร์สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเร็วก๊าซป้อนไนโรเซอร์ 0.03 เมตร/วินาที และ ความเร็วก๊าซป้อนในคาน์คัมเมอร์ 0.01 เมตร/วินาที	65
23	ความสัมพันธ์ระหว่าง P_{O_2} กับ $\frac{I}{P_{O_2} + \frac{I}{v_2} \left(\frac{D_{Fe^{2+}}}{D_{O_2}} \right) C_{Fe^{2+}} H_{O_2}}$ สำหรับการหาค่าพื้นที่ที่ได้กราฟในคาน์คัมเมอร์สำหรับระบบฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่ความเร็วก๊าซป้อนในคาน์คัมเมอร์ 0.01 เมตร/วินาที และความเร็วก๊าซป้อนไนโรเซอร์ 0.03 เมตร/วินาที	67
24	อิทธิพลความเร็วก๊าซป้อนไนโรเซอร์ที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในเฟสของเหลวไนโรเซอร์ ที่ความเร็วก๊าซป้อนในคาน์คัมเมอร์ต่างกัน	69
25	อิทธิพลความเร็วก๊าซป้อนในคาน์คัมเมอร์ที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในเฟสของเหลวในคาน์คัมเมอร์ ที่ความเร็วก๊าซป้อนไนโรเซอร์ต่างกัน	69
26	การเปรียบเทียบระหว่างค่า Sh ที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากสมการสหสัมพันธ์ไนโรเซอร์ และคาน์คัมเมอร์	71
27	โครมาโทโครมาโตแกรมของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III) ที่เกิดขึ้นจากการใช้สารละลายบัฟเฟอร์ต่างชนิดกัน	77

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
28	โครมาโตรแกรมของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III) ที่ใช้ค่า pH ต่างๆ	79
29	ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ของสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์ ต่างชนิดกัน	82
30	ค่า pH ของสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์ต่างชนิดกัน	82
31	ความเข้มข้น Fe(III)-รวมและความเข้มข้น Fe(III)-EDTA ในสารละลายที่ใช้สาร บัฟเฟอร์ต่างชนิดกัน	83
ภาพผนวกที่		
ก1	กราฟมาตรฐานความเข้มข้นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ของก๊าซขาเข้า	106
ก2	กราฟมาตรฐานความเข้มข้นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ของก๊าซขาออก	106
ก3	กราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าความเข้มข้น Fe-รวม	107
ก4	กราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าความเข้มข้น Fe(II)	109
ก5	กราฟมาตรฐานความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA	110
ก6	กราฟมาตรฐานความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-ED3A	111
ก7	กราฟมาตรฐานความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-NTA	111
ก8	กราฟมาตรฐานความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-IDA	112
ข1	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเรย์โนกับค่ากำลัง	121

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

a_{st}	=	พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซและของเหลวในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะวงวด, เมตร ² /เมตร ³
a_{dn}	=	พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในคาน้ำกัมเมอร์, เมตร ² /เมตร ³
a_{rs}	=	พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์, เมตร ² /เมตร ³
A_{dn}	=	พื้นที่หน้าตัดของส่วนคาน้ำกัมเมอร์, เมตร ²
A_{rs}	=	พื้นที่หน้าตัดของส่วนไรเซอร์, เมตร ²
b	=	สัมประสิทธิ์ปริมาณสารสัมพันธ์ของสารตั้งต้น
C_A	=	ความเข้มข้นของสาร A ในเฟสของเหลว, โมล/เมตร ³
C_B	=	ความเข้มข้นของสาร B ในเฟสของเหลว, โมล/เมตร ³
$C_{Fe^{2+}}$	=	ความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในเฟสของเหลว, โมล/เมตร ³
$C_{Fe^{3+}}$	=	ความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ในเฟสของเหลว, โมล/เมตร ³
C_{H_2S}	=	ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในเฟสของเหลว, โมล/เมตร ³
C_{O_2}	=	ความเข้มข้นของออกซิเจนในเฟสของเหลว, โมล/เมตร ³
d_B	=	เส้นผ่านศูนย์กลางฟองก๊าซ, เมตร
D_A	=	ค่าสภาพการแพร่ของก๊าซ A, เมตร/วินาที
D_B	=	ค่าสภาพการแพร่ของของเหลว B, เมตร/วินาที
$D_{Fe^{2+}}$	=	ค่าสภาพการแพร่ของสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA, เมตร/วินาที
$D_{Fe^{3+}}$	=	ค่าสภาพการแพร่ของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA, เมตร/วินาที
D_L	=	ค่าสภาพการแพร่ของของเหลว
D_{H_2S}	=	ค่าสภาพการแพร่ของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์, เมตร/วินาที
D_{O_2}	=	ค่าสภาพการแพร่ของก๊าซออกซิเจน, เมตร/วินาที
D_{dn}	=	เส้นผ่านศูนย์กลางของคาน้ำกัมเมอร์, เมตร

อธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

D_{rs}	=	เส้นผ่านศูนย์กลางของดาวนัมเมอร์, เมตร
E_{H_2S}	=	ค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์
E_{O_2}	=	ค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์ของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อนFe(II)-EDTA
E_i	=	ค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์อินทรีย์
F	=	อัตราการไหลโดยโมลของก๊าซ, โมล/วินาที
Ha_{H_2S}	=	ค่าสหภาพโมดูลัสของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์
Ha_{O_2}	=	ค่าสหภาพโมดูลัสของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อนFe(II)-EDTA
H_{H_2S}	=	ค่าคงที่เฮนรีของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์, กิโลพาสกาล·เมตร ³ /โมล
H_{O_2}	=	ค่าคงที่เฮนรีของก๊าซออกซิเจน, กิโลพาสกาล·เมตร ³ /โมล
k_1	=	ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์, เมตร ³ /โมล วินาที
k_2	=	ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อนFe(II)-EDTA, เมตร ⁶ /โมล ² วินาที
$k_{H_2S,G}$	=	สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลด้านก๊าซของไฮโดรเจนซัลไฟด์, โมล/เมตร ² ·พาสกาล·วินาที
$k_{H_2S,L}$	=	สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์, เมตร ³ /เมตร ² ·วินาที
$k_{O_2,L}$	=	สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวของออกซิเจนในดาวนัมเมอร์, เมตร ³ /เมตร ² ·วินาที
L	=	ชนิดของสารประกอบเชิงซ้อน
P_A	=	ความดันย่อยของก๊าซ A, กิโลพาสกาล
P_{H_2S}	=	ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์, กิโลพาสกาล
P_{O_2}	=	ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน, กิโลพาสกาล

อธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

P_w/V	=	กำลังการกวนจำเพาะ, วัตต์/เมตร ³
r_{H_2S}	=	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์, โมล/เมตร ³ วินาที
r_{O_2}	=	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA, โมล/เมตร ³ วินาที
R	=	ค่าคงที่ของก๊าซอุดมคติ, เมตร ³ ·พาสคาล/โมล·เคลวิน
Re_{dn}	=	เลขเรย์โนลด์ในคาน้ำกัมเมอร์
Re_{rs}	=	เลขเรย์โนลด์ในไรเซอร์
Sc	=	เลขเชอมิท
Sh_{dn}	=	เลขเชอวูดในคาน้ำกัมเมอร์
Sh_{rs}	=	เลขเชอวูดในไรเซอร์
T	=	อุณหภูมิ (เคลวิน)
$\dot{V}_G$	=	อัตราการไหลเชิงปริมาตร, เมตร ³ /วินาที
V_r	=	ปริมาตรของปฏิกรณ์, เมตร ³
U_G	=	ความเร็วก๊าซขาเข้าเทียบกับท่อเปล่า, เมตร/วินาที
ε_L	=	สัดส่วนปริมาตรของเหลว
ρ_G	=	ความหนาแน่นของก๊าซ, กิโลกรัม/เมตร ³
ρ_L	=	ความหนาแน่นของเหลว, กิโลกรัม/เมตร ³
μ_G	=	ความหนืดของก๊าซ, กิโลกรัม/เมตร·วินาที
μ_L	=	ความหนืดของเหลว, กิโลกรัม/เมตร·วินาที
ν_1	=	ค่าสัมประสิทธิ์ปริมาณสัมพันธ์ของสาร Fe(III)-EDTA ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์
ν_2	=	ค่าสัมประสิทธิ์ปริมาณสัมพันธ์ของสาร Fe(II)-EDTA ของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

สหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์และ การเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อนเหล็กอีดีทีเอ

Mass Transfer Correlation in a Reactor for H₂S Removal and Degradation of Iron EDTA Complex Solution

คำนำ

ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นก๊าซที่มีพิษ มีฤทธิ์ในการกัดกร่อนสูง ซึ่งการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์มีอยู่หลายวิธี เช่น การกำจัดด้วยกระบวนการคลอส (Claus process) การดูดซับด้วยเอมีน (Amine absorption unit) กระบวนการสเตรทฟอร์ด (Stretford) และ กระบวนการโลแคท (Lo-Cat process) กระบวนการโลแคทเป็นกระบวนการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ซึ่งจะเกิดการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA กับ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ทำให้ได้สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่สามารถฟื้นฟูสภาพเป็น Fe(III)-EDTA แล้วนำกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้ตะกอนของกำมะถันที่ได้จากกระบวนการนี้ไม่เป็นอันตรายและสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

อุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการโลแคท คือ ปฏิกรณ์หมุนเวียนอัตโนมัติ (Auto - circulation) ซึ่งเป็นปฏิกรณ์แบบก๊าซลิฟท์ (Gas-lift reactor) ที่เหมาะสำหรับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ปฏิกรณ์แบบก๊าซลิฟท์ (Chisti *et al.*, 1987) ประกอบด้วยไรเซอร์ (Riser) ส่วนแยกก๊าซกับของเหลว (Gas-liquid separator) และ ดาวน์คัมเมอร์ (Downcomer) ความหนาแน่นของเหลวที่แตกต่างกันในไรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์ทำให้เกิดการหมุนเวียนของเหลวในปฏิกรณ์โดยไม่มีการใช้ปั๊ม ซึ่งก๊าซถูกป้อนเข้าเฉพาะส่วนไรเซอร์เท่านั้น อย่างไรก็ตามได้มีการประยุกต์ใช้ปฏิกรณ์นี้ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยป้อนก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยอัตราการไหลที่สูงเข้าทางข้างล่างของไรเซอร์ทำให้เกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ขึ้น พร้อมกับป้อนอากาศที่มีก๊าซออกซิเจนด้วยอัตราการไหลที่ต่ำกว่าเข้าทางด้านล่างของดาวน์คัมเมอร์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ดังนั้นในระบบจึงมีการป้อนก๊าซพร้อมกันทั้งในไรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์ สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA จะไหลออกจากไรเซอร์แล้ววนเข้าด้านบนของดาวน์คัมเมอร์ เพื่อฟื้นฟูสภาพ

ทำให้ได้สารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA และสารละลายนี้จะไหลวนซ้ำจากคาน้ำคัมเมอร์เข้าทางส่วนล่างไรเซอร์เพื่อทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ใหม่อีกครั้งโดยไม่ต้องใช้ปั๊ม

จากการทดลองกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยกระบวนการโลแคทโดยใช้ปฏิกิริยาแบบหมุนเวียนอัตโนมัติที่ออกแบบขึ้นเป็นเวลาต่อเนื่อง 16 ชั่วโมง Janjaturaphan และคณะ (2009) พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์มีค่าลดลงกับเวลา และสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ไม่สามารถฟื้นฟูสภาพเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ได้อย่างสมบูรณ์ อาจเนื่องจากการออกแบบและสภาวะการเดินเครื่องของปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติที่ไม่เหมาะสม ดังนั้นการออกแบบไรเซอร์และคาน้ำคัมเมอร์ของปฏิกรณ์ และการกำหนดสภาวะการเดินเครื่องที่เหมาะสมจึงเป็นสิ่งจำเป็น ทั้งนี้ข้อมูลอัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาและข้อมูลการถ่ายโอนมวลมีความสำคัญต่อการออกแบบถังปฏิกรณ์และการวิเคราะห์หาสภาวะการเดินเครื่องปฏิกรณ์แบบก๊าซ-ลิฟท์

ข้อมูลสหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในปฏิกรณ์แบบก๊าซลิฟท์ดั้งเดิมที่ไม่มีการป้อนก๊าซในคาน้ำคัมเมอร์ถูกศึกษาโดย Chisti และคณะ (1989); Demmink และคณะ (1997); Jurascik และคณะ (2007) แต่ยังไม่เพียงพอสำหรับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ เพราะในระบบนี้มีการป้อนก๊าซผสมไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์พร้อมกับป้อนก๊าซออกซิเจนในคาน้ำคัมเมอร์ ทำให้ของเหลวในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติมีไฮโดรไดนามิกที่ต่างไปจากของเหลวในปฏิกรณ์แบบก๊าซลิฟท์ดั้งเดิม จึงต้องศึกษาการออกแบบและหาสภาวะการเดินเครื่องในปฏิกรณ์ที่มีการป้อนก๊าซพร้อมกันสองชนิด โดยศึกษาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA และพารามิเตอร์การถ่ายโอนมวลพร้อมทั้งอิทธิพลของความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์และคาน้ำคัมเมอร์ในระบบ เพื่อพัฒนาสหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลที่เป็นประโยชน์ในการเดินเครื่องปฏิกรณ์หมุนเวียนอัตโนมัติ นอกจากนี้ยังต้องศึกษาปัจจัยทางเคมีที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของ Fe-EDTA เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในปฏิกรณ์การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์และการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ให้นำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างสมบูรณ์

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา รวมถึงพารามิเตอร์การถ่ายโอนมวลของการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ และการฟื้นฟูสภาพของสารละลายในถังปฏิกรณ์หมุนเวียนอัตโนมัติ เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการพัฒนาสหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลและหาสภาวะการเดินเครื่องที่เหมาะสม และ ศึกษาอิทธิพลชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution) และ ค่า pH ที่มีผลต่อ

การสลายตัวของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA
ให้นำกลับมาใช้ใหม่ และมีประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สูงสุดในอนาคตได้



วัตถุประสงค์

การศึกษาสหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในปฏิกรณ์หมุนเวียนอัดโนมัติใช้การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ และการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA และศึกษาการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA มีวัตถุประสงค์ดังนี้

1. ศึกษาอัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในไรเซอร์ และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในคาน์คัมเมอร์ เพื่อเป็นข้อมูลในการศึกษาสหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในปฏิกรณ์หมุนเวียนอัดโนมัติ
2. ศึกษาพารามิเตอร์การถ่ายโอนมวลในไรเซอร์ที่ใช้ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และในคาน์คัมเมอร์ที่ใช้ในการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA พร้อมทั้งอิทธิพลของความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์และคาน์คัมเมอร์ในระบบ เพื่อพัฒนาสหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในปฏิกรณ์หมุนเวียนอัดโนมัติ
3. ศึกษาชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ และค่า pH ที่ส่งผลต่อการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA

ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาอัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลาย เพื่อหาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์
2. ศึกษาผลของความเร็วของก๊าซป้อนในไรเซอร์และคาน์คัมเมอร์ ที่มีผลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว (Interfacial area) และ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลว (Mass transfer coefficient in liquid phase) ในไรเซอร์และคาน์คัมเมอร์ของปฏิกรณ์หมุนเวียนอัดโนมัติ

3. สหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลจะแสดงในรูปสมการของพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวและค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลว ที่เป็นฟังก์ชันกับความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์

4. ศึกษาอิทธิพลชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์และค่า pH ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะวง

5. ศึกษาอิทธิพลชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในปฏิกรณ์หมุนเวียนอัดโนมัติ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่ได้จากการศึกษาในงานวิจัยนี้ เป็นข้อมูลที่สำคัญในการทำนายสมรรถนะและการออกแบบปฏิกรณ์สำหรับการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์

2. สหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัดโนมัติของระบบการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และระบบการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่ได้จากการศึกษาในงานวิจัยนี้ เป็นข้อมูลที่สำคัญสำหรับการออกแบบและการทำนายสมรรถนะของปฏิกรณ์สำหรับการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์

3. สามารถเลือกสภาวะหรือออกแบบปฏิกรณ์เพื่อลดการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ทำให้เกิดการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ได้มากขึ้น สามารถนำสารละลายกลับมาใช้ใหม่ และมีประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สูง

การตรวจเอกสาร

1. ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S)

ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือก๊าซไข่เน่า เป็นหนึ่งในสารประกอบที่ได้จากธาตุซัลเฟอร์ มีคุณสมบัติเป็นก๊าซพิษชนิดหนึ่งที่ไม่มีสี มีสูตรทางเคมีว่า H_2S น้ำหนักโมเลกุล 34.04 g/mol จุดเดือด $-85.5^{\circ}C$ จุดหลอมเหลว $-60.7^{\circ}C$ และความหนาแน่นของก๊าซ 1.393 g/L ค่าปริมาณไอระเหยของก๊าซต่ำสุดที่สามารถเกิดการระเบิดได้หากมีออกซิเจนเพียงพอ (Lower explosive Limit, LEL) อยู่ที่ 4% จึงจัดว่าเป็นก๊าซที่มีความว่องไวในการลุกติดไฟได้ง่ายมากและเกิดการเผาไหม้อย่างรุนแรง โดยอุณหภูมิที่สามารถลุกติดไฟได้เองอยู่ที่อุณหภูมิ $290^{\circ}C$

แหล่งกำเนิดของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยส่วนใหญ่มาจาก 2 แหล่งได้แก่ กระบวนการทางธรรมชาติและกระบวนการทางอุตสาหกรรม

1. กระบวนการทางธรรมชาติ เช่นกระบวนการย่อยสลายของซากอินทรีย์สาร โดยแบคทีเรียในสภาวะที่ไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic digestion)
2. กระบวนการทางอุตสาหกรรมได้แก่ กระบวนการกลั่นแยกปิโตรเลียม การผลิตสิ่งทอ การฟอกหนัง การทำเหมืองแร่ กระบวนการเกี่ยวกับการผลิตเยื่อกระดาษ กระบวนการบำบัดน้ำเสียและสิ่งปฏิกูล

ระดับความเป็นพิษของก๊าซชนิดนี้ หน่วยงาน The American National Standards Institute (ANSI) ได้แบ่งระดับความเป็นพิษตามระดับความเข้มข้นก๊าซที่ได้รับ แสดงดังตารางที่ 1 หากได้รับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในระดับความเข้มข้นต่ำจะส่งผลให้เกิดอาการระคายเคืองแต่ถ้าได้รับที่ปริมาณความเข้มข้นสูงๆ อาจทำให้เสียชีวิตได้ในทันที

ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) นี้เป็นสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดการสุกร่อนของเครื่องยนต์และอุปกรณ์ที่ใช้ก๊าซ ซึ่งความเข้มข้นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ที่ประมาณ 2,000 ppm จะก่อให้เกิดปัญหาดังกล่าว และก๊าซพิษชนิดนี้เมื่อสัมผัสกับน้ำหรือไอน้ำจะเปลี่ยนเป็นกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) มีฤทธิ์กัดกร่อนสูง สามารถกัดกร่อนหลังคาบ้านเรือนรวมไปถึงวัสดุและอุปกรณ์ต่างๆ

ตารางที่ 1 (ต่อ)

ระดับความเข้มข้น ของ H_2S	ระยะเวลาที่ได้รับ	ผลกระทบต่อร่างกาย
	1 ชั่วโมง	หากมีอาการสูดดมหรือสัมผัสต่อไปจะมีอาการแสบ ปวดร้อน ที่คอ เพิ่มขึ้นมาจากอาการก่อนหน้านี้ และ หากยังมีการสูดดมต่อเนื่องต่อไปจะทำให้เสียชีวิต ภายในระยะเวลา 48 ชั่วโมงต่อมา
200 - 300 ppm	1 ชั่วโมง	หากมีอาการสูดดมหรือสัมผัสจะส่งผลกระทบต่อระบบเนื้อเยื่อ ในตาและระบบหายใจอย่างรุนแรง หายใจติดขัด ปวด แสบที่ลำคอและนัยน์ตา
500 - 700 ppm	30 ถึง 60 นาที	หากมีอาการสูดดมหรือสัมผัส จะทำให้สมองถูกทำลาย สูญเสียความสามารถในการสั่งการและอาจถึงขั้น เสียชีวิต
700 - 1000 ppm	ช่วงเวลาสั้นๆ	หากมีอาการสูดดมหรือสัมผัส จะทำให้หมดสติอย่าง รวดเร็ว หยุดการหายใจและเสียชีวิต
1000 - 2000 ppm	ทันทีที่ได้รับ	หากมีอาการสูดดมหรือสัมผัส จะทำให้หมดสติทันที หยุดการหายใจและเสียชีวิตในเวลาอันรวดเร็ว

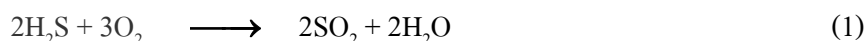
หมายเหตุ ผู้ที่หยุดหายใจในระยะเวลาสั้น อาจจะรอดชีวิตได้ ถ้าถูกแยกตัวออกมาจากแหล่งที่ก๊าซ
มีระดับความเข้มข้นสูงมาบริเวณที่มีอากาศบริสุทธิ์ในเวลาอันรวดเร็ว

ที่มา: American National Standards Institute

2. วิธีการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

2.1 การกำจัดด้วยกระบวนการคลอส (Claus process)

กระบวนการกลอสประกอบด้วย 2 ขั้นตอน (Gray Nagl, 1997) คือ ขั้นตอนความร้อน และขั้นตอนตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับขั้นตอนความร้อนเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 850 °C ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยเกิดการเผาไหม้กับอากาศดังสมการ (1)



ขั้นตอนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 240 °C และเมื่ออากาศหมดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาในสมการ (1) จะทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาไหม้ดังสมการ (2)



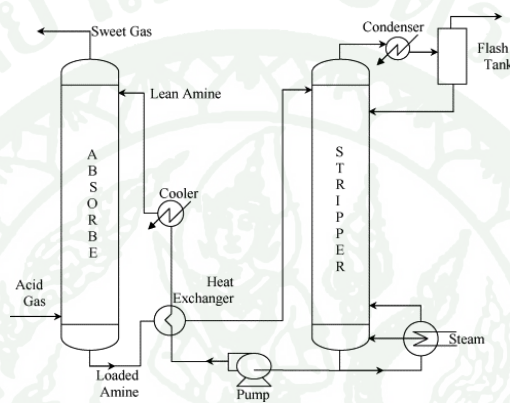
สำหรับประสิทธิภาพของกระบวนการนี้จะขึ้นกับจำนวนของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ โดยทั่วไปเครื่องปฏิกรณ์ 2 ตัวจะสามารถกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ 95% ถ้าจำนวนเครื่องปฏิกรณ์เป็น 3 ตัวจะกำจัดได้เพิ่มขึ้นเป็น 97% และหากเพิ่มจำนวนปฏิกรณ์เป็น 4 ตัวจะทำให้ประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเป็น 98% จะเห็นได้ว่าถ้าต้องการให้การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์มีประสิทธิภาพสูงต้องใช้จำนวนปฏิกรณ์ที่มากขึ้นเป็นการสิ้นเปลืองต้นทุน นอกจากนี้กระบวนการกลอสยังมีข้อจำกัดในเรื่องของปริมาณออกซิเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาขั้นตอนความร้อนที่ควรเป็นไปตามอัตราส่วนของสมการ ($\text{H}_2\text{S}:\text{O}_2 = 2:3$) หากปริมาณออกซิเจนมากเกินไปจะทำให้เกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม และหากปริมาณของออกซิเจนน้อยเกินไปประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะลดลง

2.2 การกำจัดด้วยการดูดซึมด้วยเอมีน (Amine absorption unit)

การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยวิธีนี้แสดงดังภาพที่ 1 ซึ่งมีการใช้อย่างแพร่หลายเนื่องจากสามารถกำจัดก๊าซที่มีฤทธิ์เป็นกรด โดยเฉพาะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนซัลไฟด์แสดงดังสมการ



โดยที่ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะถูกดูดซึมเข้าไปในเอมีนที่บริเวณหอดูดซับ (Absorber column) จากนั้นเอมีนจะถูกนำไปแยกก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกในส่วนการฟื้นฟูซึ่งมักเป็นสตริปเปอร์ (Stripper) เพื่อนำเอมีนกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกแยกนี้จะนำไปเข้ายังกระบวนการอื่นเพื่อกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยให้กลายเป็นกำมะถัน เช่น กระบวนการโครอส และกระบวนการโลแคท ต่อไป ข้อเสียของวิธีนี้คือ สารละลายเอมีนที่ใช้ดูดซึมแล้วจะถูกนำไปฟื้นฟูสภาพด้วยความร้อนเพื่อแยกไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกทิ้งไปสู่บรรยากาศซึ่งเป็นการก่อให้เกิดมลพิษ (Fortuny *et al.*, 2007)

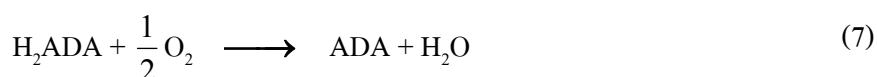


ภาพที่ 1 กระบวนการกำจัดก๊าซที่มีฤทธิ์เป็นกรดด้วยเอมีน

ที่มา: Baniadamat *et al.* (2009)

2.3 การกำจัดด้วยกระบวนการสเตอร์ฟอร์ด (Stretford)

กระบวนการนี้ใช้วานาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกดูดซึมด้วยสารละลายที่ประกอบด้วย โซเดียมคาร์บอเนต โซเดียมไบคาร์บอเนตเอดีเอ (ADA- Anthraquinone Disulfonic Acid) และ อัลคาไลวานาเดต (Alkalini Vanadate) และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอออนวานาเดียม (V^{5+}) ดังสมการ (4) - (7)

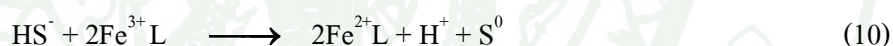


ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ วานาเดียมเป็นสารที่มีอันตราย และเกิดปฏิกิริยาซ้ำ นอกจากนี้กำมะถันที่ไดยังต้องไปผ่านกระบวนการล้างเพราะปนเปื้อนด้วยวานาเดียม จึงทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมากขึ้น

2.4 การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์และการฟื้นฟูสภาพด้วยกระบวนการโลแคท (Lo-cat)

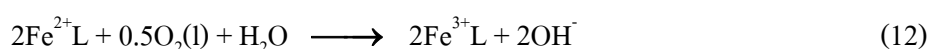
กระบวนการโลแคทเป็นกระบวนการที่กำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของสายละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ซึ่งจะทำให้ได้สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA และกำมะถัน ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยกระบวนการโลแคทนี้สูงถึง 98 % (Limtrakul *et al.*, 2005) คุณสมบัติทางกายภาพของกำมะถันที่ได้จากกระบวนการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์มีขนาดอนุภาคขนาดเล็กมากโดยจะอยู่รวมกับของเหลวในระบบเป็นแบบโคลนน้ำ (Slurry) และไม่เป็นพิษ

ปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์



ปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เริ่มจากไฮโดรเจนซัลไฟด์ในสถานะของเหลวเกิดการแตกตัวเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS^-) และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอออนซัลไฟด์ไปเป็นกำมะถัน โดยไอออนซัลไฟด์เสียอิเล็กตรอนไปจึงแตกตัวกลายเป็นไฮโดรเนียมไอออน (H^+) และกำมะถันในรูปของแข็ง ส่วนสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA รับอิเล็กตรอนจากไอออนซัลไฟด์แล้วกลายเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

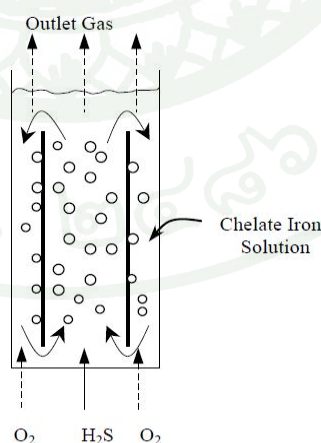
ปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA



ปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ให้กลับมาเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA โดยเกิดจากสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ให้อิเล็กตรอนกับออกซิเจน จึงเกิดเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA และไฮดรอกไซด์ไอออน

3. เครื่องปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ (Auto-circulating reactor)

ปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ (Auto - circulation) แสดงดังภาพที่ 2 และมีหลักการทำงานคล้ายกับปฏิกรณ์ก๊าซลิฟท์ (Gas-lift reactor) ปฏิกรณ์ชนิดนี้ประกอบด้วย 3 ส่วน (Karimi *et al.*, 2010) คือ ไรเซอร์ (Riser) เป็นส่วนที่ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ต้องการกำจัดทำปฏิกิริยากับสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA แล้วเปลี่ยนเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ส่วนก๊าซที่ถูกบำบัดแล้วจะถูกแยกออกจากระบบที่ส่วนแยกก๊าซกับของเหลว (Gas-liquid separator) สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA จะไหลออกไปเข้าด้านบนของส่วนดาวน์คัมเมอร์ (Downcomer) เพื่อฟื้นฟูสภาพโดยทำปฏิกิริยากับอากาศ ทำให้ได้สารเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA และ สารละลายนี้จะวนซ้ำจากดาวน์คัมเมอร์เข้าทางส่วนล่างไรเซอร์ เพื่อทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ใหม่อีกครั้ง ทำให้เกิดการหมุนเวียนของเหลวในถังปฏิกรณ์ระหว่างไรเซอร์ และ ดาวน์คัมเมอร์ โดยอาศัยความหนาแน่นที่แตกต่างกันในของเหลว ที่เกิดจากการป้อนอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์ให้สูงกว่าอัตราการไหลของอากาศในดาวน์คัมเมอร์ ทำให้ปฏิกรณ์ชนิดนี้สามารถทำปฏิกิริยากำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และฟื้นฟูสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ได้พร้อมกัน



ภาพที่ 2 ปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ (Auto-circulating reactor)

ที่มา: Limtrakul *et al.* (2005)

4. สารประกอบเชิงซ้อนหลักในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

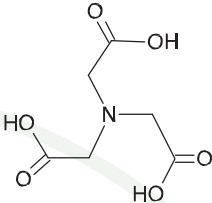
สารประกอบเชิงซ้อนหรือสารประกอบโคออร์ดิเนชัน เป็นสารที่ประกอบด้วย อะตอมนิวเคลียส (Nucleus atom) ซึ่งเป็นอะตอมหรือไอออนที่อยู่ตรงกลาง มักเป็นสารพวกโลหะทรานซิชัน เช่น Fe, Mn, Cr และ มีกลุ่มของไอออนหรือโมเลกุลต่างๆ ห้อมล้อมอยู่ ที่เรียกว่า ลิแกนด์ (ligand) การสร้างพันธะระหว่างลิแกนด์กับโลหะที่เป็นอะตอมกลางเป็นแบบ โคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ คือ มีการแลกเปลี่ยนระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะกับอิเล็กตรอนบริเวณหมู่ไฮดรอกซิล และในโตรเจนของลิแกนด์กลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนขึ้น ทั้งนี้ลิแกนด์ที่ใช้หลายอะตอมในการสร้างพันธะกับโลหะถูกเรียกว่า chelating agent

สาร chelating agent ที่นิยมนำมาใช้เป็นสารในกลุ่ม Aminopolycarboxylic acid (APCAs) ได้แก่ Ethylene diaminetetraacetic acid (EDTA), Nitrilotriacetic acid (NTA), *N*-ethylene-diaminemonoacetic acid (EDMA), *N*-hydroxyethylenediaminetriacetic acid (HEDTA), และ Iminodiacetic acid (IDA) เป็นต้น โดยที่โครงสร้างทางเคมีแสดงดังตารางที่ 2

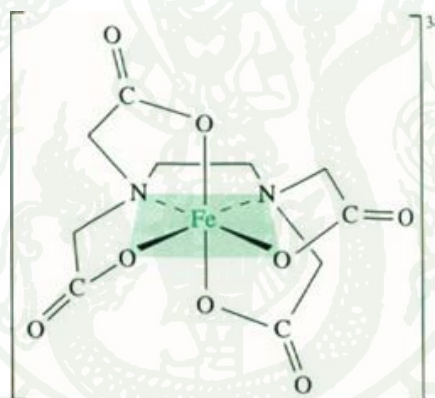
ตารางที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของสารประกอบเชิงซ้อน

อักษรย่อ	ชื่อเต็ม	โครงสร้างทางเคมี
EDTA	Ethylene diaminetetraacetic acid	
EDMA	<i>N</i> -ethylene-diaminemonoacetic acid	
IDA	Iminodiacetic acid	

ตารางที่ 2 (ต่อ)

อักษรย่อ	ชื่อเต็ม	โครงสร้างทางเคมี
NTA	Nitrilotriacetic acid	

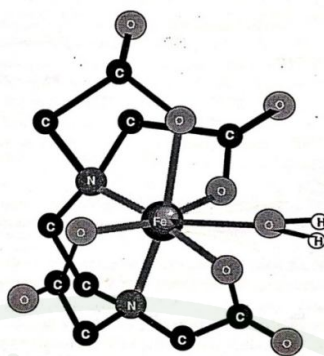
สาร chelating agent ชนิด EDTA เป็นโคออดิเนตโควาเลนต์ที่มี 6 ลิแกนด์ที่ประกอบด้วย 4 หมู่คาร์บอกซิลิก และ 2 หมู่เอมีนโดยจะจับกับโลหะแกนกลางเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนขึ้น แสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 ตัวอย่างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน Fe-EDTA

สารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เกิดจากพันธะโคออดิเนตโควาเลนต์ระหว่าง EDTA กับโลหะแกนกลางแบบ hepta coordinate ligand ดังแสดงในภาพที่ 4 โดยมีโมเลกุลของน้ำประกอบอยู่ในโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน เขียนสูตรได้เป็น $[\text{Fe(III)-EDTA(H}_2\text{O)}]^-$ ดังสมการที่ (11) สารประกอบชนิดนี้เกิดปฏิกิริยาจากการแทนที่โมเลกุล H_2O ด้วย OH^- , H_2S , HS^-



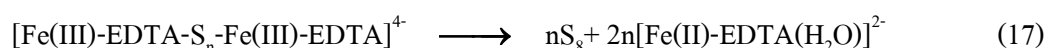
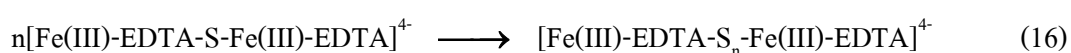
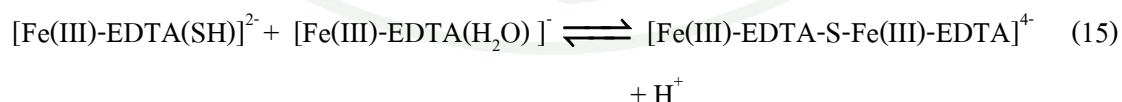


ภาพที่ 4 สารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA(H₂O) แบบ hepta coordinate ligand

ที่มา: DeBerry (1993)

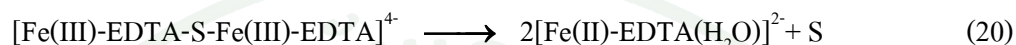
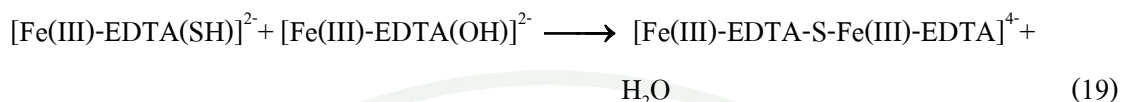
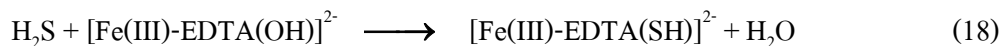
4.1 กลไกการเกิดซัลเฟอร์

กลไกการเกิดซัลเฟอร์เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (DeBerry, 1993) แสดงดังสมการที่ (14) - (17) โดยเริ่มจากการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ของ aquated iron chelate $[\text{Fe(III)-EDTA(H}_2\text{O)}]^-$ กับ $\text{H}_2\text{S (aq)}$ เกิดเป็น chelated Fe-SH $[\text{Fe(III)-EDTA(SH)}]^{2-}$ ซึ่ง chelated Fe-SH นี้จะทำปฏิกิริยาแบบผันกลับได้กับ aquated iron chelate ที่เป็นสารตั้งต้นต่อเกิดเป็น sulfur-bridged iron chelate dimer $[\text{Fe(III)-EDTA-S-Fe(III)-EDTA}]^{4+}$ ไดเมอร์ตัวนี้จะทำปฏิกิริยากับตัวมันเองจนเกิดเป็นอนุกรม n ของ AS_nA $[\text{Fe(III)-EDTA-S}_n\text{-Fe(III)-EDTA}]^{4+}$ ซึ่ง n มีค่าอยู่ระหว่าง 2 ถึง 8 และในปฏิกิริยาขั้นสุดท้าย AS_nA จะสลายตัวเป็นกำมะถัน (S_8) และสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่สามารถฟื้นฟูสภาพกับออกซิเจนให้กลายเป็น Fe(III)-EDTA นำกลับมาใช้ใหม่ได้



นอกจากนี้ Philip และ brooks (1974) ได้แสดงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนเหล็ก Fe(III)-EDTA กับไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น

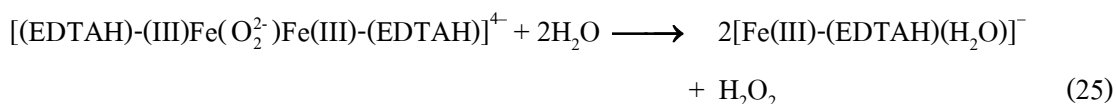
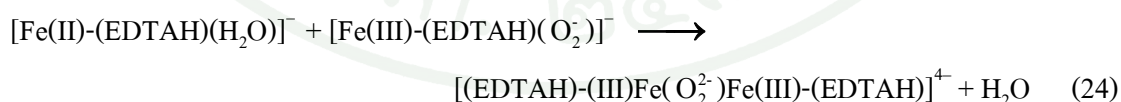
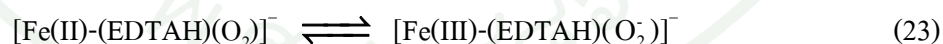
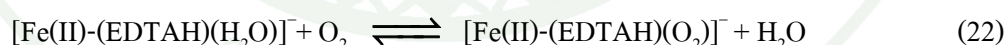
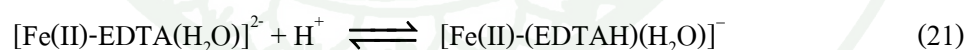
กำมะถัน และ สารประกอบเชิงซ้อนเหล็ก Fe(II)-EDTA เช่นเดียวกันดังสมการ (18) – (20) โดยใช้สารตั้งต้นแบบ $[\text{Fe(III)-EDTA(OH)}]^{2-}$ แทน $[\text{Fe(III)-EDTA(H}_2\text{O)}]^-$



ผลิตภัณฑ์สุดท้ายของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA กับไฮโดรเจนซัลไฟด์ ได้เป็นกำมะถัน (S_8) และสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA โดยสารประกอบเชิงซ้อนนี้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ด้วยการทำปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพกับออกซิเจน

4.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพของสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

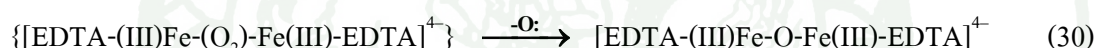
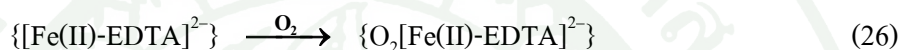
Seibig *et al.* (1997) ได้เสนอกลไกปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพของสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA หรือขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA กับออกซิเจนที่มากเกินไปเกิดเป็นไดเมอร์ชนิด $[(\text{EDTAH})\text{-(III)Fe}(\text{O}_2^{2-})\text{Fe(III)-(EDTAH)}]^{4+}$ ที่สลายตัวกลับเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Fe(III)-(EDTAH)(H}_2\text{O)}]^-$ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ดังสมการที่ (21) – (25)



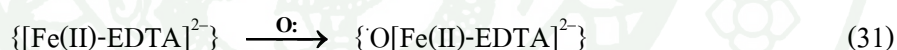
4.3 ผลิตภัณฑ์จากการเกิดปฏิกิริยาเป็นสาร μ -oxo dimer ของอีดีทีเอ $[\text{Fe(III)-EDTA-O-Fe(III)-EDTA}]^{4+}$

DeBerry (1993) ได้เสนอว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการฟอสฟอไรเซชันประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA นอกจากจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA แล้วยังเกิดเป็น μ -oxo dimer $[\text{Fe(III)-EDTA-O-Fe(III)-EDTA}]^{4-}$ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เพราะเกิดการสลายตัวซ้ำมาก และไม่สามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ โดยเส้นทางการเกิด μ -oxo dimer มีทั้งหมด 3 เส้นทางคือ การทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA กับออกซิเจน, สารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA กับออกซิเจนที่มีอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว และสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังสมการ(26) – (39)

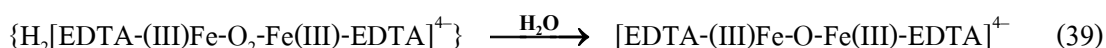
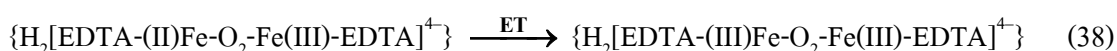
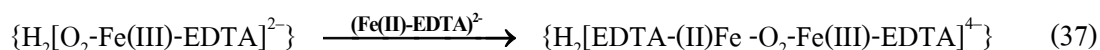
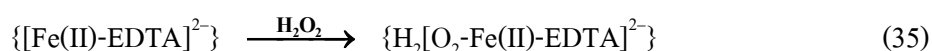
สมการแสดงสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน



สมการแสดงสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่มีอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว

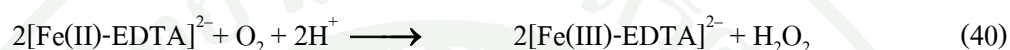


สมการแสดงสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



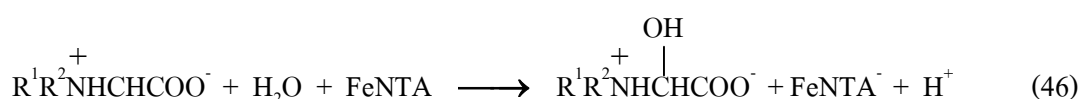
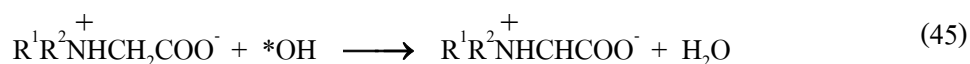
4.4 ผลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogenperoxide)

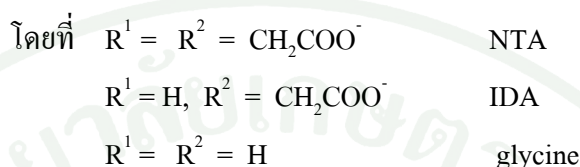
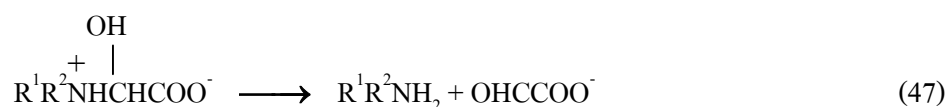
ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบเชิงซ้อนเหล็กกับไฮโดรเจนซัลไฟด์ เกิดโปรตอน (H^+) ขึ้นในระบบ ส่งผลต่อการฟื้นฟูสภาพของสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA เพราะทำให้เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่สามารถแตกตัวต่อเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล ($*OH$) และไฮดรอกไซด์ (OH^-) ซึ่งไฮดรอกซิลแรดิคัลเป็นสาเหตุทำให้เกิดการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน Fe-EDTA ขึ้น ดังสมการ (40) – (42)



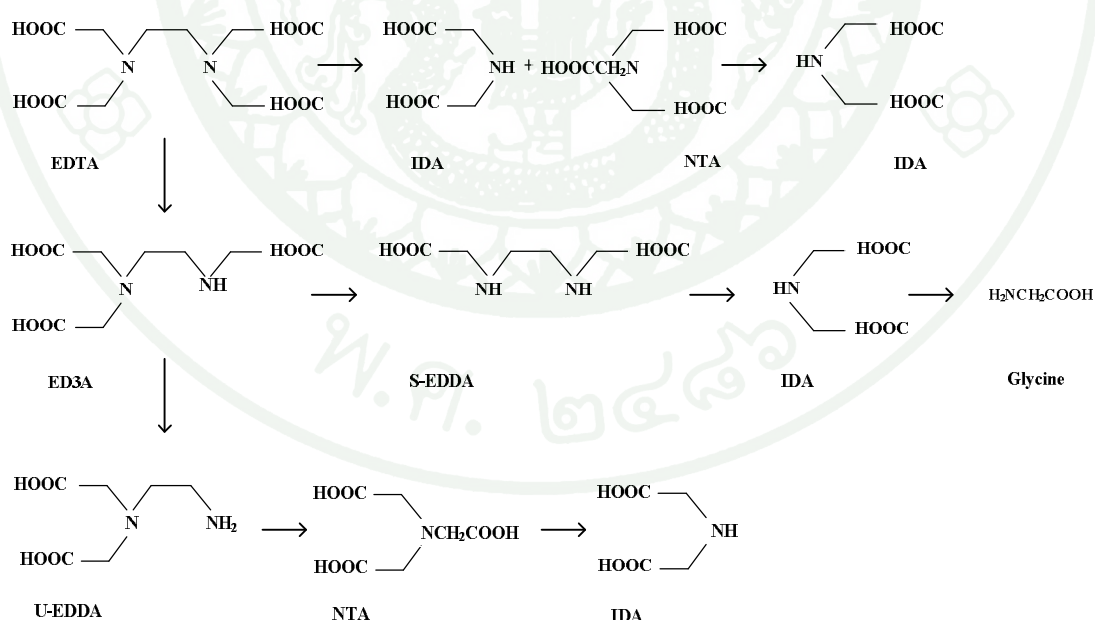
Chen *et al.* (1995) เสนอว่าการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน Fe-EDTA นั้นเกิดจากการสร้างพันธะระหว่างไฮดรอกซิลแรดิคัลกับลิแกนด์ Chelating agent ที่บริเวณกลุ่มของ CH_2 หรือกลุ่มของอะซิเตต ทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและการแตกพันธะระหว่าง C-N ส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของสารประกอบเชิงซ้อนขึ้น จากภาพที่ 5 จะเห็นได้ว่า Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) สามารถสลายตัวเป็น Nitrilotriacetic acid (NTA), Iminodiacetic acid (IDA), Ethylenediamine triacetic acid (ED3A), S-Ethylenediamine diorthohydroxyphenyl acetic acid (S-EDDA), U-Ethylenediamine diorthohydroxyphenyl acetic acid (U-EDDA) และ Glycine

นอกจากนี้ทั้ง Chen *et al.* (1995) และ Brown and Mazzarella (1987) ยังพบอีกว่า ขั้นตอนในการเสื่อมสภาพของสารประกอบเชิงซ้อนโดยไฮดรอกซิลแรดิคัล ($*OH$) ในชนิดของสาร chelating agent มีความคล้ายคลึงกัน ในสมการ (43) – (49) แสดงตัวอย่างการเสื่อมสภาพสาร NTA ซึ่งเป็นสาร chelating agent ชนิดหนึ่ง





อย่างไรก็ตามการสลายตัวของสาร Chelating agent สามารถป้องกันได้ (Przemyslaw *et al.*, 2006) ด้วยการเติมสาร ethyleneglycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), potassium thiocyanate (KSCN), 1-butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), sodium thiosulphate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) หรือ sodium citrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) ซึ่งสารที่นิยมใช้มักเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution) ที่มีคุณสมบัติในการคุม pH พร้อมทั้งสามารถป้องกันการเกิด hydroxylation บริเวณลิแกนด์ของสาร Chelating agent โดยเกิดปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลเรดิคัลเกิดแทน จึงป้องกันการสลายตัวของลิแกนด์ได้

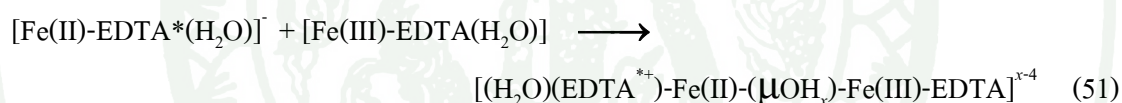
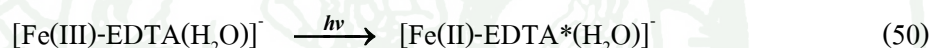


ภาพที่ 5 การเสื่อมสภาพของสาร Chelating agent (EDTA)

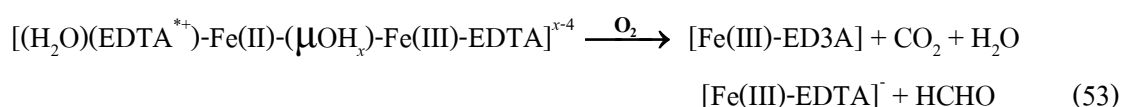
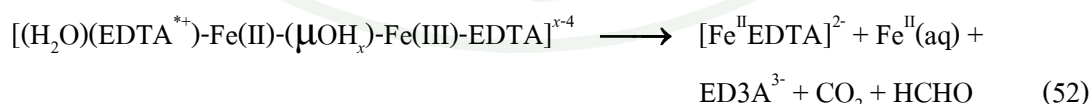
4.5 ผลของ Photodegradation

Przemyslaw และคณะ (2006) ได้เสนอว่าสารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ที่เกิดจาก Fe(III) กับ EDTA เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ EDTA เพียงชนิดเดียวที่มีการสลายตัวเนื่องจากแสงแดดได้ที่มีความยาวคลื่นแสงประมาณ 400 นาโนเมตร นอกจากนี้ Kari และ Giger (1995) ได้ทำการศึกษาผลของแสงแดดที่มีต่อ EDTA โดยพบว่า photolysis เป็นตัวการสำคัญที่ทำให้เกิดการสลายตัวของ EDTA เป็น ethylenediamine triacetic acid (ED3A), ethylenediamine diacetic acids (EDDA-*N,N*), ethylenediamine monoacetic acid (EDMA), imidoacetic acid (IMDA) และ glycine

การเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดย photo induced electron transfer (PET) ตามสมการที่ (50) เกิดเป็นแรดิคัลที่จะทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับสารตั้งต้นเกิดเป็น dimeric ตามสมการที่ (51) โดยที่ค่า $x = 0-2$

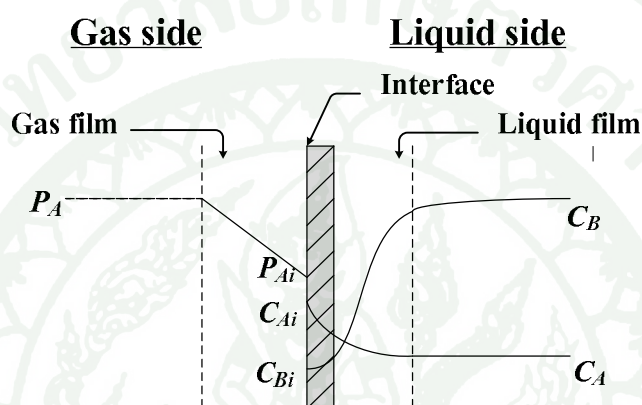


การสลายตัวของ $[(\text{H}_2\text{O)(EDTA}^{*+}\text{)-Fe(II)-}(\mu\text{OH}_x\text{)-Fe(III)-EDTA}]^{x-4}$ เกิดได้ 2 กรณีคือ เกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก EDTA^{*+} ไปยัง Fe(III) ทำให้เกิดการออกซิเดชันของ EDTA ขึ้นเป็นสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA, สารละลาย Fe(II), ED3A, CO_2 และ เมทานอล ตามสมการที่ (52) และเกิดจากการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรือเกิดปฏิกิริยาการฟืนสภาพ ตามสมการที่ (53) ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA



5. การถ่ายโอนมวลและข้อมูลการถ่ายโอนมวลระหว่างก๊าซกับของเหลว

เมื่อก๊าซและของเหลวสัมผัสกันจะทำให้เกิดการแพร่และการถ่ายโอนมวลระหว่างก๊าซกับของเหลว ในกลไกปฏิกิริยาระหว่างก๊าซกับของเหลว สามารถอธิบายได้โดยทฤษฎีสองฟิล์ม (Two-film theory) (Levenspiel, 1999) ทฤษฎีนี้มีสมมุติว่าเกิดชั้นฟิล์มขึ้นทั้งในเฟสก๊าซและเฟสของเหลว ก๊าซจะแพร่ผ่านฟิล์มของก๊าซเข้าไปยังผิวสัมผัส และเกิดการละลายเข้าสู่ของเหลว แล้วเกิดการแพร่ในของเหลวพร้อมกับเกิดปฏิกิริยาในของเหลวซึ่งอาจจะเกิดปฏิกิริยาในชั้นฟิล์มหรือในชั้นของเหลว



ภาพที่ 6 การถ่ายโอนมวลระหว่างก๊าซกับของเหลวโดยมีปฏิกิริยาในเฟสของของเหลว

การเกิดปฏิกิริยาในชั้นฟิล์มของเหลวแสดงในภาพที่ 6 สามารถอธิบายได้ว่าก๊าซตั้งต้น A จะแพร่ผ่านฟิล์มของก๊าซเพื่อเกิดปฏิกิริยากับของเหลว B ที่ผิวสัมผัสระหว่างเฟสก๊าซกับของเหลว (Gas-Liquid interface) โดยในขณะที่ก๊าซ A แพร่ผ่านฟิล์มของก๊าซ ความเข้มข้นของ A จะลดลงเนื่องจากมีความต้านทานในฟิล์มของก๊าซ เมื่อ A แพร่ถึงผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวจะเกิดการละลายกลายเป็นของเหลวแล้วทำปฏิกิริยาที่บริเวณฟิล์มของเหลว ส่วนของเหลว B จะเกิดการแพร่มาทำปฏิกิริยากับสาร A บริเวณฟิล์มของเหลว

สมการอัตราที่เกิดจากการถ่ายโอนมวลระหว่างก๊าซกับของเหลวในกรณีที่มีการเกิดปฏิกิริยา สามารถแสดงได้ดังนี้

$$-r_A''' = \frac{1}{\frac{1}{k_{A,G}a} + \frac{H_A}{k_{A,L}aE} + \frac{H_A}{kC_B\varepsilon_L}} P_A \quad (55)$$

โดยที่ $\frac{H_A}{kC_B\varepsilon_L}$	คือ ความต้านทานในเนื้อของเหลว
k	คือ ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (เมตร ³ /โมล·วินาที)
C_B	คือ ความเข้มข้นของ B ในเฟสของเหลว (โมล/เมตร ³)
ε_L	คือ สัดส่วนปริมาตรของเหลว (Liquid fraction)

ค่าเอนฮานซ์เมนต์แฟคเตอร์ (Enhancement factor) ในฟิล์มของเหลวซึ่งเป็นสัดส่วนของสาร A ที่เกิดปฏิกิริยากับการถ่ายโอนมวล

$$\left[\begin{array}{c} \text{ค่าเอนฮานซ์เมนต์แฟคเตอร์} \\ \text{ในฟิล์มของเหลว} \end{array} \right], E = \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A} \\ \text{เมื่อมีการเกิดปฏิกิริยา} \\ \hline \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A} \\ \text{เมื่อมีการถ่ายโอนมวล} \end{array} \right]$$

ค่าของ E มักจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 1 ซึ่งการประเมินค่าเอนฮานซ์เมนต์แฟคเตอร์ จะขึ้นกับค่า q และ Ha (Hutta modulus) โดยที่

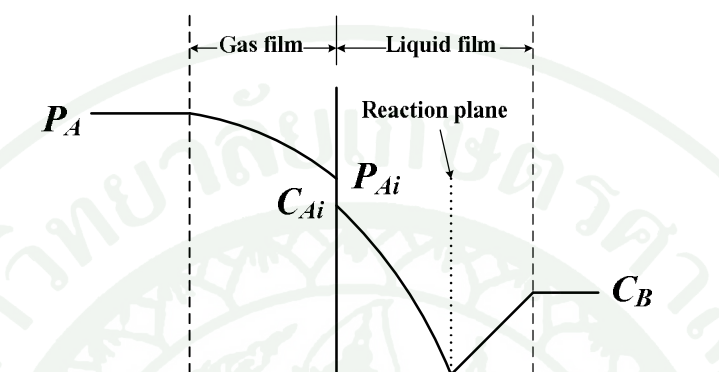
$$q = \frac{C_B D_B}{b C_A D_A}$$

$$Ha^2 = \frac{\text{การเปลี่ยนแปลงสูงสุดของสารที่เป็นไปได้ในฟิล์ม}}{\text{การถ่ายโอนมวลสูงสุดที่เป็นไปได้ในฟิล์ม}}$$

โดยที่ D_A	คือ ค่าสภาพการแพร่ของก๊าซ A (เมตร/วินาที)
D_B	คือ ค่าสภาพการแพร่ของของเหลว B (เมตร/วินาที)
b	คือ สัมประสิทธิ์ปริมาณสัมพันธ์ของสารตั้งต้น B

เนื่องจากความเข้มข้นของสารองค์ประกอบ A และ B ที่บริเวณฟิล์มของไหลแตกต่างกัน อัตราเร็วปฏิกิริยาจึงแตกต่างกันด้วย โดยแบ่งการเกิดปฏิกิริยาได้ 8 กรณีดังต่อไปนี้

กรณีที่ 1 ปฏิกริยาเกิดอย่างทันทีทันใด และความเข้มข้นของสาร B มีค่าต่ำ (Instantaneous reaction with low C_B) ในกรณีนี้ปฏิกริยาจะเกิดขึ้น ณ จุดที่สาร A และสาร B มาสัมผัสกัน และเนื่องจากปฏิกริยาเกิดอย่างทันทีทันใด ทำให้สาร A หดภายในฟิล์มไม่แพร่เข้าสู่ส่วนของเหลวดังแสดงในภาพที่ 7



ภาพที่ 7 ปฏิกริยาเกิดอย่างทันทีทันใด และความเข้มข้นของสาร B มีค่าต่ำ

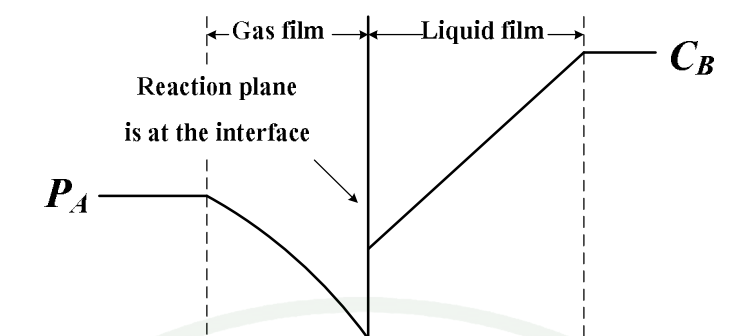
ดังนั้นสมการที่ใช้แสดงอัตราการเกิดปฏิกริยาสามารถแสดงได้ดังนี้

$$-r_A'' = \frac{\frac{D_B}{D_A} \frac{C_B}{b} + \frac{P_A}{H_A}}{\frac{1}{H_A k_{A,G}} + \frac{1}{k_{A,L}}} \quad (56)$$

กรณีที่ 2 ปฏิกริยาเกิดอย่างทันทีทันใด และค่าความเข้มข้นของสาร B (C_B) มีค่าสูง (Instantaneous reaction with high C_B) ในกรณีนี้คล้ายกับกรณีที่ 1 แต่ต่างตรงที่ความเข้มข้นของสาร B มีค่าสูง ทำให้ค่าความต้านทานในส่วนของของเหลวสามารถละทิ้งได้ดังแสดงในภาพที่ 8

ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกริยาจะขึ้นกับค่าความต้านทานในฟิล์มของก๊าซเท่านั้น โดยสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกริยา คือ

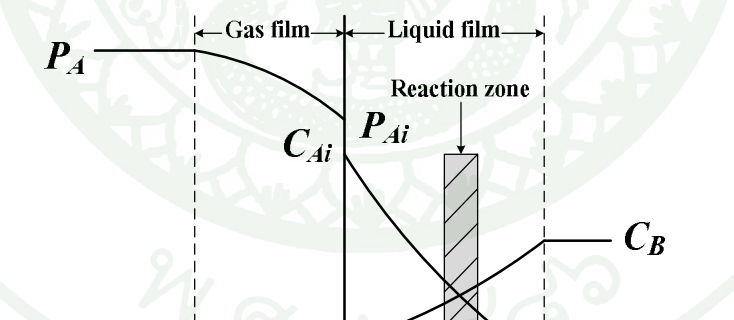
$$-r_A'' = P_A k_{A,G} \quad (57)$$



ภาพที่ 8 ปฏิกิริยาเกิดอย่างทันทีทันใด และ ค่าความเข้มข้นของสาร B มีค่าสูง

กรณีที่ 3 ปฏิกิริยาเกิดเร็วในฟิล์มของเหลว และ ค่าความเข้มข้นของสาร B (C_B) มีค่าต่ำ (Fast reaction in liquid film with low C_B) จากปฏิกิริยาเกิดเร็วทำให้บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาจะอยู่ภายในฟิล์มของเหลว ดังนั้นสาร A จะไม่แพร่เข้าไปในส่วนหนึ่งของของเหลว ดังแสดงในภาพที่ 9 โดยสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

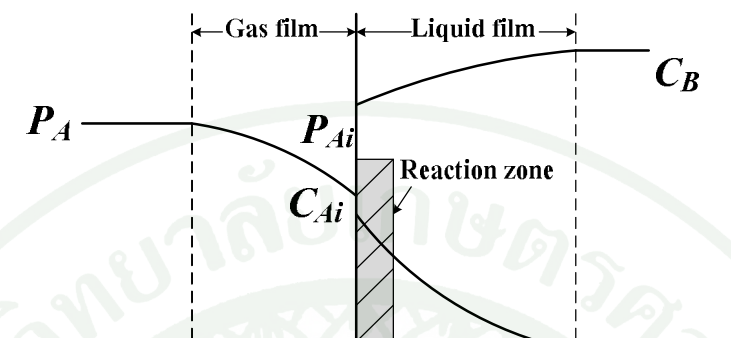
$$-r_A''' = \frac{1}{\frac{1}{k_{A,G}} + \frac{H_A}{k_{A,L}aE}} P_A \quad (58)$$



ภาพที่ 9 ปฏิกิริยาเกิดเร็วในฟิล์มของเหลว และ ค่าความเข้มข้นของสาร B มีค่าต่ำ

กรณีที่ 4 ปฏิกิริยาเกิดเร็วในฟิล์มของเหลว และค่าความเข้มข้นของ B (C_B) มีค่าสูง (Fast reaction in liquid film with high C_B) กรณีนี้คล้ายกับกรณีที่ 3 แต่แตกต่างตรงที่ความเข้มข้นของสาร B มีค่าสูงทำให้ค่าความเข้มข้นของสาร B มีค่าเกือบคงที่ตลอดการถ่ายโอนมวล ดังแสดงในภาพที่ 10 ทำให้ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ ปฏิกิริยาเสมือนอันดับหนึ่ง (Pseudo First Order) โดยสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

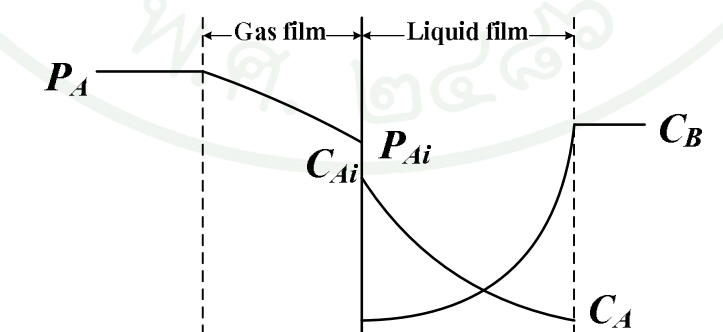
$$-r_A''' = \frac{1}{\frac{1}{k_{A,G}a} + \frac{H_A}{a\sqrt{D_A k C_B}}} P_A \quad (59)$$



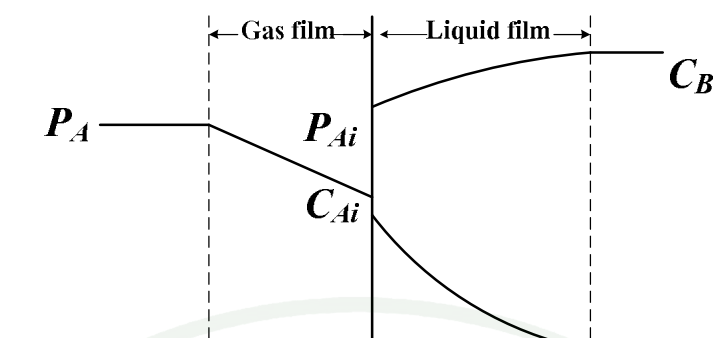
ภาพที่ 10 ปฏิกิริยาเกิดเร็วในฟิล์มของเหลว และ ค่าความเข้มข้นของ B มีค่าสูง

กรณีที่ 5 และ 6 ปฏิกิริยาเกิดแบบปานกลางในฟิล์มของเหลว และในส่วนของของเหลว (Intermediate rate with reaction in the film and in the main body of liquid) กรณีนี้ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นทำให้ค่าความต้านทานในของเหลวมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยในภาพที่ 11 แสดงการเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของสาร B มีค่าต่ำ และภาพที่ 12 แสดงการเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของสาร B มีค่าสูง ดังนั้นสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังนี้

$$-r_A''' = \frac{1}{\frac{1}{k_{A,G}} + \frac{H_A}{k_{A,L}aE} + \frac{H_A}{kC_B\varepsilon_L}} P_A \quad (60)$$



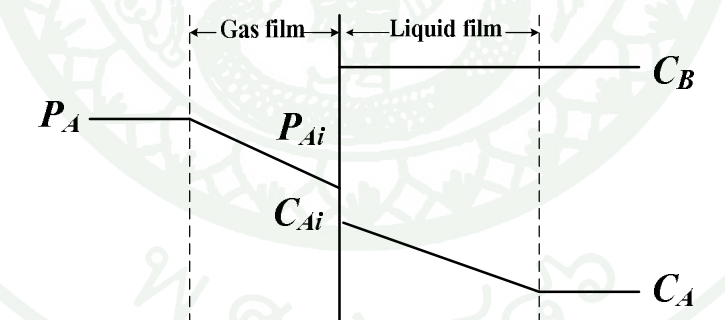
ภาพที่ 11 ปฏิกิริยาเกิดแบบปานกลางในฟิล์มของเหลวและในส่วนของเหลวที่มีความเข้มข้นของ B มีค่าต่ำ



ภาพที่ 12 ปฏิกริยาเกิดแบบปฏิกิริยาในฟิล์มของเหลว และในส่วนของเหลวที่มีความเข้มข้นของ B มีค่าสูง

กรณีที่ 7 ปฏิกริยาเกิดช้าในของเหลว (Slow reaction in main body but with film resistance) กรณีนี้การเกิดปฏิกิริยาจะเกิดในส่วนของของเหลว เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาช้าดังแสดงในภาพที่ 13 ดังนั้นสมการที่แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

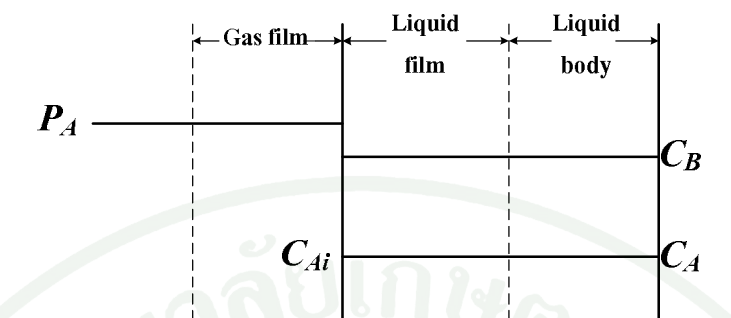
$$-r_A''' = \frac{1}{\frac{1}{k_{A,G}} + \frac{H_A}{k_{A,L}aE} + \frac{H_A}{kC_B\varepsilon_L}} P_A \quad (61)$$



ภาพที่ 13 ปฏิกริยาเกิดช้าในของเหลว

กรณีที่ 8 ปฏิกริยาเกิดช้าและไม่มีความต้านทานของการถ่ายโอนมวล (Slow reaction, no mass transfer resistance) ในกรณีนี้ค่าความต้านทานในการถ่ายโอนมวลทั้งหมดสามารถละทิ้งได้ ผลก็คืออัตราการถ่ายโอนมวลจะขึ้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่านั้น ดังแสดงในภาพที่ 14 ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังนี้

$$-r_A''' = k\varepsilon_L C_A C_B \quad (62)$$



ภาพที่ 14 ปฏิกริยาเกิดซ้ำในของเหลว และ ไม่มีความต้านทานของการถ่ายโอนมวล

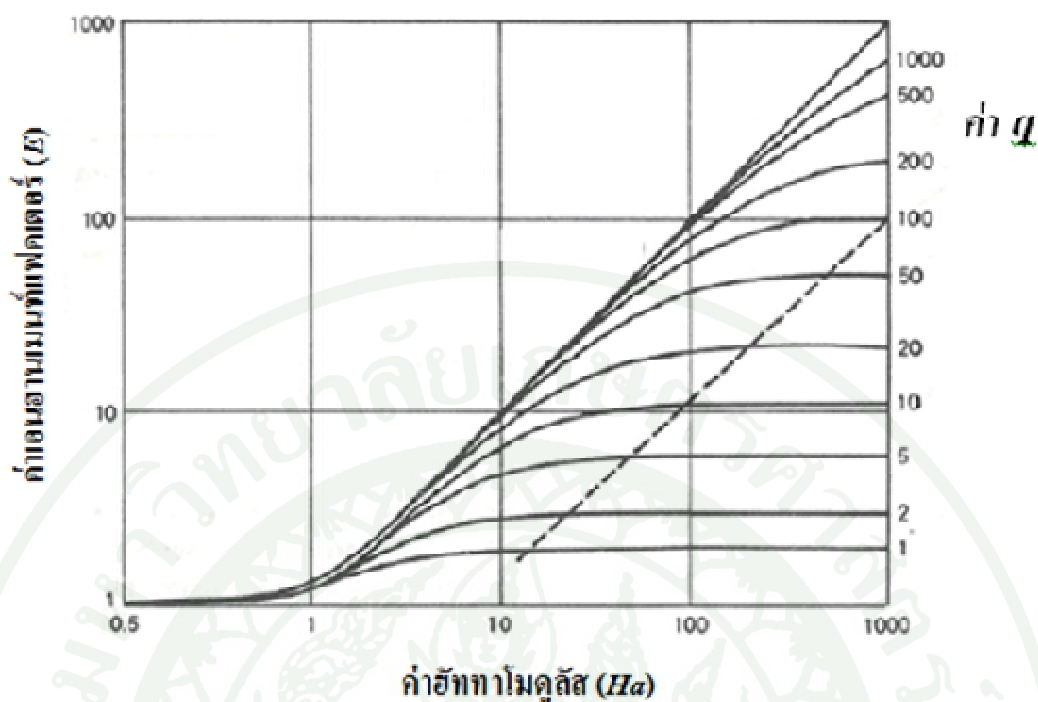
นอกจากนี้ในการพิจารณาความเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเกิดเร็วหรือช้า สามารถใช้ค่าฮัททาโมดูลัสในการพิจารณาได้โดยต้องมีสมมุติฐานว่าไม่มีความต้านทานของการถ่ายโอนมวลในเฟสก๊าซ

$$Ha^2 = \frac{\left(\frac{2}{m+1}\right) D_A k_{mn} C_A^{m-1} C_B^n}{k_{A,L}^2} \quad (63)$$

- โดยที่ m คือ อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสาร A
 n คือ อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสาร B
 k_{mn} คือ ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างสาร A และ B
 $k_{A,L}$ คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวของสาร A (เมตร³/เมตร²·วินาที)

ถ้า $Ha \gg 1$ ปฏิกิริยาจะเกิดที่ฟิล์มของเหลวและอัตราการถ่ายโอนมวลเป็นตัวควบคุมการเกิดปฏิกิริยา แต่ถ้า $Ha \ll 1$ ปฏิกิริยาจะไม่เกิดที่ฟิล์มของเหลว ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาในของเหลวจะเป็นตัวควบคุมการเกิดปฏิกิริยา

การแบ่งช่วงของการเกิดปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้จากค่าฮัททาโมดูลัสของช่วงการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ (Krevelens *et al.*, 1954) ดังแสดงในภาพที่ 15 และสามารถสรุปช่วงของการเกิดปฏิกิริยาและสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังตารางที่ 3



ภาพที่ 15 กราฟแสดงค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์สำหรับปฏิกิริยาของของไหลซึ่งสัมพันธ์กับค่าฮัททาโมดูลัสและค่า q

ตารางที่ 3 ช่วงของการเกิดปฏิกิริยาและสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สอดคล้อง

ช่วงการเกิดปฏิกิริยา	สถานะ	สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา
ช้ามาก ๆ / ปฏิกิริยาควบคุม	$k_L a C_A \gg r_A$ $Ha \ll 1$	$R_A = r_A$
ช้า/ การถ่ายโอนมวลควบคุม	$k_L a C_A \ll r_A$ $Ha \ll 1$	$R_A = k_L a C_A$
เร็ว-เสมือน (Fast pseudo m^{th} order)	$1 < Ha < q$	$E = Ha$
เร็ว (Fast $m^{\text{th}}, n^{\text{th}}$ order)	$Ha \approx q$	สมการเชิงตัวเลข
ทันทีทันใด (Instantaneous reaction)	$Ha \gg q$	$E = 1 + q$

การตรวจสอบค่าการถ่ายโอนมวลของฟิล์มก๊าซสามารถตรวจสอบได้ ด้วยการคำนวณโดยใช้สมการที่ (64) ซึ่งค่า $r_{H_2S,obs}$ และค่า $k_{H_2S,G}a$ เป็นค่าที่ได้จากการทดลองและจากการตรวจสอบเอกสาร (Charpentier, 1981) หากค่าของ $\frac{P_{H_2S,G} - P_{H_2S,i}}{P_{H_2S,G}}$ ที่คำนวณได้จากสมการ มีค่าน้อยกว่า 5 เปอร์เซนต์แสดงว่าไม่มีความต้านทานการถ่ายโอนมวลของฟิล์มก๊าซ

$$r_{H_2S,obs} = k_{H_2S,G}a[P_{H_2S,G} - P_{H_2S,i}] \quad (64)$$

พารามิเตอร์ที่สำคัญสำหรับข้อมูลการถ่ายโอนมวลก็คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลว และพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซและของเหลว เพราะเป็นค่าที่สำคัญในการระบุช่วงของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ซึ่งมีผู้นำเสนอสหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวในถังปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะจง (Martinov *et al.*, 2008) และในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัด โนมัตติ (Karimi *et al.*, 2007) ดังสมการ (65) และ (66) ตามลำดับ

$$k_L a_{st} = 0.014 \left(\frac{P_w}{V} \right)^{0.35} U_G^{0.4} \quad (65)$$

โดยที่ a_{st} คือ พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซและของเหลวในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะจง (เมตร²/เมตร³)

$\left(\frac{P_w}{V} \right)$ คือ กำลังการกวนจำเพาะ (Specific mixing power)

U_G คือ ความเร็วของก๊าซในท่อเปล่า (Superficial gas velocity)

$$k_L a = 0.1107 \left[1 + \frac{A_d}{A_r} \right]^{-2} U_G^{0.8979} \quad (66)$$

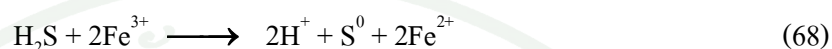
โดยที่ A_d และ A_r คือ พื้นที่หน้าตัดตามขวางของดาวน์คัมเมอร์และไรเซอร์ตามลำดับ และ พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซและของเหลว สามารถหาได้จากสมการ (67)

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon_L)}{d_B} \quad (67)$$

โดยที่ d_B คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของฟองก๊าซ (เมตร)

7. ข้อมูลทางด้านอัตราจลนพลศาสตร์

ปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ คือเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างก๊าซไฮโดรซัลไฟด์กับสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังนี้



อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยทั่วไปได้เคยมีผู้นำเสนอว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งกับความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์และความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA (DeBerry, 1993) คือ

$$-r_1 = k_1 C_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{Fe}^{3+}} \quad (69)$$

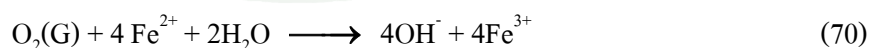
โดยที่ r_1 คือ อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรซัลไฟด์หรืออัตราการหายไปของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (โมล/เมตร³·วินาที)

k_1 คือ ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรซัลไฟด์ (เมตร³/โมล·วินาที)

$C_{\text{H}_2\text{S}}$ คือ ความเข้มข้นไฮโดรเจนซัลไฟด์ในเฟสของเหลว (โมล/เมตร³)

$C_{\text{Fe}^{3+}}$ คือ ความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA (โมล/เมตร³)

ปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นไปตามสมการดังนี้



ในอดีตเคยมีผู้เสนอว่าอัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งกับความเข้มข้นของออกซิเจนและอันดับสองกับความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA (Demmink *et al.*, 1997) คือ

$$-r_2 = k_2 C_{O_2} C_{Fe^{2+}}^2 \quad (71)$$

- โดยที่ r_2 คือ อัตราเจอนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA หรืออัตราการหายไปของก๊าซออกซิเจน (โมล/เมตร³·วินาที)
- k_2 คือ ค่าคงที่อัตราเจอนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (เมตร⁶/โมล²·วินาที)
- C_{O_2} คือ ความเข้มข้นของออกซิเจนในเฟสของเหลว (โมล/เมตร³)
- $C_{Fe^{2+}}$ คือ ความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (โมล/เมตร³)

8. การวิเคราะห์มิติ (Dimensional analysis) ของสหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวล

มิติของปริมาณหมายถึงสมบัติทางกายภาพที่ใช้พรรณนาเกี่ยวกับปริมาณนั้นๆ ตัวอย่างเช่น ระยะทาง มีมิติเป็นความยาว มักกำหนดให้ L, M และ T เป็นสัญลักษณ์ของมิติความยาว มวล และ เวลา ตามลำดับ การวิเคราะห์เชิงมิติเป็นการตรวจหาความถูกต้องของสมการที่สร้างขึ้นมาเพื่อแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณทางฟิสิกส์ต่างๆ โดยอาศัยหลักการว่า มิติ เป็นเหมือนปริมาณพีชคณิตที่สามารถบวก ลบ คูณ หารกันได้ก็ต่อเมื่อมีมิติเหมือนกันเท่านั้น สมการที่ถูกต้องย่อมมีมิติเหมือนกันทั้งสองข้าง

การวิเคราะห์เชิงมิติจึงหมายถึงเทคนิคทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ศึกษาเกี่ยวกับมิติ และหน่วยของตัวแปรต่างๆ เพื่อใช้แก้ปัญหาและทำนายตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น โดยการนำเอาความสัมพันธ์ของปริมาณทางฟิสิกส์ที่ได้จากการสังเกตและทดลอง มาวิเคราะห์ในรูปของเทอมตัวแปรไร้มิติ ด้วยทฤษฎีพายของบัคกิงแฮม (Buckingham's Pi Method) และ จัดรูปตัวแปรให้เหมาะสมกับการทดลองโดยอาศัยจำนวนไร้มิติ (Dimensionless numbers)

จำนวนไร้มิติที่เกี่ยวข้องกับสหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลระหว่างก๊าซกับของเหลว ได้แก่ เลขเชวูด (Sherwood number) แสดงอัตราส่วนระหว่างอัตราการถ่ายโอนมวลต่อสัมประสิทธิ์การแพร่มวล เลขเรย์โนลด์ (Reynolds number) แสดงอัตราส่วนระหว่างแรงเฉื่อยกับแรงหนืด และ เลขเชอมีท (Schmidt number) แสดงอัตราส่วนระหว่างสภาพการแพร่โมเมนตัมกับสัมประสิทธิ์การแพร่มวล

Sherwood's number

$$\text{Sh} = \frac{k_L D}{D_L} = \frac{k_L a D^2}{D_L} \quad (72)$$

Reynold's number

$$\text{Re} = \frac{\rho_G D U_G}{\mu_G} \quad (73)$$

Schmidt's number

$$\text{Sc} = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \quad (74)$$

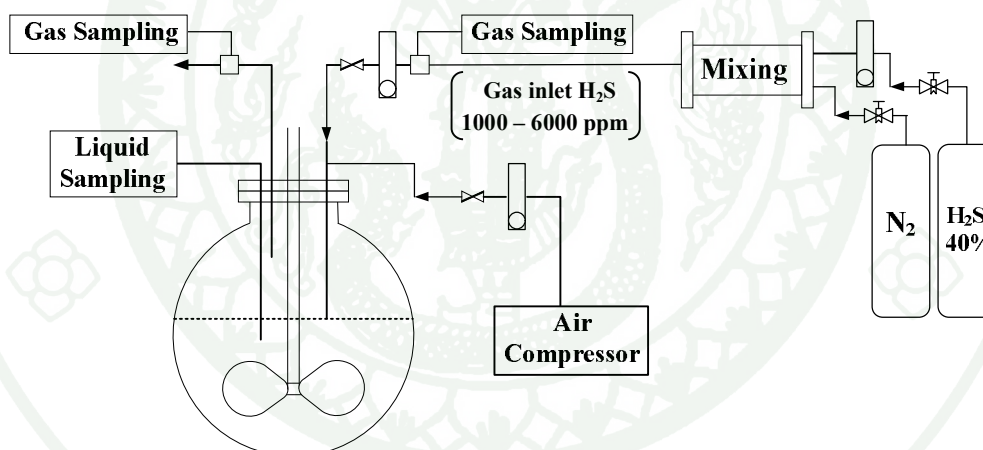
โดยที่ D	คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของปฏิกรณ์ (เมตร)
D_L	คือ ค่าสภาพการแพร่ของของเหลว (เมตร/วินาที)
U_G	คือ ความเร็วก๊าซเทียบกับท่อเปล่า (เมตร/วินาที)
ρ_G และ ρ_L	คือ ความหนาแน่นของก๊าซและของเหลว ตามลำดับ (กิโลกรัม/เมตร ³)
μ_G และ μ_L	คือ ความหนืดของก๊าซและของเหลว ตามลำดับ (กิโลกรัม/เมตร·วินาที)

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. ปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด

ระบบปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวดแสดงดังภาพที่ 16 ประกอบด้วยถังแก้วก้นกลม ปริมาตร 2 ลิตร มีฝาแก้วที่ปิดโดยใช้วาล์วคลิปรัดฝากับถัง ใบกวนที่มอเตอร์สามารถปรับความเร็วได้ ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 เซนติเมตร ท่อเก็บตัวอย่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.05 เมตร จำนวนสองท่อสำหรับเก็บตัวอย่างก๊าซและตัวอย่างสารละลาย ปฏิกรณ์ระบบนี้ใช้สำหรับศึกษาหาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์แท้ของปฏิกิริยาสองชนิดคือ ปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA



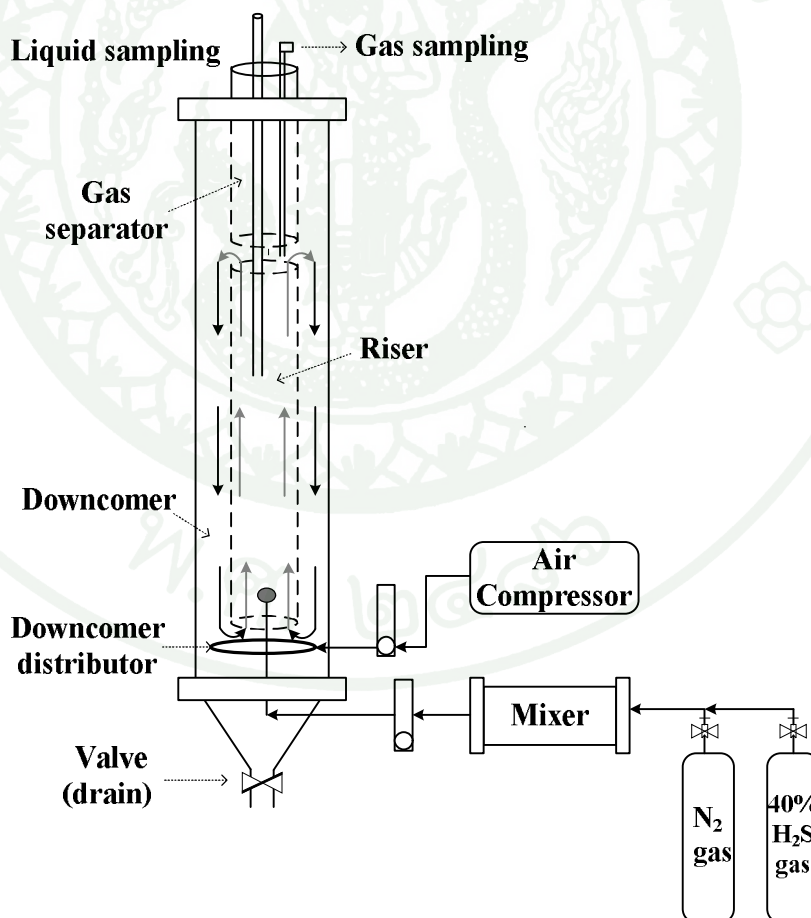
ภาพที่ 16 ปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด

สารละลายที่ใช้ในระบบเป็นแบบเฉพาะงวด (Batch) โดยมีการเติมสารละลายเพียงครั้งเดียวในตอนเริ่มต้นการทดลอง ซึ่งทำการทดลองที่ความเข้มข้นของสารเริ่มต้นต่างกัน มีการป้อนก๊าซผสมไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้าในระบบอย่างต่อเนื่อง ซึ่งความเข้มข้นก๊าซผสมไฮโดรเจนซัลไฟด์เริ่มต้นที่ต้องการเตรียมได้จากการป้อนก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้มข้น 40% ผ่านวาล์วปรับอัตราการไหล (Metering valve) และวาล์วป้องกันการไหลย้อนกลับ (Check valve) เข้าสู่ถังผสมก๊าซเพื่อทำการเจือจางก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ ที่มีการปรับอัตราการไหลรวมทั้งความดันของก๊าซไนโตรเจน และ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ให้เหมาะสม เพื่อให้ได้ความเข้มข้นก๊าซ

ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ต้องการก่อนป้อนเข้าสู่ปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะวด ทำการเก็บตัวอย่างการทดลองตามเวลาที่ต้องการ จากนั้นนำสารละลายใช้แล้วซึ่งเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA มาทำการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน ให้กลายเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA อีกครั้ง โดยปิดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์แล้วป้อนอากาศจากเครื่องอัดอากาศเข้าไปในถังปฏิกรณ์แทน

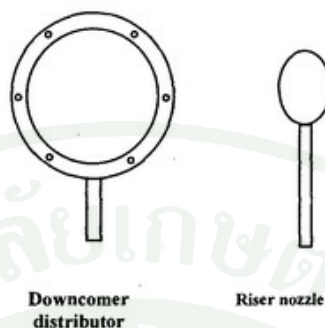
2. ปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ

ระบบปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติสำหรับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์แสดงดังภาพที่ 17 ส่วนประกอบหลัก คือ ไรเซอร์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.108 เมตร สูง 0.80 เมตร เป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และส่วนของดาวน์คัมเมอร์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.15 เมตร สูง 1.10 เมตร เป็นส่วนของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA



ภาพที่ 17 ระบบปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ

ไนโรเซอร์จะประกอบด้วยหัวกระจายก๊าซ (Sparger) และในดาวน์คัมเมอร์จะมีท่อพ่นก๊าซที่มีลักษณะเป็นวงแหวนสามารถแสดงดังภาพที่ 18



ภาพที่ 18 หัวกระจายก๊าซ (sparger) และท่อพ่นก๊าซ

การทำงานของระบบเริ่มจากการเติมสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ด้วยความเข้มข้นที่ต้องการในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ จากนั้นป้อนก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นบริเวณส่วนล่างของไนโรเซอร์ พร้อมกับป้อนอากาศจากเครื่องอัดอากาศเพื่อใช้ในการฟื้นฟูสภาพสารละลายในส่วนของดาวน์คัมเมอร์ สารละลายจะเกิดการหมุนวนอยู่ในถังปฏิกรณ์ระหว่างส่วนไนโรเซอร์กับดาวน์คัมเมอร์ เนื่องจากความแตกต่างของความหนาแน่นของเหลวที่เกิดจากอัตราการใช้ก๊าซที่ต่างกันระหว่างไนโรเซอร์กับดาวน์คัมเมอร์

3. เครื่องมือวิเคราะห์และเครื่องมือวัด

3.1 การวิเคราะห์ความเข้มข้นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์วิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Gas Chromatography (GC) รุ่น Shimadzu GC 14 ชนิดหัววัดแบบ Flame Photometric Detector (FPD) และมี Packing column ชนิด Gaskuropack 54 60/80 mesh Teflon tube 0.085x2 m ความเข้มข้นของก๊าซตัวอย่างคำนวณได้จากกราฟมาตรฐาน ที่มีช่วงความเข้มข้นก๊าซมาตรฐานครอบคลุมความเข้มข้นของก๊าซตัวอย่างที่ได้จากการทดลอง

3.2 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA รวม (Fe(III)-EDTA และ Fe(II)-EDTA

ปริมาณ Fe-รวมซึ่งประกอบด้วย Fe(III)-EDTA และ Fe(II)-EDTA สามารถวัดค่า absorbance ด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) รุ่น Varian Spectra AA 300/400 นำค่า absorbance ที่ได้มาคำนวณหาความเข้มข้นโดยเปรียบเทียบกับกราฟ calibration curve ของสารละลาย Fe-รวม มาตรฐาน

3.3 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

ความเข้มข้นของ Fe(II)-EDTA คำนวณได้จากการเปรียบเทียบกราฟ calibration curve และการวัดค่า absorbance จากเครื่อง UV – spectrophotometer รุ่น GENESYS 10S UV-VIS

3.4 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย

การวิเคราะห์ความเข้มข้นของออกซิเจนในสารละลายวัดด้วยเครื่องโพรบวัดออกซิเจน รุ่น CyberScan DO110

3.5 การวัดค่า pH ของสารละลาย

ความเป็นกรดต่างของสารละลาย วัดด้วยเครื่อง pH tester รุ่น Oakton pH tester 20

3.6 การวัดชนิดของสารประกอบเชิงซ้อน

ชนิดของสารประกอบเชิงซ้อนสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง Hight Performance Liquid Chromatography (HPLC) รุ่น SPECTRA SYSTEM ความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนแต่ละชนิดคำนวณได้จากกราฟมาตรฐาน condition สำหรับการวิเคราะห์มีดังนี้

Column	:	C-18 รุ่น Mightysil RP-18 GP 5 μ m 250x4.6 mm
Mobile phase	:	Methanol : DI water : 0.1%Acetic acid (5 : 77 : 18)
Flow rate	:	1.0 mL/min
Detector	:	UV-Visible spectrophotometer ความยาวคลื่น 260 nm
Run time	:	15 นาที

วิธีการ

1. การทดลองเพื่อศึกษาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ (Kinetic rate constant)

การทดลองเพื่อหาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์แท้ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ทำในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด โดยกำหนดให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในช่วงปฏิกิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่ง (Pseudo first order fast reaction regime) โดยอาศัยค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์จากการตรวจเอกสารและพารามิเตอร์การถ่ายโอนมวลในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวดที่คำนวณได้จากสมการ (65) เพื่อกำหนดความเข้มข้นของสารตั้งต้นให้เหมาะสมที่ทำให้ค่าฮาทาโมดูลัสอยู่ในช่วง $1 < Ha < q$ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ใช้สารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ที่ความเข้มข้นมากเกินไป ในที่นี้ใช้ความเข้มข้น 60 โมล/เมตร³ ปริมาตร 1 ลิตร และปรับค่า pH ของสารละลายที่ 8.0 ด้วยสาร Tris-(hydroxymethyl) aminomethane จากนั้นป้อนก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มีความดันย่อยตั้งแต่ 0.1 – 0.6 กิโลพาสคาล บริเวณผิวของสารละลายโดยไม่ให้เกิดฟองก๊าซขึ้น กวนสารละลายด้วยความเร็วรอบมอเตอร์ของใบกวนที่ 500 รอบต่อนาที ทำการเก็บตัวอย่างก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และตัวอย่างสารละลายที่เวลาต่างๆ เพื่อนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้น จากนั้นฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ให้กลับมาเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA อีกครั้ง โดยป้อนอากาศจากเครื่องอัดอากาศที่ความดัน 1.2 – 2 บรรยากาศแทนการป้อนก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ทำการเก็บตัวอย่างการทดลองตามเวลาที่ต้องการเช่นกัน สภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 4 และ คุณสมบัติทางกายภาพของสารแสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 4 สภาวะการทดลองเพื่อศึกษาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

สภาวะการทดลอง	สัญลักษณ์	ค่า
ความเร็วก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ป้อนเทียบกับท่อเปล่า (เมตร/วินาที)	U_{G,H_2S}	0.005
ความดันย่อย (Partial pressure) ของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้า (กิโลพาสคาล)	$P_{H_2S,in}$	0.1-0.6
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA (โมล/เมตร ³)	$C_{Fe^{3+}}$	60

ตารางที่ 4 (ต่อ)

สถานะการทดลอง	สัญลักษณ์	ค่า
ความเร็วก๊าซออกซิเจนป้อนเทียบกับท่อเปล่า (เมตร/วินาที)	U_{G,O_2}	0.005
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (โมล/เมตร ³)	$C_{Fe^{2+}}$	50

ตารางที่ 5 คุณสมบัติทางกายภาพของสาร

คุณสมบัติทางกายภาพของสาร	สัญลักษณ์	ค่า	อ้างอิง
ค่า Henry ของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (กิโลพาสกาล-เมตร ³ /โมล)	H_{H_2S}	1.95	(Deberry, 1993)
ค่า Henry ของก๊าซออกซิเจน (กิโลพาสกาล-เมตร ³ /โมล)	H_{O_2}	120.55	(Demmink, 1997)
ค่าสภาพการแพร่ของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (เมตร ² /วินาที)	D_{H_2S}	1.44×10^{-9}	(Wubs, 1994)
ค่าสภาพการแพร่ของก๊าซออกซิเจน (เมตร ² /วินาที)	D_{O_2}	2.25×10^{-9}	(Demmink, 1997)
ค่าสภาพการแพร่ของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA (เมตร ² /วินาที)	$D_{Fe^{3+}}$	0.54×10^{-9}	(Wubs, 1994)
ค่าสภาพการแพร่ของสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (เมตร ² /วินาที)	$D_{Fe^{2+}}$	0.54×10^{-9}	(Wubs, 1994)

การควบคุมของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มีการไหลของก๊าซเป็นแบบผสมสมบูรณ์ (well mixed) อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้ (Observed reaction rate) เป็นฟังก์ชันกับความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้าและขาออก

$$-r_{H_2S,obs} = \left(\frac{\dot{V}_G}{RT} \right) \frac{(P_{H_2S,in} - P_{H_2S,out})}{V_r} \quad (75)$$

โดยที่ $\dot{V}_G$ คือ อัตราการไหลโดยปริมาตรของก๊าซ (เมตร³/วินาที)

V_r คือ ปริมาตรของปฏิกรณ์ (เมตร³)

P_{H_2S} คือ ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (กิโลพาสกาล)

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซอุดมคติ (เมตร³·พาสกาล/โมล·เคลวิน)

T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจริง (Actual reaction rate) ของการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นยังเป็นฟังก์ชันกับค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์ (Enhancement factor) และอัตราการถ่ายโอนมวล

$$-r_{H_2S,act} = k_{H_2S,L} \left(\frac{A_{st}}{V_r} \right) C_{H_2S} E_{H_2S} \quad (76)$$

โดยที่ E_{H_2S} คือ ค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งนิยามว่าเป็นอัตราส่วนระหว่างอัตราจลนพลศาสตร์จริงที่รวมอิทธิพลการถ่ายโอนมวลต่อการถ่ายโอนมวลในของเหลว

$k_{H_2S,L}$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในของเหลว (เมตร/วินาที)

C_{H_2S} คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในเฟสของเหลว (โมล/เมตร³) ในกรณีนี้เป็นความเข้มข้นของเหลว โดยประมาณค่าได้จากสภาวะก๊าซขาออกที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะวง

A_{st} คือ พื้นที่หน้าตัดของปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะวง (เมตร²)

เนื่องจากไม่มีความต้านทานการถ่ายโอนมวลในเฟสก๊าซ ค่าความเข้มข้นไฮโดรเจนซัลไฟด์ (C_{H_2S}) จึงทราบจากการแทนค่าความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในสมการเฮนรี (Henry's

law) คือ
$$C_{H_2S} = \frac{P_{H_2S}}{H_{H_2S}}$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจริงในสมการ (76) มีค่าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้ในสมการ (75) ดังแสดงในสมการ (77)

$$-r_{H_2S,obs} = \left(\frac{\dot{V}_G}{V_r}\right) \frac{(P_{H_2S,in} - P_{H_2S,out})}{RT} = k_{H_2S,L} \left(\frac{A_{st}}{V_r}\right) \frac{P_{H_2S,out}}{H_{H_2S}} E_{H_2S} \quad (77)$$

ปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นปฏิกิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่ง (Pseudo first order fast reaction regime) ส่งผลให้ค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์ (Enhancement factor) มีค่าเท่ากับค่าฮัททาโมดูลัส (Hatta modulus) ทั้งนี้มีข้อกำหนดว่า ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ต้องมากเกินไปพอ ($C_{Fe^{3+}} \gg C_{H_2S}$) ซึ่งค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์มีค่าเท่ากับ $Ha/\tanh Ha$ และ ต้องอยู่ในช่วง $1 < Ha < q$

โดยที่ Ha คือ ค่าฮัททาโมดูลัส หรือ $Ha_{H_2S} = \frac{\sqrt{k_1 C_{Fe^{3+}} D_{H_2S}}}{k_{H_2S,L}}$ และ q ถูกกำหนดเป็น $q = \frac{C_{Fe^{3+}} D_{Fe^{3+}}}{\nu_1 C_{H_2S} D_{H_2S}}$ ที่ค่าฮัททาโมดูลัสสูงจะส่งผลให้ค่า $\tanh Ha$ มีค่าเป็น 1 ดังนั้นค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์สามารถแทนด้วยค่าฮัททาโมดูลัสได้ดังสมการที่ (78)

$$E_{H_2S} = Ha_{H_2S} = \frac{\sqrt{k_1 C_{Fe^{3+}} D_{H_2S}}}{k_{H_2S,L}} \quad (78)$$

แทนค่า E_{H_2S} ในสมการ (77) และจัดรูปใหม่ได้ดังสมการ (79) ที่แสดงค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์แท้ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (k_1)

$$k_1 = \left[\dot{V}_G \frac{(P_{H_2S,in} - P_{H_2S,out})}{P_{H_2S,out}} \frac{H_{H_2S}}{A_{st} RT} \right]^2 \frac{1}{C_{Fe^{3+}} D_{H_2S}} \quad (79)$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาของออกซิเจนในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA สามารถหาได้จากการคูณมวลเช่นเดียวกัน ดังแสดงในสมการ (80)

$$-r_{O_2,obs} = \left(\frac{\dot{V}_G}{V_r}\right) \frac{(P_{O_2,in} - P_{O_2,out})}{RT} = \left(\frac{A_{st}}{V_r}\right) C_{O_2} E_{O_2} \quad (80)$$

โดยที่ E_{O_2} คือ ค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์ของปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลาย

$k_{O_2,L}$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในของเหลว (เมตร/วินาที)
 C_{O_2} คือ ความเข้มข้นของออกซิเจนในเฟสของเหลวโดยประมาณค่าได้จากสภาวะก๊าซ
 ขาออกที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่ง
 เฉพาะงวด (โมล/เมตร³)

ค่า Ha_{O_2} ของปฏิริยาการฟุ้งสภาพสารละลายเป็นปฏิริยาอันดับสองเมื่อเทียบกับความ
 เข้มข้นของ Fe(II)-EDTA และ มีค่าเท่ากับเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์

$$E_{O_2} = Ha_{O_2} = \frac{\sqrt{k_2 C_{Fe^{2+}}^2 D_{O_2}}}{k_{O_2,L}}$$

ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์แท้ของปฏิริยาการฟุ้งสภาพสารละลายหาได้จากสมการ (81)
 โดยการแทนค่า E_{O_2} ในสมการ (80) ด้วยค่า Ha_{O_2} และจัดรูปสมการใหม่

$$k_2 = \left[\dot{V}_G \frac{(P_{O_2,in} - P_{O_2,out})}{P_{O_2,out}} \frac{H_{O_2}}{A_{st} RT} \right]^2 \frac{I}{C_{Fe^{2+}}^2 D_{O_2}} \quad (81)$$

ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์แท้ของปฏิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (k_1) และ
 ปฏิริยาการฟุ้งสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (k_2) สามารถหาได้จากสมการ (79) และ
 (81) ตามลำดับ ทั้งนี้ค่า A_{st} ทราบจากการทดลองพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว ในการ
 เกิดปฏิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่งของปฏิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่กำหนดให้
 $C_{Fe^{3+}}$ มีค่ามากเกินไป หรือ $C_{Fe^{3+}} \gg C_{H_2S}$ เช่นเดียวกันกับในปฏิริยาการฟุ้งสภาพสารละลายที่
 กำหนดให้ $C_{Fe^{2+}} \gg C_{O_2}$ ดังนั้นค่าของ $C_{Fe^{3+}}$ และ $C_{Fe^{2+}}$ จึงพิจารณาเป็นค่าคงที่

2. การทดลองเพื่อศึกษาพารามิเตอร์การถ่ายโอนมวล

2.1 การทดลองเพื่อศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว

การทดลองค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวสำหรับระบบกำจัดก๊าซ
 ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และ ฟุ้งสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียน

อัตราโนมัต ถูกกำหนดให้ปฏิกิริยาเกิดในช่วงปฏิกิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่ง เช่นเดียวกับการทดลองค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ ซึ่งค่าอัตราโนมัตต้องอยู่ในช่วง $1 < Ha < q$ จึงต้องอาศัยพารามิเตอร์การถ่ายโอนมวลในปฏิกิริยาที่ก๊าซลิฟท์ที่ได้จากการตรวจเอกสารดังในสมการ (66) เพื่อกำหนดความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นที่เหมาะสม อย่างไรก็ตามช่วงการเกิดปฏิกิริยานี้จะถูกตรวจเช็คอีกครั้งเมื่อได้ผลการศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวแล้วซึ่งจะมีการศึกษาในส่วนถัดไป การทดลองดำเนินการที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้สารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ที่ความเข้มข้นมากเกินไปเช่นเดียวกับการทดลองเพื่อศึกษาค่าอัตราจลนพลศาสตร์ และทำการปรับค่า pH ของสารละลายที่ 8.0 ด้วยสาร Tris-(hydroxymethyl) aminomethane ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกป้อนเข้าไปในไรเซอร์ พร้อมกับก๊าซไนโตรเจนถูกป้อนในควาน์คัมเมอร์ ด้วยความเร็วก๊าซป้อนต่างๆ ตัวอย่างก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และสารละลายถูกเก็บตามเวลาเพื่อนำไปวิเคราะห์ จากนั้นทำการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA โดยป้อนอากาศจากเครื่องอัดอากาศในควาน์คัมเมอร์ และ ป้อนก๊าซไนโตรเจนในไรเซอร์แทน ทำการทดลองที่ความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในไรเซอร์และควาน์คัมเมอร์ที่ค่าต่างๆ แล้วเก็บตัวอย่างการทดลองตามเวลาที่ต้องการเช่นกัน สภาวะการทดลองสำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และ ฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA แสดงดังตารางที่ 6 และ 7 ตามลำดับ ทั้งนี้คุณสมบัติทางกายภาพของสารแสดงในตารางที่ 5 เช่นกัน

ตารางที่ 6 สภาวะการทดลองเพื่อศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวสำหรับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

สภาวะการทดลอง	สัญลักษณ์	1	2	3	4	5	6	7	8
ความเร็วก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ป้อนเทียบกับท่อเปล่าในไรเซอร์ (เมตร/วินาที)	U_{G,H_2S}	0.03	0.03	0.06	0.06	0.06	0.09	0.09	0.09
ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้า (กิโลพาสกาล)	$P_{H_2S,in}$	0.1-0.6	0.1-0.6	0.1-0.6	0.1-0.6	0.1-0.6	0.1-0.6	0.1-0.6	0.1-0.6
ความเร็วก๊าซไนโตรเจนป้อนเทียบกับท่อเปล่าในดาวน์คัมเมอร์ (เมตร/วินาที)	U_{G,N_2}	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA (โมล/เมตร ³)	$C_{Fe^{3+}}$	60	60	60	60	60	60	60	60
อัตราส่วนระหว่างพื้นที่หน้าตัดตามขวางของดาวน์คัมเมอร์ต่อไรเซอร์	A_{dn}/A_{rs}	1	1	1	1	1	1	1	1

ตารางที่ 7 สภาวะการทดลองเพื่อศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวสำหรับการพ่นสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

สภาวะการทดลอง	สัญลักษณ์	1	2	3	4	5	6	7	8
ความเร็วก๊าซออกซิเจนป้อนเทียบกับท่อเปล่าในควาน์กัมเมอร์ (เมตร/วินาที)	U_{G,O_2}	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนขาเข้า (กิโลพาสกาล)	$P_{O_2,in}$	4 - 21	4 - 21	4 - 21	4 - 21	4 - 21	4 - 21	4 - 21	4 - 21
แรงดันของเครื่องอัดอากาศขาเข้า (atm)	P_{air}	0.2-1.0	0.2-1.0	0.2-1.0	0.2-1.0	0.2-1.0	0.2-1.0	0.2-1.0	0.2-1.0
ความเร็วก๊าซไนโตรเจนป้อนเทียบกับท่อเปล่าในไรเซอร์ (เมตร/วินาที)	U_{g,N_2}	0.03	0.06	0.09	0.03	0.06	0.09	0.06	0.09
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (โมล/เมตร ³)	$C_{Fe^{2+}}$	60	60	60	60	60	60	60	60
อัตราส่วนระหว่างพื้นที่หน้าตัดตามขวางของควาน์กัมเมอร์ต่อไรเซอร์	A_{dn}/A_{rs}	1	1	1	1	1	1	1	1

ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์ของปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติถูกศึกษาจากการทดลองที่ไม่มีการเกิดปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายบริเวณคาน์คัมเมอร์โดยการป้อนก๊าซไนโตรเจนที่คาน์คัมเมอร์ เพื่อให้ของเหลวในระบบยังคงหมุนเวียนได้ การไหลทั้งก๊าซและของเหลวในระบบเป็นแบบท่อไหล (Plug flow) อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองของการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์หาจากการคูณมวลของก๊าซที่มีความสัมพันธ์กับความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในระบบได้ดังนี้

$$-r_{H_2S,obs} = \left(\frac{\dot{V}_G}{RT} \right) \frac{dP_{H_2S}}{dV_r} \quad (82)$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจริงของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ยังสามารถแสดงในรูปของเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์

$$-r_{H_2S,act} = k_{H_2S,L} a_{rs} C_{H_2S} E_{H_2S} \quad (83)$$

โดยที่ a_{rs} คือ พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์ (เมตร²/เมตร³)

ในการทดลองนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจริงทราบได้จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้จากการทดลอง และ ปฏิกิริยาถูกกำหนดให้เกิดขึ้นในช่วงปฏิกิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่ง ส่งผลให้ค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์มีค่าเท่ากับค่าฮัททาโมดูลัส ดังแสดงในสมการ (84)

$$\left(\frac{\dot{V}_G}{RT} \right) \frac{dP_{H_2S}}{dV_r} = k_{H_2S,L} a_{rs} C_{H_2S} E_{H_2S} = a_{rs} C_{H_2S} \sqrt{k_1 C_{Fe^{3+}} D_{H_2S}} \quad (84)$$

ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในเฟสของเหลว (C_{H_2S}) ในสมการ (84) เป็นความเข้มข้นของเหลวที่ได้จากการแทนค่าความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในสมการเฮนรีเมื่อจัดรูปสมการ (84) ด้วยค่าความดันย่อยทำให้ได้สมการใหม่ดังสมการ (85)

$$\frac{dP_{H_2S}}{P_{H_2S}} = \frac{a_{rs} RT \sqrt{k_1 C_{Fe^{3+}} D_{H_2S}}}{\dot{V}_G H_{H_2S}} dV_r \quad (85)$$

อินทิเกรตและจัดรูปสมการ (85) ใหม่ได้ดังสมการ (86) ที่แสดงค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในโรเตอร์ของระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

$$a_{rs} = \dot{V}_G \ln\left(\frac{P_{H_2S,in}}{P_{H_2S,out}}\right) \frac{H_{H_2S}}{RTV_r \sqrt{k_1 C_{Fe^{3+}} D_{H_2S}}} \quad (86)$$

ในระบบพื้นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในดาวน์คัมเมอร์ แสดงในสมการ (87)

$$a_{dn} = \dot{V}_G \ln\left(\frac{P_{O_2,in}}{P_{O_2,out}}\right) \frac{H_{O_2}}{RTC_{Fe^{2+}} V_r \sqrt{k_2 D_{O_2}}} \quad (87)$$

โดยที่ a_{dn} คือ พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในดาวน์คัมเมอร์ (เมตร²/เมตร³)

C_{O_2} คือ ความเข้มข้นของออกซิเจนที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น $\frac{P_{O_2}}{H_{O_2}}$ (โมล/เมตร³)

H_{O_2} คือ ค่าคงที่เฮนรีของออกซิเจน (กิโลพาสคาล·เมตร³/โมล)

ดังนั้นค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในโรเตอร์สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (a_{rs}) และ ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในดาวน์คัมเมอร์สำหรับระบบพื้นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (a_{dn}) สามารถคำนวณได้จากสมการ (86) และ (87) ตามลำดับ

2.2 การทดลองเพื่อศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลว

การศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวนี้ ทำการทดลองคล้ายกับการศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว แต่กำหนดให้ปฏิกิริยาเกิดในช่วงปฏิกิริยาเร็วแบบทันทีทันใด (Instantaneous fast reaction regime) จึงเปลี่ยนความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เริ่มต้นเป็น 10 โมล/เมตร³ เพื่อให้ค่าอัตราโมดูลัสมีค่ามากกว่า q และยังกำหนดให้ในแต่ละสภาวะการทดลองมีเวลาในการทำปฏิกิริยา (Resident time) เท่ากัน จึงใช้ค่าความดันย่อยและความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ค่าต่างๆ สภาวะการทดลองสำหรับ

ระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์แสดงดังตารางที่ 8 และตารางที่ 9 สำหรับระบบพื้นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ทั้งนี้คุณสมบัติทางกายภาพของสารแสดงในตารางที่ 5

การหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวในไรเซอร์และคาน์คัมเมอร์ของปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ที่มีการไหลของก๊าซและของเหลวเป็นแบบท่อไหล (plug flow) เช่นเดียวกับการหาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว อัตราการเกิดปฏิกิริยาจริงของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์แสดงดังสมการ (88)

$$\frac{dP_{H_2S}}{P_{H_2S}} = \frac{k_{H_2S,L} a_{rs} RTE_{H_2S}}{\dot{V}_G H_{H_2S}} dV_r \quad (88)$$

เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดในช่วงเร็วแบบทันทีทันใด (Instantaneous fast reaction regime) โดยมีค่าฮัททาโมดูลัสมีค่ามากกว่า q นอกจากนี้ ค่าเอนฮานเมนต์แฟกเตอร์ (E) มีค่าประมาณเท่ากับค่า $1+q$

$$E_{H_2S} = 1+q = 1 + \frac{D_{Fe^{3+}} C_{Fe^{3+}}}{\nu_1 D_{H_2S} C_{H_2S}} \quad (89)$$

โดยที่ $D_{Fe^{3+}}$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA (เมตร/วินาที)
 ν_1 คือ ค่าสัมประสิทธิ์ปริมาณสัมพันธ์ของสาร Fe(III)-EDTA ของปฏิกิริยากำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

เมื่อแทนค่า E_{H_2S} หรือสมการ (89) ลงในสมการ (88) แล้วอินทิเกรต สามารถจัดรูปสมการได้ใหม่ดังแสดงในสมการ (90) โดยสามารถหาค่า $k_{H_2S,L}$ ได้หากทราบค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ (k_1) และ ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์ (a_{rs})

$$k_{H_2S,L} = \frac{\dot{V}_G H_{H_2S}}{a_{rs} V_r RT} \int_{P_{H_2S, in} \cdot C_{Fe^{3+}, in}}^{P_{H_2S, out} \cdot C_{Fe^{3+}, out}} \left(\frac{1}{P_{H_2S} + \frac{1}{\nu_1} \left(\frac{D_{Fe^{3+}}}{D_{H_2S}} \right) C_{Fe^{3+}} H_{H_2S}} \right) dP_{H_2S} \quad (90)$$

เช่นเดียวกันกับปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในคาน์คัมเมอร์ ที่ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในของเหลวในส่วนคาน์คัมเมอร์หาได้จากการคูณมวลของออกซิเจน และ การกำหนดให้ปฏิกิริยาเกิดในช่วงเร็วแบบทันทีทันใด แสดงในสมการ (91)

$$k_{O_2,L} = \frac{\dot{V}_G H_{O_2}}{a_{dn} V_r RT} \int_{P_{O_2,in}, C_{Fe^{2+},in}}^{P_{O_2,out}, C_{Fe^{2+},out}} \left(\frac{I}{P_{O_2} + \frac{I}{v_2} \left(\frac{D_{Fe^{2+}}}{D_{O_2}} \right) C_{Fe^{2+}} H_{O_2}} \right) dP_{O_2} \quad (91)$$

โดยที่ $D_{Fe^{2+}}$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (เมตร/วินาที)
 v_2 คือ ค่าสัมประสิทธิ์ปริมาณสัมพันธ์ของสาร Fe(II)-EDTA ของปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

ทั้งนี้ค่าพื้นที่ใต้กราฟ $\left(\frac{I}{P_{H_2S} + \frac{I}{v_1} \left(\frac{D_{Fe^{3+}}}{D_{H_2S}} \right) C_{Fe^{3+}} H_{H_2S}} dP_{H_2S} \right)$ หาได้จากกราฟ

ความสัมพันธ์ระหว่างค่า P_{H_2S} กับ $\frac{I}{P_{H_2S} + \frac{I}{v_1} \left(\frac{D_{Fe^{3+}}}{D_{H_2S}} \right) C_{Fe^{3+}} H_{H_2S}}$ ซึ่งค่า $k_{H_2S,L}$ ได้จากการแทนค่า

พื้นที่ใต้กราฟในสมการ (90) ส่วนค่า $k_{O_2,L}$ ได้จากการแทนค่าพื้นที่ใต้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า P_{O_2} กับ $\frac{I}{P_{O_2} + \frac{I}{v_2} \left(\frac{D_{Fe^{2+}}}{D_{O_2}} \right) C_{Fe^{2+}} H_{O_2}}$ ลงในสมการ (91) เช่นกัน

ตารางที่ 8 สภาวะการทดลองกรณีศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวสำหรับการ
กำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

สภาวะการทดลอง	สัญลักษณ์	1	2	3
ความเร็วก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ป้อนเทียบกับ กับท่อเปล่าในไรเซอร์ (เมตร/วินาที)	U_{G,H_2S}	0.03-0.09	0.03-0.09	0.06-0.09
ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ขาเข้า (กิโลพาสกาล)	$P_{H_2S,in}$	0.1-0.6	0.1-0.6	0.1-0.6
ความเร็วก๊าซในโตรเจนป้อนเทียบกับท่อ เปล่าในคานาคัมเมอร์ (เมตร/วินาที)	U_{G,N_2}	0.01	0.02	0.03
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย เชิงซ้อน Fe(III)-EDTA (โมล/เมตร ³)	$C_{Fe^{3+}}$	10	10	10

ตารางที่ 9 สภาวะการทดลองกรณีศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวสำหรับการ
ฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

สภาวะการทดลอง	สัญลักษณ์	1	2	3
ความเร็วก๊าซออกซิเจนป้อนเทียบกับท่อ เปล่าในคานาคัมเมอร์ (เมตร/วินาที)	U_{G,O_2}	0.01-0.02	0.01-0.03	0.01-0.03
ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนขาเข้า (กิโลพาสกาล)	$P_{O_2,in}$	4 -21	4 - 21	4 - 21
แรงดันของเครื่องอัดอากาศขาเข้า (atm)	P_{air}	1.2-2.0	1.2-2.0	1.2-2.0
ความเร็วก๊าซในโตรเจนป้อนเทียบกับท่อ เปล่าในไรเซอร์ (เมตร/วินาที)	U_{G,N_2}	0.03	0.06	0.09
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย เชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (โมล/เมตร ³)	$C_{Fe^{2+}}$	10	10	10

3. การทดลองเพื่อศึกษาการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA

การเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA เกิดได้ทั้งในปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และ ปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ซึ่งการใช้ปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวดสามารถแยกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ทำให้ทราบการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ที่เกิดในแต่ละปฏิกิริยาได้ แต่ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในระบบจริงนั้นเกิดจากการใช้ปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติที่มีการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์พร้อมๆกับการเกิดปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA งานวิจัยนี้จึงใช้ปฏิกรณ์ทั้งสองแบบ คือ ปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด และปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติในการศึกษาการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA

3.1 การทดลองเพื่อศึกษาการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด

เตรียมสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ความเข้มข้น 10 โมล/เมตร³ ปริมาตร 1 ลิตร ปรับค่า pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ และเบสแก่ที่ต้องการ เติสารละลายที่เตรียมในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด ป้อนก๊าซผสมที่มีความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.1 % โดยโมลที่ความเร็วเทียบกับท่อเปล่า 0.005 เมตร/วินาที กวนสารละลายโดยใช้ความเร็วรอบมอเตอร์ของใบกวน 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นปิดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์แล้วป้อนอากาศจากเครื่องอัดอากาศที่ความเร็วเทียบกับท่อเปล่า 0.005 เมตร/วินาทีแทน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เก็บตัวอย่างสารละลายเพื่อวิเคราะห์หาความเข้มข้นและชนิดของสารประกอบเชิงซ้อน การทดลองนี้ศึกษาอิทธิพลของชนิดสารละลายบัฟเฟอร์ และ ค่า pH ของสารละลาย สภาวะการทดลองแสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 สภาวะการทดลองการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด

สภาวะที่ศึกษา	ชนิดสารละลายบัฟเฟอร์	ค่า pH
ชนิดสารละลายบัฟเฟอร์	1. Tris-(hydroxymethyl) aminomethane	ที่ 8.0
	2. โซเดียมซิเตรท	
	3. เบสแก๊ซโซเดียมไฮดรอกไซด์	
ค่า pH	โซเดียมซิเตรท	1. ที่ 7.0
		2. ที่ 8.0
		3. ที่ 9.0

3.2 การทดลองเพื่อศึกษาชนิดสารละลายบัฟเฟอร์ต่อการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ

เตรียมสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ความเข้มข้น 10 โมล/เมตร³ ปริมาตร 15 ลิตร ปรับค่า pH ของสารละลายที่ 8.0 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ต่างกัน 2 ชนิด คือ สาร Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และ สารโซเดียมซิเตรท เติสารละลายที่เตรียมในปฏิกรณ์ จากนั้นป้อนก๊าซผสมที่มีความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.3 % โดยโมล ด้วยอัตราการไหล 37 ลิตรต่อนาที (ความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่า 0.06 เมตร/วินาที) เข้าทางข้างล่างของปฏิกรณ์ในส่วนไรเซอร์พร้อมกับป้อนอากาศจากเครื่องอัดอากาศด้วยอัตราการไหล 7 ลิตรต่อนาที (ความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่า 0.01 เมตร/วินาที) ในส่วนของดาวน์คัมเมอร์ ทำการทดลองเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แบ่งการทดลองเป็น 3 รอบ ใช้เวลารอบละ 4 ชั่วโมง เมื่อครบแต่ละรอบจะหยุดการป้อนก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ให้เหลือแต่การป้อนอากาศจากเครื่องอัดอากาศเพียงอย่างเดียวเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA เกิดอย่างเต็มที่ สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่ได้จะถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยากำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในรอบถัดไป ทำการฟื้นฟูสภาพทั้งหมด 2 รอบ เก็บตัวอย่างก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และ สารละลายไปวิเคราะห์ความเข้มข้น และ ชนิดของสารประกอบเชิงซ้อน

ผลและวิจารณ์

การศึกษาสหสัมพันธ์การถ่ายโอนมวลในปฏิกรณ์หมุนเวียนอัดโนมิตีจำเป็นต้องศึกษาข้อมูลจลนพลศาสตร์และพารามิเตอร์การถ่ายโอนมวล ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงแบ่งผลการศึกษาออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกคือ ผลการศึกษาอัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ถังกวนแบบกึ่งเฉพาะวงวด และ ส่วนที่สองคือ ผลการศึกษาพารามิเตอร์การถ่ายโอนมวล และสุดท้ายคือ ผลการศึกษาอิทธิพลชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution) และ ค่า pH ที่มีผลต่อการสลายตัวของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA

1. ผลการศึกษาอัตราจลนพลศาสตร์

1.1 ผลการศึกษาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

การศึกษาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในปฏิกรณ์ถังกวนแบบกึ่งเฉพาะวงวดในกรณีนี้ เป็นการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กับสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA โดยที่สภาวะการทดลองนี้ได้กำหนดให้ระบบมีการผสมกันอย่างสมบูรณ์ และ ปฏิกิริยาเกิดในช่วงปฏิกิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่ง (Pseudo first order fast reaction regime) ซึ่งเลือกใช้สภาวะที่มีความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ที่มากเกินไป และ ค่าอัตราโมดูลัสมีค่าอยู่ในช่วง $1 < Ha < q$

ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์สามารถคำนวณได้จากสมการ (79) โดยคำนวณจากผลจากการทดลองที่ค่าความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ตั้งแต่ 0.103 - 0.508 กิโลพาสคาล และค่าตัวแปรต่างๆมาจากตารางที่ 4 และ 5 พบว่าค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (k_1) ที่คำนวณได้ที่สภาวะความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ มีค่าใกล้เคียงกันดังแสดงในตารางที่ 11 โดยมีค่าเฉลี่ย 16.70 เมตร³/โมล วินาที

ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ได้นี้คำนวณจากสมมติฐานที่ว่า อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งเมื่อทำการทดลองที่ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่างๆ ให้ผลค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน

ดังนั้นสมมติฐานที่ว่า อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของของไฮโดรเจนซัลไฟด์จึงถูกต้อง สมการอัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถแสดงได้ดังสมการ (92) และทำการตรวจสอบช่วงการเกิด (Regime) ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์นี้ โดยใช้ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ที่คำนวณได้กลับมาคำนวณตรวจสอบ พบว่า q มีค่าอยู่ระหว่าง 62.97 - 310.28 ส่วนอัตราโมดูลัสมีค่า 3.29 ดังแสดงในตารางที่ 12 ค่าอัตราโมดูลัสนี้มีค่าอยู่ในช่วง $1 < Ha < q$ ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดในช่วงปฏิกิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่งจริง

$$-r_l \text{ (โมล/เมตร}^3 \text{ วินาที)} = 16.70 \text{ (เมตร}^3 \text{/โมล วินาที)} C_{H_2S} \text{ (โมล/เมตร}^3 \text{)} C_{Fe^{3+}} \text{ (โมล/เมตร}^3 \text{)} \quad (92)$$

ตารางที่ 11 ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่สภาวะความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่างๆ

ตัวแปร	ค่าความดันย่อยก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และ ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์					ค่าเฉลี่ย
$P_{H_2S,in}$ (kPa)	0.103	0.234	0.317	0.435	0.508	-
$P_{H_2S,out}$ (kPa)	0.078	0.179	0.242	0.333	0.388	-
k_1 (mol ⁻¹ m ³ s ⁻¹)	16.69	16.74	16.70	16.66	16.69	16.70
± % ค่าแตกต่าง	0.06	0.24	-	0.24	0.06	-

ตารางที่ 12 ค่าอัตราโมดูลัส และ ค่า q สำหรับค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

พารามิเตอร์	การทดลองที่				
	1	2	3	4	5
อัตราโมดูลัส (Ha_{H_2S})	3.29	3.29	3.29	3.29	3.29
q	310.28	136.83	100.68	73.04	62.97

1.2 ผลการศึกษาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

การศึกษาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในปฏิกรณ์ถังกวนแบบกึ่งเฉพาะงวดในกรณีนี้ สภาวะการทดลองถูกกำหนดให้เกิดในช่วงปฏิกิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่งเช่นเดียวกันกับการศึกษาค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ปฏิกิริยาการพ่นสภาพนี้เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซออกซิเจนกับสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่มีความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่มากเกินไป

ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (k_2) สามารถคำนวณได้จากสมการ (81) โดยทำการศึกษาที่สภาวะความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนเริ่มต้นต่างกัน ตั้งแต่ค่า 4.26 – 20.91 กิโลพาสกาล และ ค่าตัวแปรจากตารางที่ 4 และ 5

ผลค่าคงที่แสดงในตารางที่ 13 และมีค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์เท่ากับ 0.166 เมตร⁶/โมล² วินาที

ตารางที่ 13 ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่สภาวะความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนต่างๆ

ตัวแปร	ค่าความดันย่อยก๊าซออกซิเจน และ ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์					ค่าเฉลี่ย
$P_{O_2,in}$ (kPa)	4.26	8.38	12.58	16.74	20.91	-
$P_{O_2,out}$ (kPa)	4.24	8.34	12.53	16.68	20.83	-
k_2 (mol ⁻² m ⁶ s ⁻¹)	0.169	0.164	0.163	0.170	0.165	0.166
± % ค่าแตกต่าง	1.81	1.20	1.81	2.41	0.60	-

ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่ได้นี้มีค่าคงที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าอัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการพ่นสภาพเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับความเข้มข้นออกซิเจน และ สมการของอัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA สามารถแสดงได้ดังสมการ (93)

$$-r_2 \text{ (โมล / เมตร}^3 \text{ วินาที)} = 0.166 \text{ (เมตร}^6 \text{ / โมล}^2 \text{ วินาที)} C_{O_2} \text{ (โมล/เมตร}^3 \text{)} C_{Fe^{2+}}^2 \text{ (โมล}^2 \text{/เมตร}^6 \text{)} \quad (93)$$

ตารางที่ 14 แสดงค่าฮัททาโมดูลัส และ q ของปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ซึ่งค่าฮัททาโมดูลัสอยู่ในช่วง $1 < Ha < q$ จึงสรุปได้ว่าปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA เกิดในช่วงปฏิกิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่งเช่นเดียวกัน

ตารางที่ 14 ค่าฮัททาโมดูลัส และ ค่า q สำหรับค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

พารามิเตอร์	การทดลองที่				
	1	2	3	4	5
ฮัททาโมดูลัส (Ha_{O_2})	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63
q	114.29	57.83	38.40	29.00	23.13

1.3 สรุปผลการศึกษาอัตราจลนพลศาสตร์

ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และการพ่นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA แสดงดังตารางที่ 15 โดยค่านี้เป็นค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์แท้ (Intrinsic kinetic rate constant) ที่จัดผลของการถ่ายโอนมวลออกแล้ว จึงไม่มีอิทธิพลของการถ่ายโอนมวลเข้ามาเกี่ยวข้อง ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของทั้งสองปฏิกิริยาจากการศึกษานี้มีค่าอยู่ในช่วงเดียวกันกับค่าจากการตรวจเอกสาร (Harm *et al.*, 1994) และ (Zang and van Eldik, 1990) ซึ่งผลต่างของค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์เกิดจากการใช้ค่า pH และ ชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ต่างกันจึงส่งผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยา และการสลายตัวของ EDTA ที่ต่างกันด้วย

ตารางที่ 15 เปรียบเทียบค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ที่ได้จากการศึกษากรณีนี้กับการตรวจเอกสาร

กรณีศึกษา	ค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์แท้ (Intrinsic kinetic rate constant)	
	ปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ($\text{mol}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	ปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ($\text{mol}^{-2} \text{m}^6 \text{s}^{-1}$)
การศึกษากรณีนี้	16.70	0.166
การตรวจเอกสาร	14 - 21 (Harm <i>et al.</i> , 1994)	0.02 - 0.23 (Zang and van Eldik, 1990)

2. ผลการศึกษาพารามิเตอร์การถ่ายโอนมวล

การวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าที่มีผลต่อค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลว ในระบบไรเซอร์และระบบคาน์คัมเมอร์

2.1 ผลการศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว

ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัดโนมิตีสามารถหาค่าได้จากผลการทดลอง โดยเลือกสภาวะการทดลองให้ปฏิกิริยาเกิดในช่วงปฏิกิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่ง และไม่มีผลของความต้านทานในชั้นฟิล์มของก๊าซ เพราะ $\frac{P_{H_2S,G} - P_{H_2S,i}}{P_{H_2S,G}}$ มีค่าน้อยกว่า 5% ดังนั้นจึงใช้สมการที่ (86) และ (87) ในการคำนวณค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์สำหรับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (a_{rs}) และ ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในคาน์คัมเมอร์สำหรับการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (a_{dn})

2.1.1 ผลการศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

การศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์นี้ทำการศึกษาทั้งหมด 8 สถานะการทดลอง ซึ่งใช้ความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในไรเซอร์และคาน์คัมเมอร์ที่ต่างกัน รายละเอียดแต่ละสถานะแสดงไว้ในตารางที่ 6 ทั้งนี้ในแต่ละสถานะมีวิธีการหาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวที่เหมือนกัน จึงแสดงเฉพาะสถานะที่ 1 โดยมีความเร็วก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ป้อนเทียบกับท่อเปล่าในไรเซอร์ 0.03 เมตร/วินาที และ ความเร็วก๊าซในคาน์คัมเมอร์เทียบกับท่อเปล่าในคาน์คัมเมอร์ 0.01 เมตร/วินาที ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์ของปฏิบัติการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่คำนวณได้นั้นแสดงในตารางที่ 16 โดยมีค่าเฉลี่ย 37.15 เมตร²/เมตร³

ตารางที่ 16 ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์ 0.03 เมตร/วินาที และความเร็วก๊าซป้อนในคาน์คัมเมอร์ 0.01 เมตร/วินาที ที่ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่างๆ

ตัวแปร	ค่าความดันย่อยก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และ ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์					ค่าเฉลี่ย
$P_{H_2S,in}$ (kPa)	0.152	0.183	0.226	0.255	0.313	-
$P_{H_2S,out}$ (kPa)	0.071	0.086	0.105	0.120	0.146	-
a_{rs} (m ² /m ³)	37.52	36.91	37.48	37.17	37.25	37.15
± % ค่าแตกต่าง	0.19	0.60	0.07	0.05	0.26	-

เมื่อทำการตรวจสอบช่วงของการเกิดปฏิกิริยา (Regime) ดังแสดงในตารางที่ 17 โดยนำค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ของปฏิบัติการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (k_f) ที่ได้จากการศึกษาในหัวข้อก่อนหน้า และ ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์ (a_{rs}) ที่คำนวณได้จากการศึกษาในหัวข้อนี้กลับมาคำนวณตรวจสอบ พบว่าค่าฮัททาโมดูล์อยู่ในช่วง $1 < Ha < q$ ดังนั้นปฏิบัติการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดในช่วงปฏิกิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่งจริง

ตารางที่ 17 ค่าอัตราโมดูลัส และ ค่า q สำหรับพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์
สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

พารามิเตอร์	การทดลองที่				
	1	2	3	4	5
อัตราโมดูลัส (Ha_{H_2S})	34.24	34.24	34.24	34.24	34.24
q	309.62	254.08	208.58	183.37	149.96

2.1.2 ผลการศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในคาน้ำคัมเมอร์ของระบบพื้นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

การศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในคาน้ำคัมเมอร์ของระบบพื้นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ดำเนินการทดลองเดียวกับการศึกษาพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์ ผลแสดงในตารางที่ 18 ซึ่งเป็นผลที่สภาวะความเร็วก๊าซออกซิเจนป้อนในคาน้ำคัมเมอร์ และ ความเร็วก๊าซในโตรเจนป้อนในไรเซอร์ 0.01 เมตร/วินาที และ 0.03 เมตร/วินาที ตามลำดับ โดยมีค่าเฉลี่ย 26.91 เมตร²/เมตร³

ตารางที่ 18 ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในคาน้ำคัมเมอร์สำหรับระบบพื้นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ความเร็วก๊าซออกซิเจนป้อนในคาน้ำคัมเมอร์ 0.01 เมตร/วินาที และ ความเร็วก๊าซในโตรเจนป้อนในไรเซอร์ 0.03 เมตร/วินาที ที่ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนต่างๆ

ตัวแปร	ค่าความดันย่อยก๊าซออกซิเจน และ ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่าง ก๊าซกับของเหลวในคาน้ำคัมเมอร์					ค่าเฉลี่ย
$P_{O_2,in}$ (kPa)	4.26	8.41	12.63	17.50	20.91	-
$P_{O_2,out}$ (kPa)	4.14	8.17	12.26	16.99	20.30	-
a_{dn} (m ² /m ³)	26.86	26.97	27.01	26.90	26.83	26.91
± % ค่าแตกต่าง	0.20	0.23	0.35	0.03	0.31	-

ปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA เกิดในช่วงปฏิกิริยาแบบเร็วเสมือนอันดับหนึ่ง เพราะเมื่อตรวจสอบแล้วพบว่าค่าอัตราโมดูลัสที่คำนวณได้อยู่ในช่วง $1 < Ha < q$ ดังแสดงในตารางที่ 19

ตารางที่ 19 ค่าอัตราโมดูลัส และ ค่า q สำหรับค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในคานวน้กัมเมอร์สำหรับระบบฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

พารามิเตอร์	การทดลองที่				
	1	2	3	4	5
อัตราโมดูลัส (Ha_{O_2})	23.62	23.62	23.62	23.62	23.62
q	319.64	213.10	170.48	154.71	123.64

2.1.3 อิทธิพลของความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าที่มีต่อพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว

ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในโรเตอร์สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (a_{rs}) และ ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในคานวน้กัมเมอร์สำหรับระบบฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (a_{dn}) ที่สภาวะความเร็วก๊าซป้อนในโรเตอร์และในคานวน้กัมเมอร์ต่างๆ แสดงในตารางที่ 20

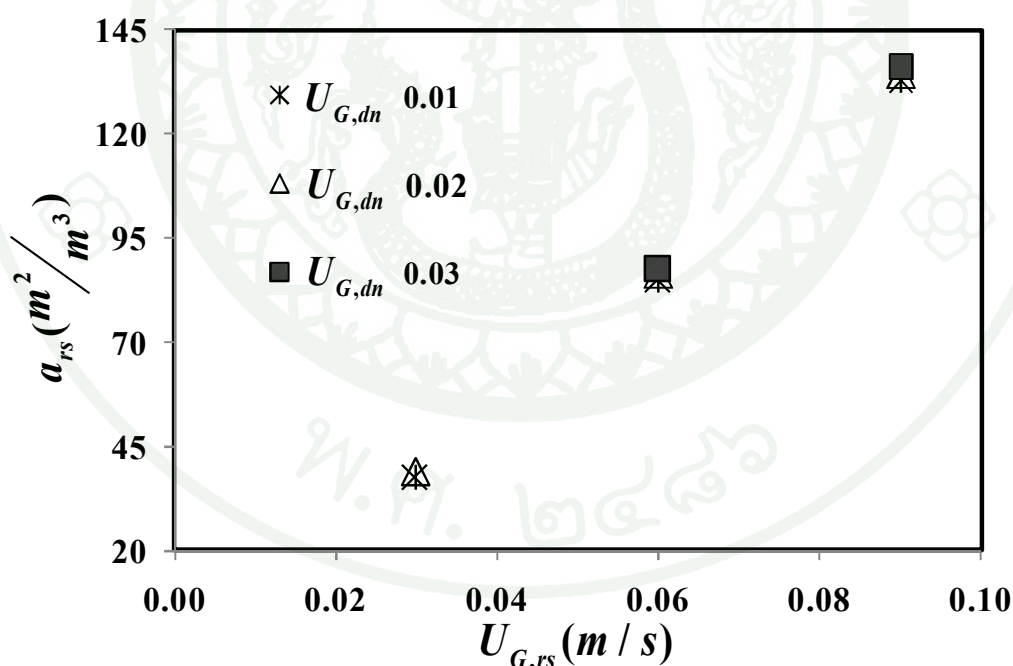
ตารางที่ 20 ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์ และ ดาวน์คัมเมอร์ของทุก
สภาวะการทดลอง

ระบบ	ความเร็วก๊าซใน ไรเซอร์ $U_{G,rs}$ (m/s)	ความเร็วก๊าซใน ดาวน์คัมเมอร์ $U_{G,dn}$ (m/s)	ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่าง ก๊าซกับของเหลว (m^2/m^3)
การกำจัดก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (a_{rs})	0.03		37.15
	0.06	0.01	84.61
	0.09		132.48
	0.03		38.95
	0.06	0.02	86.47
	0.09		134.06
	0.06		87.10
	0.09	0.03	135.74
	0.03	0.01	26.91
		0.02	50.41
การฟื้นฟูสภาพ สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA (a_{dn})		0.01	27.55
	0.06	0.02	51.42
		0.03	64.58
		0.01	28.09
	0.09	0.02	52.27
		0.03	66.22

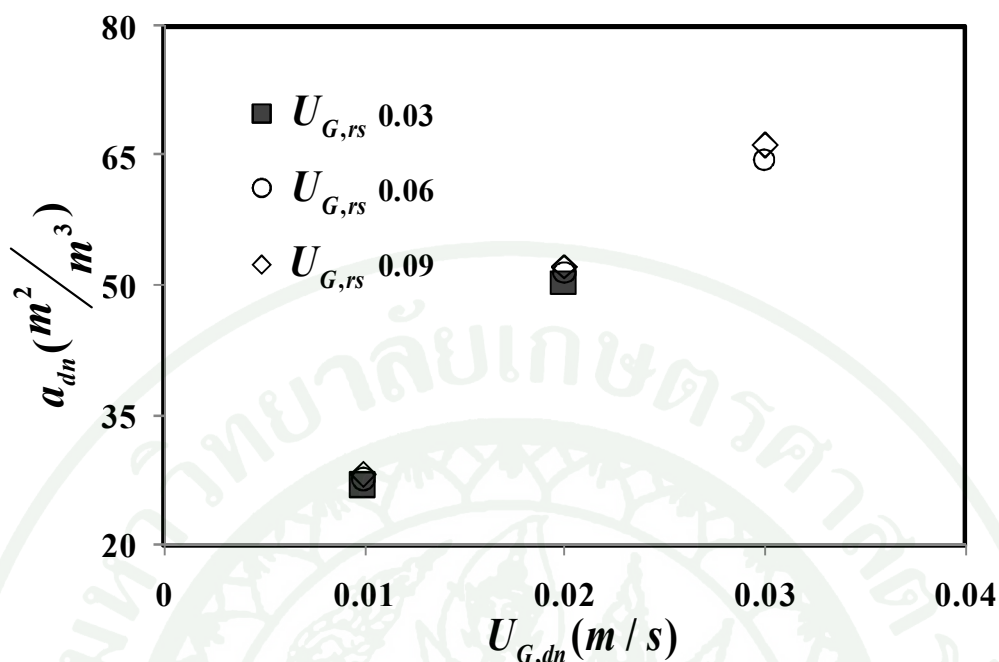
จากตารางที่ 20 พบว่าที่ความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าทั้งในไรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์เดียวกัน พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์มีค่ามากกว่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในดาวน์คัมเมอร์ เนื่องจากความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในไรเซอร์มีค่าสูงกว่าในดาวน์คัมเมอร์ ส่งผลให้ปริมาณก๊าซเข้าสู่ระบบ หรือ สัดส่วนปริมาตรของก๊าซ (gas holdup) ในไรเซอร์มีค่ามากกว่าดาวน์คัมเมอร์ด้วย ทั้งนี้ความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าทั้ง

ในโรเซออร์และดาวน์คัมเมอร์ มีอิทธิพลต่อค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวทั้งในโรเซออร์และดาวน์คัมเมอร์

ภาพที่ 19 แสดงให้เห็นว่า เมื่อดำเนินการที่ความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในดาวน์คัมเมอร์คงที่และเพิ่มความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในโรเซออร์ ส่งผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในโรเซออร์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในโรเซออร์แทบไม่มีค่าแตกต่าง เมื่อเปลี่ยนความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในดาวน์คัมเมอร์ เพราะช่วงของความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในดาวน์คัมเมอร์ที่ใช้ศึกษามีค่าน้อย ในทำนองเดียวกันกับพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในดาวน์คัมเมอร์ที่มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อเพิ่มความเร็วก๊าซป้อนในดาวน์คัมเมอร์ขึ้นในขณะที่ความเร็วก๊าซป้อนในโรเซออร์คงที่ และ ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในดาวน์คัมเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อเพิ่มความเร็วก๊าซในโรเซออร์ในขณะที่ความเร็วก๊าซป้อนในดาวน์คัมเมอร์คงที่ ดังแสดงในภาพที่ 20



ภาพที่ 19 อิทธิพลของความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในโรเซออร์ที่มีผลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในโรเซออร์ ที่ค่าความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในดาวน์คัมเมอร์ต่างๆ



ภาพที่ 20 อิทธิพลของความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในดาวน์คัมเมอร์ ที่มีผลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในดาวน์คัมเมอร์ ที่ค่าความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าในไรเซอร์ต่างๆ

2.1.4 สหสัมพันธ์ของค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว

ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์สำหรับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และของออกซิเจนในดาวน์คัมเมอร์สำหรับการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ของปฏิกิริยารีดอกซ์ในดาวน์คัมเมอร์ เป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญในการถ่ายโอนมวลซึ่งเป็นฟังก์ชันขึ้นกับความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าทั้งในไรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์ สหสัมพันธ์ของสมการค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในทอมด้วยแปรไรมิติสามารถแสดงได้ในรูปของ $a_{rs} D_{rs}$, $a_{dn} D_{dn}$, ค่าเรย์โนลด์ในไรเซอร์ (Reynold's number, $Re_{rs} = \frac{\rho_G D_{rs} U_G}{\mu_G}$) และ ดาวน์คัมเมอร์ ($Re_{dn} = \frac{\rho_G D_{dn} U_G}{\mu_G}$) ด้วยการใช้ทฤษฎีพายของบัคกิงแฮม (Buckingham's Pi Method) ในการวิเคราะห์ แสดงได้ดังสมการที่ (94) และ (95) สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และการฟื้นฟูสภาพสารละลาย ตามลำดับ

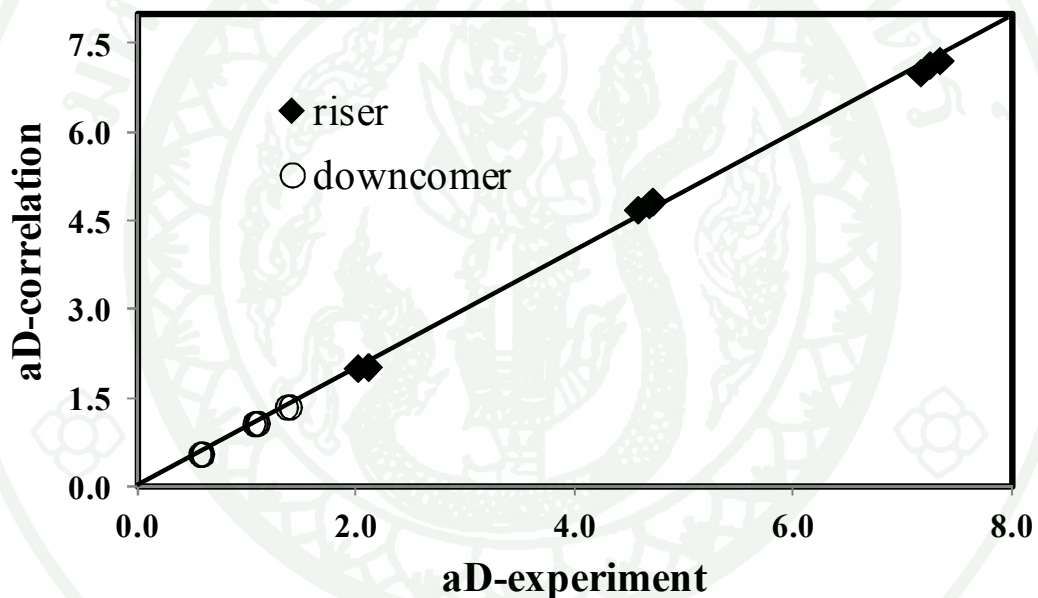
สมการของพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในไรเซอร์

$$a_{rs} D_{rs} = 0.02 \text{Re}_{rs}^{0.99} \text{Re}_{dn}^{0.03} \quad (94)$$

สมการของพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในคาน้ำคัมเมอร์

$$a_{dn} D_{dn} = 0.11 \text{Re}_{rs}^{0.03} \text{Re}_{dn}^{0.65} \quad (95)$$

เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากสมการสหสัมพันธ์ของไรเซอร์ และคาน้ำคัมเมอร์มีความผิดพลาดไม่เกิน 5 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในภาพที่ 21



ภาพที่ 21 การเปรียบเทียบระหว่างค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากสมการสหสัมพันธ์ของไรเซอร์ และคาน้ำคัมเมอร์

2.2 ผลการศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลว

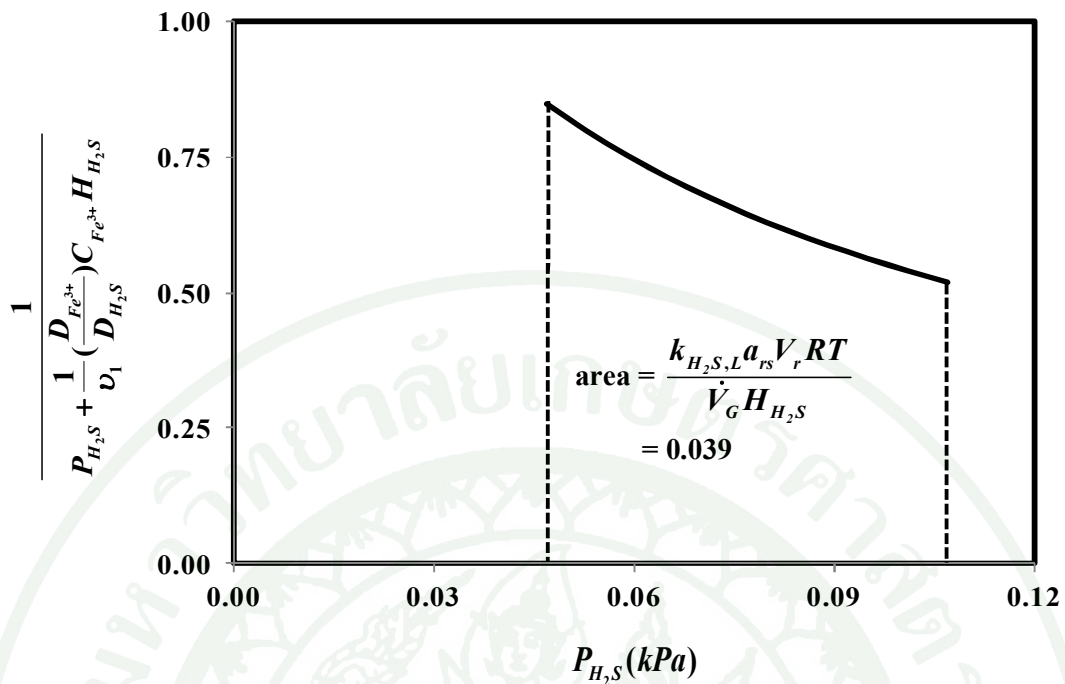
การศึกษาอิทธิพลของความเร็วก๊าซป้อนที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในของเหลวในส่วนไรเซอร์ และ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในของเหลวในส่วนคาน้ำคัมเมอร์ของปฏิกรณ์หมุนเวียนอัดโนมิติ ดำเนินการตามสถานะแสดงไว้ในตารางที่ 8 และ 9 สำหรับส่วนไรเซอร์และคาน้ำคัมเมอร์ ตามลำดับ ทั้งนี้ในแต่ละสถานะมีวิธีการ

หาค่าพื้นที่ใต้กราฟ และ การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวที่เหมือนกัน จึงแสดงเฉพาะสภาวะที่ 1

ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวในโรเซออร์และคาน์คัมเมอร์ของ ปฏิกิริยาหมุนเวียนอัตโนมัติ สามารถคำนวณได้จากผลการทดลองรวมกับแบบจำลองการถ่ายโอนมวล โดยไม่พิจารณาผลของความต้านทานในชั้นฟิล์มก๊าซ สภาวะการทดลองนี้กำหนดให้ปฏิกิริยาทั้งในระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และ ระบบฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA เกิดในช่วงปฏิกิริยาเร็วแบบทันทีทันใด (Instantaneous fast reaction regime) โดยค่าอัตราโมลลัมมีค่ามากกว่า q ดังนั้นสมการที่ (90) และ (91) ใช้สำหรับหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในของเหลวในโรเซออร์สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ($k_{H_2S,L}$) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในของเหลวในคาน์คัมเมอร์สำหรับระบบฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ($k_{O_2,L}$) ตามลำดับ ซึ่งค่าคงที่อัตราจลนพลศาสตร์ และ ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวที่ต้องใช้ในการคำนวณของทั้งสองสมการนี้ได้จากการศึกษาในหัวข้อก่อนหน้า

2.2.1 ผลการศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในของเหลวในโรเซออร์สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

ภาพที่ 22 แสดงกราฟที่สร้างจากความสัมพันธ์ระหว่าง P_{H_2S} กับ $\frac{I}{P_{H_2S} + \frac{I}{v_l} \left(\frac{D_{Fe^{3+}}}{D_{H_2S}} \right) C_{Fe^{3+}} H_{H_2S}}$ สำหรับระบบการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเร็วก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ป้อนในโรเซออร์ 0.03 เมตร/วินาที และ ความเร็วก๊าซไฮโดรเจนป้อนในคาน์คัมเมอร์ 0.01 เมตร/วินาที



ภาพที่ 22 ความสัมพันธ์ระหว่าง P_{H_2S} กับ $\frac{1}{P_{H_2S} + \frac{1}{v_l} \left(\frac{D_{Fe^{3+}}}{D_{H_2S}} \right) C_{Fe^{3+}} H_{H_2S}}$ สำหรับการหาพื้นที่

ใต้กราฟในไรเซอร์สำหรับระบบกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์ 0.03 เมตร/วินาที และ ความเร็วก๊าซป้อนในคาน์คัมเมอร์ 0.01 เมตร/วินาที

ค่าพื้นที่ใต้กราฟมีค่าเท่ากับ $\frac{k_{H_2S,L} a_{rs} V_r RT}{\dot{V}_G H_{H_2S}}$ ซึ่งหาได้จากสมการ (90) ที่ว่า

$$k_{H_2S,L} = \frac{\dot{V}_G H_{H_2S}}{a_{rs} V_r RT} \int_{P_{H_2S,in}, C_{Fe^{3+},in}}^{P_{H_2S,out}, C_{Fe^{3+},out}} \left(\frac{1}{P_{H_2S} + \frac{1}{v_l} \left(\frac{D_{Fe^{3+}}}{D_{H_2S}} \right) C_{Fe^{3+}} H_{H_2S}} \right) dP_{H_2S} \text{ และค่าสัมประสิทธิ์การ}$$

ถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในของเหลว ($k_{H_2S,L}$) ที่คำนวณได้จากการแทนค่าพื้นที่ใต้กราฟดังกล่าวข้างต้นมีค่าเท่ากับ 1.614×10^{-5} เมตร/วินาที

เมื่อตรวจสอบช่วงของการเกิดปฏิกิริยาพบว่า ปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สำหรับการหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวในไรเซอร์เกิดในช่วงปฏิกิริยาเร็วแบบทันทีทันใด เพราะอัตราโมลคู่ลีสมีค่ามากกว่า q ดังแสดงในตารางที่ 21

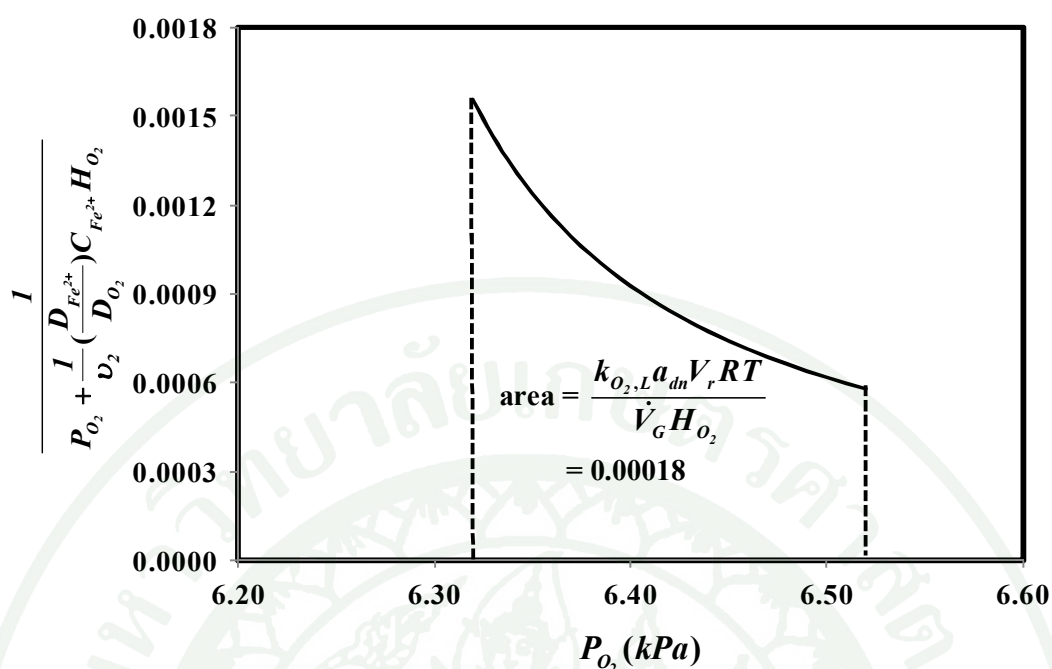
ตารางที่ 21 ค่าฮัททาโมดูลัส และ ค่า q สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของเหลวในไรเซอร์สำหรับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

พารามิเตอร์	สภาวะการทดลองที่		
	1	2	3
ฮัททาโมดูลัส (Ha_{H_2S})	29.41	26.24	23.20
q	3.35	4.35	8.06

2.2.2 ผลการศึกษาสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในของเหลวในดาวน์คัมเมอร์สำหรับระบบพื้นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในของเหลว ($k_{O_2,L}$) สามารถคำนวณได้จากสมการ (91) โดยการแทนค่าพื้นที่ใต้กราฟที่สร้างจากความสัมพันธ์ระหว่าง P_{O_2} กับ $\frac{I}{P_{O_2} + \frac{I}{v_2} \left(\frac{D_{Fe^{2+}}}{D_{O_2}} \right) C_{Fe^{2+}} H_{O_2}}$ ลงในสมการ ซึ่งภาพที่ 23 แสดงกราฟที่ความเร็วก๊าซออกซิเจนป้อนในดาวน์คัมเมอร์ 0.01 เมตร/วินาที และ ความเร็วก๊าซในโตรเจนป้อนในไรเซอร์ 0.03 เมตร/วินาที ซึ่งสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวของออกซิเจนในดาวน์คัมเมอร์สำหรับระบบพื้นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ($k_{O_2,L}$) มีค่า 5.752×10^{-6} เมตร/วินาที

ตารางที่ 22 แสดงการตรวจสอบช่วงของการเกิดปฏิกิริยา พบว่าค่าฮัททาโมดูลัสมีค่ามากกว่า q ดังนั้นปฏิกิริยาพื้นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA สำหรับการหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวในดาวน์คัมเมอร์เกิดในช่วงเร็วแบบทันทีทันใด (Instantaneous fast reaction regime) มีความถูกต้อง



ภาพที่ 23 ความสัมพันธ์ระหว่าง P_{O_2} กับ $\frac{I}{P_{O_2} + \frac{1}{v_2} \left(\frac{D_{Fe^{2+}}}{D_{O_2}} \right) C_{Fe^{2+}} H_{O_2}}$ สำหรับการหาพื้นที่ใต้

กราฟในคานันคัมเมอร์สำหรับระบบพื้นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่ความเร็วก๊าซป้อนในคานันคัมเมอร์ 0.01 เมตร/วินาที และความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์ 0.03 เมตร/วินาที

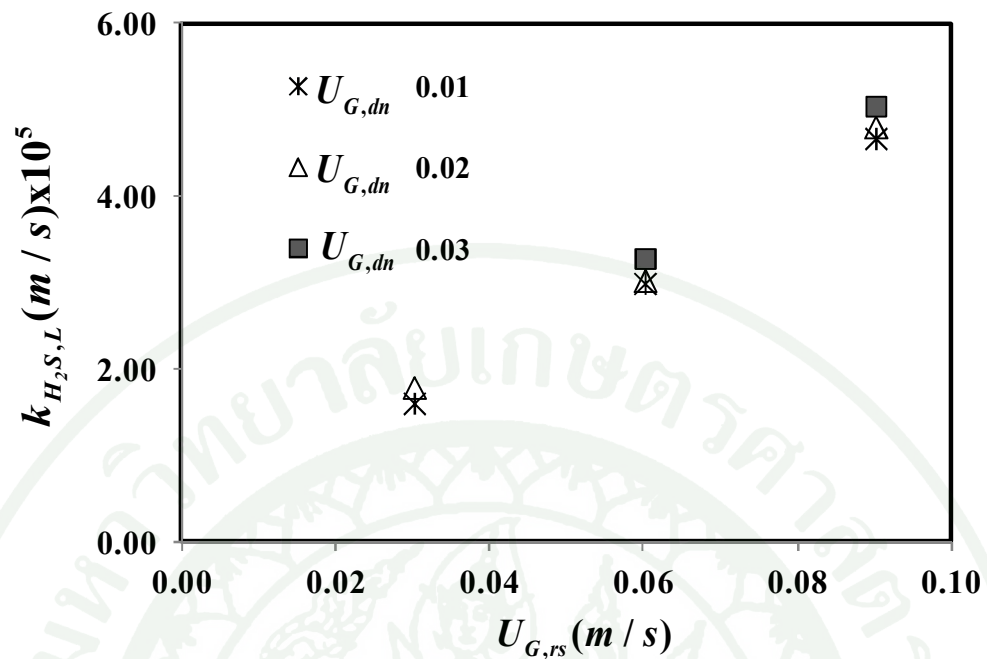
ตารางที่ 22 ค่าฮัททาโมดูลัส และ ค่า q สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวในคานันคัมเมอร์สำหรับการพื้นสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

พารามิเตอร์	สภาวะการทดลองที่		
	1	2	3
ฮัททาโมดูลัส (Ha_{O_2})	33.40	21.12	12.30
q	1.10	0.71	0.42

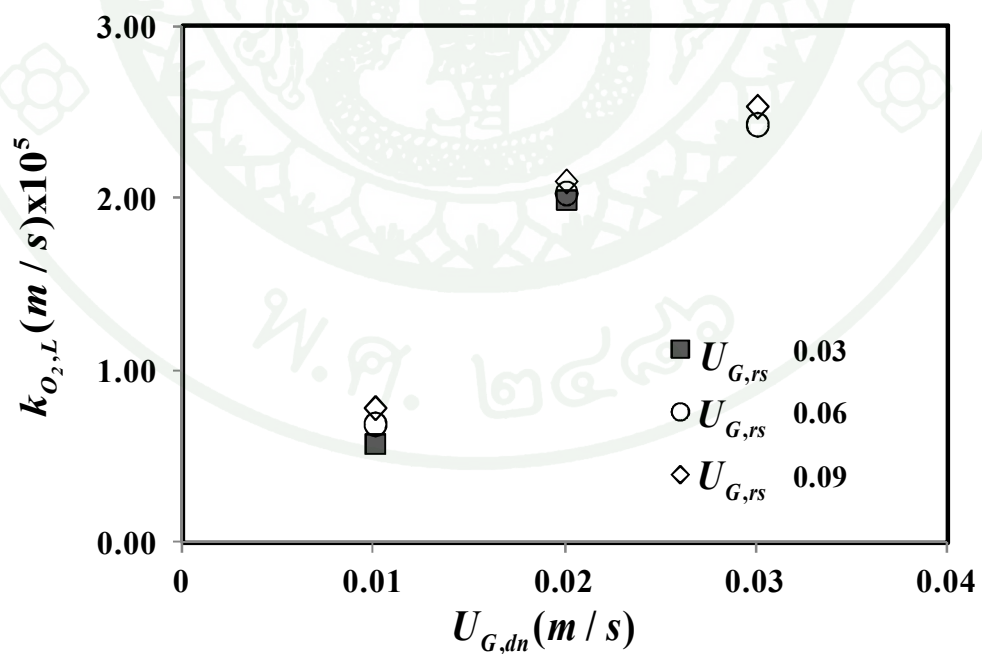
2.2.3 อิทธิพลของความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลว

ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์และออกซิเจนในดาวน์คัมเมอร์ ที่ความเร็วต่างๆของก๊าซป้อนในไรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์ของทุกสภาวะการทดลองแสดงในตารางที่ 23 ซึ่งทั้งสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์และออกซิเจนในดาวน์คัมเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์ขึ้น เนื่องจากความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์สูงกว่าดาวน์คัมเมอร์ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์สูงกว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในดาวน์คัมเมอร์

การเพิ่มความเร็วก๊าซป้อนส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งอิทธิพลของความเร็วก๊าซป้อนที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวเหมือนกับที่มีผลต่อค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว จากภาพที่ 24 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในของเหลวมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์ในขณะที่ความเร็วก๊าซป้อนในดาวน์คัมเมอร์คงที่ อย่างไรก็ตามที่ความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์คงที่ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในของเหลวกลับมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อเพิ่มความเร็วก๊าซป้อนในดาวน์คัมเมอร์ เช่นเดียวกันกับภาพที่ 25 ที่แสดงว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในเฟสของเหลวในดาวน์คัมเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเร็วก๊าซป้อนในดาวน์คัมเมอร์ในขณะที่ความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์มีค่าคงที่



ภาพที่ 24 อิทธิพลความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์ที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในของเหลวในไรเซอร์ ที่ความเร็วก๊าซป้อนในคานคัมเมอร์ต่างกัน



ภาพที่ 25 อิทธิพลความเร็วก๊าซป้อนในคานคัมเมอร์ที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในของเหลวในคานคัมเมอร์ ที่ความเร็วก๊าซป้อนในไรเซอร์ต่างกัน

ตารางที่ 23 ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์ และออกซิเจนในดาวน์คัมเมอร์ ที่ความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าทั้งในไรเซอร์ และดาวน์คัมเมอร์ค่าต่างๆ ของทุกสภาวะการทดลอง

ระบบ	ความเร็วก๊าซใน ไรเซอร์ $U_{G,rs}$ (m/s)	ความเร็วก๊าซใน ดาวน์คัมเมอร์ $U_{G,dn}$ (m/s)	ค่าพื้นที่ได้ กราฟ	ค่าสัมประสิทธิ์การ ถ่ายโอนมวลในเฟส ของเหลว (m/s)
การกำจัดก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ($k_{H_2S,L}$)	0.03		0.0394	1.614×10^{-5}
	0.06	0.01	0.0835	2.998×10^{-5}
	0.09		0.1358	4.674×10^{-5}
	0.03		0.0460	1.797×10^{-5}
	0.06	0.02	0.0864	3.034×10^{-5}
	0.09		0.1413	4.807×10^{-5}
	0.06		0.0943	3.288×10^{-5}
	0.09	0.03	0.1503	5.049×10^{-5}
การฟื้นฟูสภาพ สารละลาย เชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ($k_{O_2,L}$)		0.01	0.00018	5.752×10^{-6}
	0.03	0.02	0.00057	1.993×10^{-5}
		0.01	0.00022	6.903×10^{-6}
	0.06	0.02	0.00060	2.032×10^{-5}
		0.03	0.00063	2.431×10^{-5}
		0.01	0.00026	7.845×10^{-6}
	0.09	0.02	0.00062	2.102×10^{-5}
		0.03	0.00066	2.536×10^{-5}

2.2.4 สหสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลว

สหสัมพันธ์ของสมการค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวในไรเซอร์

สำหรับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และ ในดาวน์คัมเมอร์สำหรับการฟื้นฟูสภาพสารละลาย
เชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในเทอมตัวแปรไร้มิติของค่าเชอวูดในไรเซอร์ (Sherwood's
number, $Sh_{rs} = \frac{k_{H_2S,L} D_{rs}}{D_{H_2S}}$) และดาวน์คัมเมอร์ ($Sh_{dn} = \frac{k_{O_2,L} D_{dn}}{D_{O_2}}$) แสดงได้ดังสมการที่ (96) และ
(97)

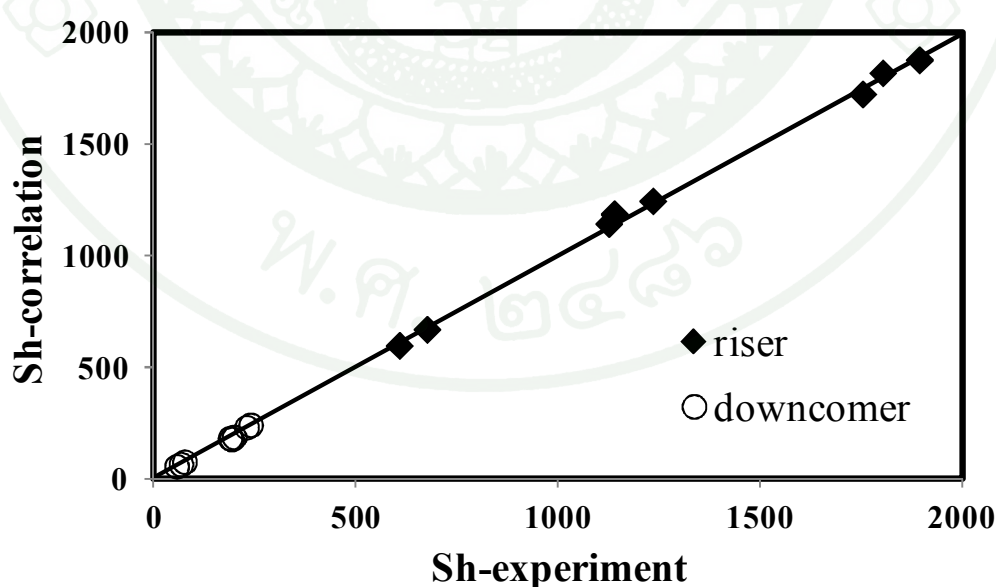
สมการของสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวในไรเซอร์

$$Sh_{rs} = 3.49 Re_{rs}^{1.01} Re_{dn}^{0.08} \quad (96)$$

สมการของสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวในดาวน์คัมเมอร์

$$Sh_{dn} = 5.07 Re_{rs}^{0.11} Re_{dn}^{0.81} \quad (97)$$

ภาพที่ 26 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลวในรูปของเลขเชอวูด
(Sherwood number) ที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากสมการสหสัมพันธ์ของไรเซอร์ และดาวน์คัม
เมอร์มีค่าความผิดพลาดไม่เกิน 5 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ 26 การเปรียบเทียบระหว่างค่า Sh ที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากสมการสหสัมพันธ์
ของไรเซอร์ และดาวน์คัมเมอร์

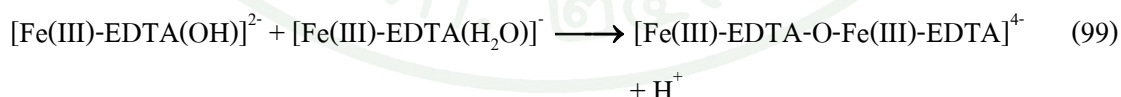
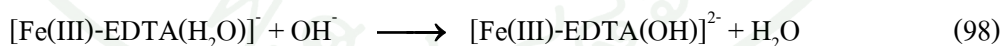
3. ผลการศึกษาการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA

3.1 ผลการศึกษานิคมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในถึงปฏิกิริยากันแบบกึ่งเฉพาะจง

เนื่องจากถึงปฏิกิริยากันแบบกึ่งเฉพาะจงสะดวกในการทดสอบ โดยแยกศึกษาปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ออกจากปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA และการศึกษาใช้ค่า pH เริ่มต้นที่ 8.0 ศึกษาเฉพาะระบบที่ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ และ เบสแก่ ระบบที่ไม่ใช้สารละลายบัฟเฟอร์และเบสแก่จะมีค่า pH ที่ต่ำกว่า 8.0 ผลการทดลองพบว่าเกิดสาร μ -oxo dimer ทั้งในปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และ ในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในขณะที่การเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-อื่นๆ พบแต่ในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเท่านั้น

3.1.1 การเกิด μ -oxo dimer

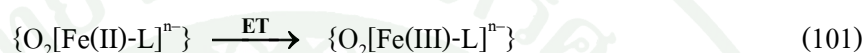
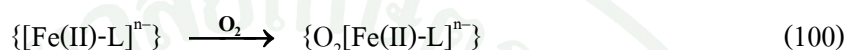
สารละลายที่ใช้บัฟเฟอร์ชนิด โซเดียมซิเตรท, Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และ เบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดการเสื่อมสภาพเป็นสาร μ -oxo dimer และ สารเสื่อมสภาพอื่น เป็นจำนวน 0.11, 0.12 และ 0.14 โมล/เมตร³ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 24 ซึ่งในการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ พบว่าค่าความเข้มข้น Fe(III)-EDTA มีค่าน้อยกว่า Fe(III)-รวม แสดงว่าเกิดการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เป็น μ -oxo dimer ดังแสดงในสมการที่ (98) และ (99)



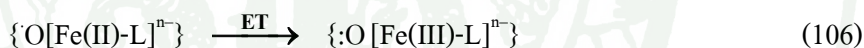
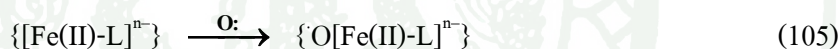
นอกจากนี้ในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลาย ยังเกิดการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เป็นสาร μ -oxo dimer $[\text{L-(III)Fe-O-Fe(III)-L}]^{2n-}$ จำนวน 0.18, 0.22 และ 0.60 โมล/เมตร³ ในสารละลายที่ใช้บัฟเฟอร์ชนิด โซเดียมซิเตรท, Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และ เบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ ตามลำดับ (แสดงในตารางที่ 24) ซึ่งเส้นทางการเกิดเป็นสาร μ -oxodimer พบได้ทั้งหมด 3 เส้นทางคือ การทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายเชิงซ้อน

Fe(II) กับ ออกซิเจน การทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายเชิงซ้อน Fe(II) กับ ออกซิเจนที่มีอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว และ การทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายเชิงซ้อน Fe(II) กับ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังแสดงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในสมการ (100) – (113) โดยที่ L แทนสารประกอบ chelating agent ได้แก่ EDTA, NTA, ED3A และ IDA

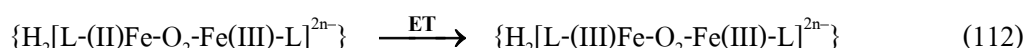
การทำปฏิกิริยากับออกซิเจน



การทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่มีอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว



การทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



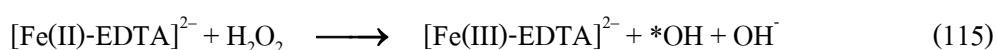
ทั้งนี้ในสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์โซเดียมซิเตรท, Tris-(hydroxymethyl) aminomethane, และ เบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดการเสื่อมสภาพของสารเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เป็น μ -oxo dimer และ สารเสื่อมสภาพอื่น จากทั้งปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA รวมเป็นจำนวน 0.29, 0.34 และ 0.74 โมล/เมตร³ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 24 แสดงว่าสารละลายที่ใช้โซเดียมซัลเฟตมีการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เป็น μ -oxo dimer และ สารเสื่อมสภาพอื่น น้อยที่สุดโดยมีค่าเป็น 0.29 โมล/เมตร³

ค่า Fe(III)-รวม, Fe(III)-EDTA, Fe(III)-คีเลตอื่นๆที่แสดงในตารางที่ 24 ได้จากการวัดด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ ส่วนค่าของ μ -oxo dimer และ สารเสื่อมสภาพอื่นได้จากการคำนวณของ Fe(III)-รวม ลบด้วย Fe(III)-EDTA และ Fe(III)-คีเลตอื่นๆ ส่วนค่าผลรวม Fe(III)-คีเลตเสื่อมสภาพ (ช่องสุดท้ายในตาราง 24) ได้จากการรวมกันของค่า Fe(III)-คีเลตอื่นๆ กับ ผลรวม μ -oxo dimer และ สารเสื่อมสภาพอื่น

3.1.2 การเกิดสารละลายเชิงซ้อน Fe(III) อื่นๆ ในรูป NTA, ED3A และ IDA

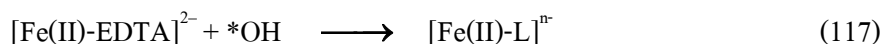
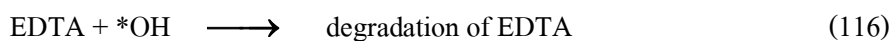
ชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์มีผลต่อความเป็นกรด่างของสารละลายในปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และเมื่อทำการฟื้นฟูสภาพสารละลายนี้เกิดการสลายตัวของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-อื่นๆ รวมเป็นจำนวน 0.42, 0.40 และ 0.26 โมล/เมตร³ ในสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์ชนิด Tris - (hydroxymethyl) aminomethane, โซเดียมซัลเฟต และ เบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 24 ซึ่งการสลายตัวของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เกิดจากอิทธิพลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่เกิดในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลาย (Przemyslaw *et al.*, 2006) ดังสมการที่ (114) และ (115) โดยไฮดรอกซิลเรดิคัล (*OH) ที่เกิดขึ้นนี้จะไปเกาะกับโครงสร้างของ EDTA บริเวณ CH₂ ทำให้เกิดการแตกออกของพันธะระหว่าง C-N ในโครงสร้างของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA และ Fe(II)-EDTA ดังสมการ (117) และ (118) โดยที่ L แทนสารประกอบ chelating agent ได้แก่ NTA, ED3A และ IDA



ตารางที่ 24 ความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III) ที่เกิดขึ้นทั้งหมดในระบบจากการใช้สารละลาย บัฟเฟอร์ต่างชนิดกันที่ได้จากการวัด และการคำนวณ Fe(III)-คีเลตอื่นๆ ที่เหลือ

หน่วย: mol/m^3

สารละลาย บัฟเฟอร์	ช่วงการ เกิดปฏิกิริยา	Fe(III)- รวม (I)	Fe(III)- EDTA (II)	Fe(III)- คีเลต อื่นๆ (III)	μ -oxo dimer และ สาร เชื่อมสภาพ อื่น (I-II-III), (IV)	ผลรวม Fe(III)- คีเลต เชื่อมสภาพ (III+IV)
Tris – (hydroxymeth yl) aminomethane	ก่อนกำจัด H_2S	9.85	9.85	-	-	
	หลังกำจัด H_2S	2.56	2.44	-	0.12	
	หลังฟื้นฟูสภาพ	9.73	9.09		0.22	0.76
	NTA			0.15		
	ED3A			0.13		
	IDA			0.14		
	รวม			0.42	0.34	0.76
โซเดียมซีเตรท	ก่อนกำจัด H_2S	9.85	9.85	-	-	
	หลังกำจัด H_2S	2.54	2.43	-	0.11	
	หลังฟื้นฟูสภาพ	9.74	9.16		0.18	0.69
	NTA			0.15		
	ED3A			0.25		
	รวม			0.40	0.29	0.69
โซเดียม ไฮดรอกไซด์	ก่อนกำจัด H_2S	9.85	9.85	-	-	
	หลังกำจัด H_2S	2.59	2.45	-	0.14	
	หลังฟื้นฟูสภาพ	9.71	8.85		0.60	1.00
	NTA			0.13		
	IDA			0.13		
	รวม			0.26	0.74	1.00

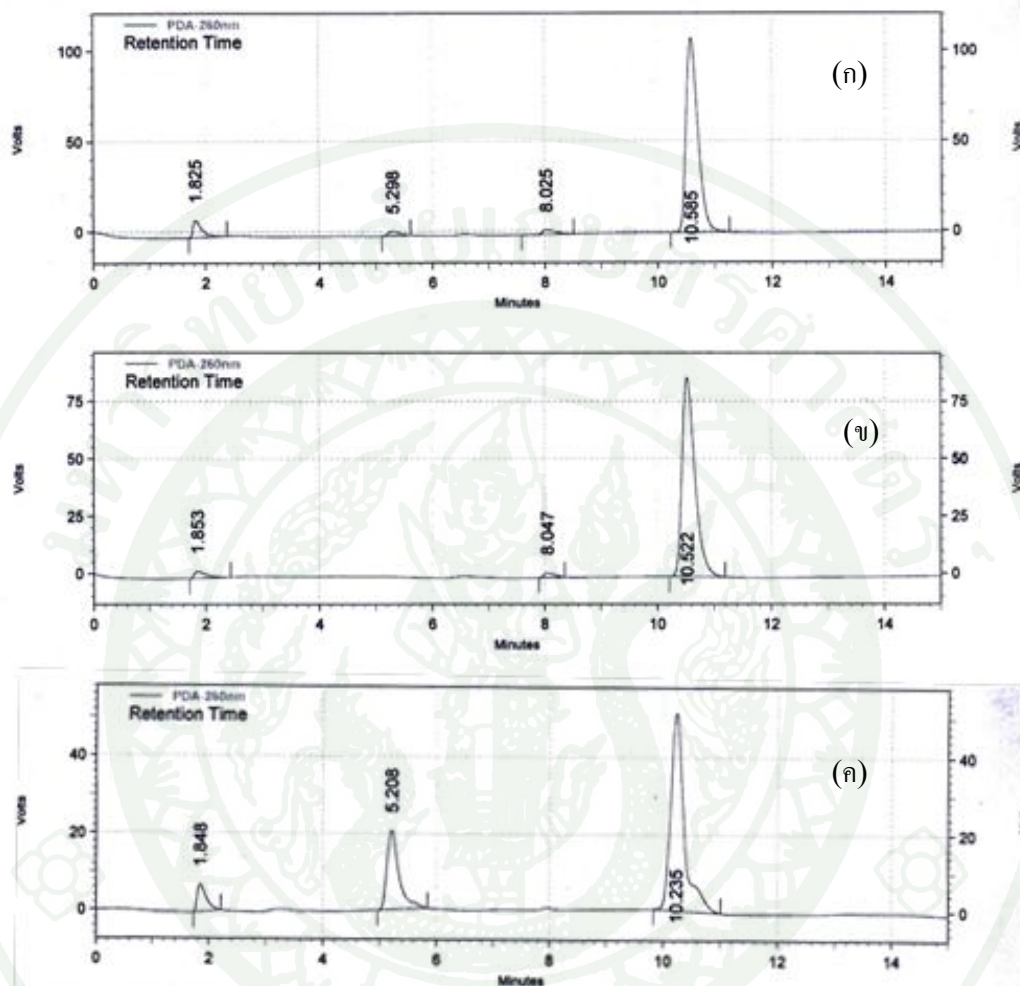


เมื่อใช้สารละลายบัฟเฟอร์ชนิด Tris-(hydroxymethyl) aminomethane เกิดการสลายตัวของ Fe(III)-EDTA เป็น Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-IDA โดยมีความเข้มข้นเท่ากับ 0.15, 0.13 และ 0.14 โมล/เมตร³ ที่เวลา 1.825, 5.298 และ 8.025 นาที ตามลำดับ รวมเป็นจำนวน 0.42 โมล/เมตร³ ดังแสดงในภาพที่ 27(ก) ซึ่งเป็นภาพโครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC และ เมื่อใช้เบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดการสลายตัวของ Fe(III)-EDTA เป็น Fe(III)-NTA และ Fe(III)-IDA โดยมีความเข้มข้น 0.13 และ 0.13 โมล/เมตร³ รวมเป็นจำนวน 0.26 โมล/เมตร³ ที่เวลา 1.853 และ 8.047 นาที ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 27(ข) และ ภาพที่ 27(ค) แสดงการสลายตัวของ Fe(III)-EDTA เป็น Fe(III)-NTA และ Fe(III)-ED3A ในสารละลายที่ใช้บัฟเฟอร์ชนิดโซเดียมซิเตรทโดยมีความเข้มข้น 0.15 และ 0.25 โมล/เมตร³ ตามลำดับ รวมเป็นจำนวน 0.40 โมล/เมตร³ ที่เวลา 1.848 และ 5.208 นาที ตามลำดับ

เมื่อเปรียบเทียบชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีผลต่อการสลายตัวสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA โดยสรุปพบว่าปริมาณสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ที่เหลือในระบบจะมีมาก หากเกิดการสลายตัวสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ที่น้อย ซึ่งสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์ชนิดโซเดียมซิเตรทมีปริมาณการสลายตัวเป็น μ -oxo dimer และ สารเชื่อมสภาพอื่นรวมทั้ง Fe(III)-อื่นๆ (Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-IDA) น้อยสุด รองลงมาคือ Tris – (hydroxymethyl) aminomethane และเบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ ตามลำดับซึ่งผลรวมปริมาณ Fe(III)-เชื่อมสภาพทั้งหมดในสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์ Tris –(hydroxymethyl) aminomethane, โซเดียมซิเตรท และเบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์มีค่า 0.76, 0.69 และ 1.00 โมล/เมตร³ ตามลำดับดังแสดงในตารางที่ 24 โดยสอดคล้องกับปริมาณ Fe(III)-EDTA ที่เหลือในระบบของสารละลายที่ใช้โซเดียมซิเตรทมีจำนวน 9.16 โมล/เมตร³ ซึ่งมีค่ามากที่สุด รองลงมาคือ Tris –(hydroxymethyl) aminomethane มีจำนวน 9.09 โมล/เมตร³ และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ มีจำนวน 8.85 โมล/เมตร³ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 24 เช่นกัน

ดังนั้นสารโซเดียมซิเตรทจึงเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่ดีที่สุด เพราะเกิดการเชื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA น้อยที่สุด ทำให้มีปริมาณสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เหลือในระบบมากที่สุด ทั้งนี้สารโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารที่มีความสามารถแก้ปรับค่า pH

เท่านั้น ไม่สามารถรักษาความเป็นกรดค้างได้ จึงเกิดการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA มากสุด



ภาพที่ 27 โครมาโตแกรมของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III) ที่เกิดขึ้นจากการใช้สารละลายบัฟเฟอร์ต่างชนิดกัน (ก) Tris –(hydroxymethyl) aminomethane, (ข) เบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์, (ค) โซเดียมซิเตรท

3.2 ผลการศึกษาค่า pH ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในถังปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด

จากผลการทดลองในหัวข้อ 3.1 พบว่าสารบัฟเฟอร์ชนิดโซเดียมซิเตรทสามารถลดการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายได้ เพราะสามารถลดปริมาณ μ -oxo dimer และ Fe(III)-อื่นๆ ได้แก่ Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-

IDA ที่เกิดขึ้นได้ แต่ยังมีปัญหาของการเกิดสาร μ -oxo dimer ในปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดจากสาร $[\text{Fe(III)-EDTA(OH)}]^{2-}$ โดยพบว่าสารนี้เกิดได้ดีที่ค่า pH สูง ดังสมการที่ (98) และ (99) ดังนั้นการทดลองนี้จึงศึกษาอิทธิพลค่า pH ของระบบ โดยปรับ pH ที่ 7.0, 8.0 และ 9.0 ตามลำดับ ในสารละลายที่ใช้โซเดียมซัลเฟตเป็นสารบัฟเฟอร์

3.2.1 การเกิด μ -oxo dimer

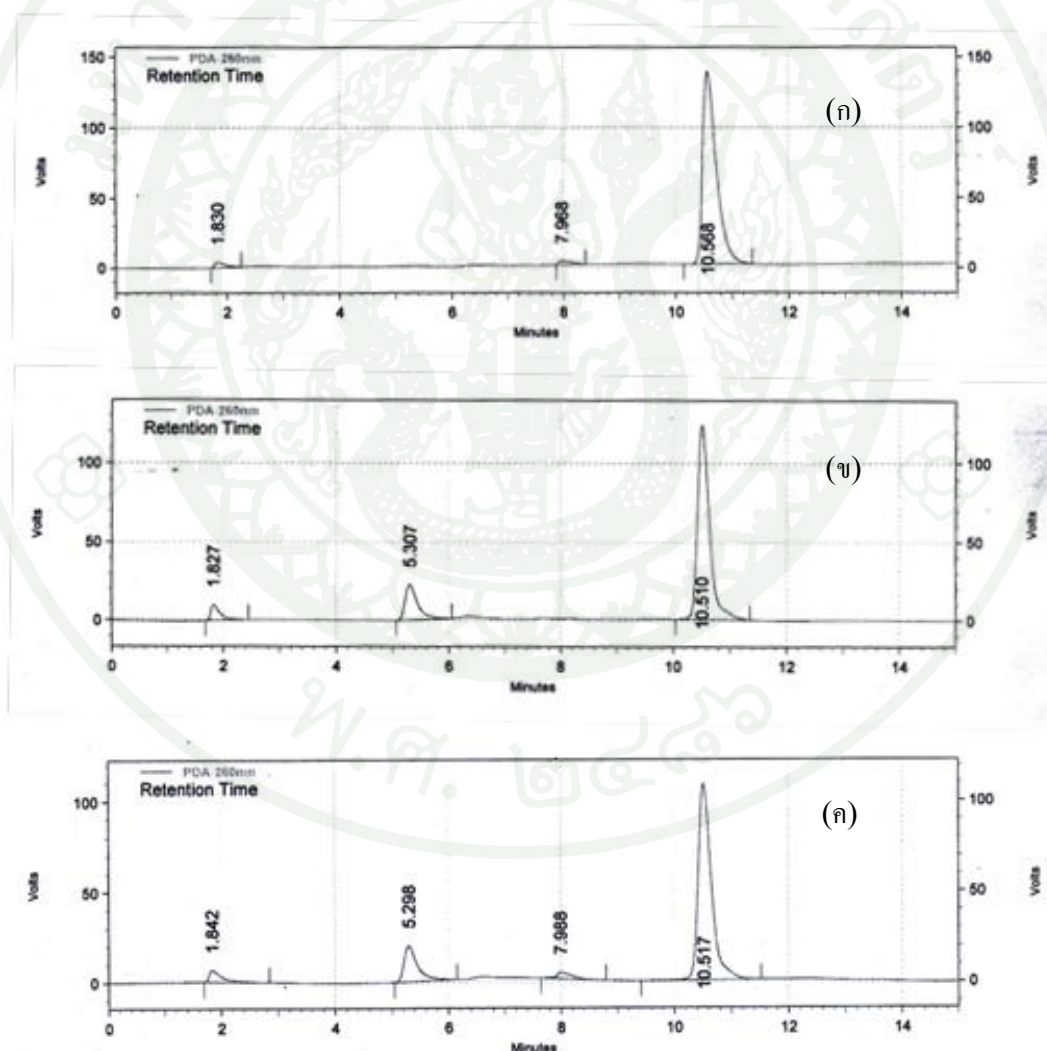
จากตารางที่ 25 พบว่า ที่ค่า pH 7.0 เมื่อเกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์แล้วความเข้มข้นของ Fe(III)-รวม ที่เหลือมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ Fe(III)-EDTA แสดงว่าไม่เกิดการเปลี่ยนรูปไปเป็น μ -oxo dimer และสารเสื่อมสภาพอื่น แต่ที่ค่า pH 8.0 และ 9.0 เกิดเป็นจำนวน 0.12 และ 0.20 โมล/เมตร³ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเกิด μ -oxo dimer และ สารเสื่อมสภาพอื่นในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายอีก เป็นจำนวน 0.06, 0.18, 0.23 โมล/เมตร³ ที่ค่า pH 7.0, 8.0 และ 9.0 ตามลำดับ แสดงว่า pH ที่ 7.0 สามารถลดการเกิด μ -oxo dimer และ สารเสื่อมสภาพอื่น จากเกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้

3.2.2 การเกิดสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-อื่นๆ ในรูป NTA, ED3A และ IDA

ภาพที่ 28(ก) เป็นภาพโครมาโตแกรมของชนิดของสารประกอบเชิงซ้อนต่างๆ ที่เกิดขึ้น ซึ่งวิเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค HPLC พบว่าที่ pH 7.0 เกิดการสลายตัวเป็น Fe(III)-NTA และ Fe(III)-IDA โดยมีความเข้มข้นเท่ากับ 0.12 และ 0.12 โมล/เมตร³ ที่เวลา 1.830 และ 7.968 นาที ตามลำดับ รวมเป็นจำนวน 0.24 โมล/เมตร³ ที่ pH 8.0 เกิดการสลายตัว เป็น Fe(III)-NTA และ Fe(III)-ED3A โดยมีความเข้มข้น 0.15 และ 0.25 โมล/เมตร³ รวมเป็นจำนวน 0.40 โมล/เมตร³ ที่เวลา 1.845 และ 5.273 นาที ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 28(ข) และ ภาพที่ 28(ค) แสดงการสลายตัวของ Fe(III)-EDTA ที่ pH 9.0 เกิดเป็น Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-ED3A โดยมีความเข้มข้น 0.15, 0.26 และ 0.13 โมล/เมตร³ ตามลำดับ รวมเป็นจำนวน 0.54 โมล/เมตร³ ที่เวลา 1.842, 5.298 และ 7.988 นาที ตามลำดับ ทั้งนี้ในสารละลายที่ใช้ pH 7.0 เกิดการสลายตัวของ Fe(III)-EDTA เป็น Fe(III)-อื่นๆ น้อยที่สุด โดยมีค่า 0.24 โมล/เมตร³ ดังแสดงในตารางที่ 25

อย่างไรก็ตาม ที่ค่า pH สูงจะเกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดี ดังสมการที่ (10) จึงทำให้ความเข้มข้นสารละลาย Fe(III)-รวมที่เหลือจากการทำปฏิกิริยามีค่าน้อย

โดยมีค่า 2.55, 2.53 และ 2.51 โมล/เมตร³ ในสารละลายที่มีค่า pH 7.0, 8.0 และ 9.0 ตามลำดับ แสดงว่าที่ pH 9.0 เกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีที่สุด ดังนั้น การลดปริมาณการเสื่อมสภาพเป็น μ -oxo dimer และ Fe(III)-อื่นๆ (Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-IDA) โดยการลดค่า pH สารละลายนั้นสามารถทำได้เฉพาะในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลาย แต่ไม่สามารถทำในปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ เพราะค่า pH มีผลต่อการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นด้วยการออกแบบปฏิกิริยาระหว่างส่วนไรเซอร์และควาน์คัมเมอร์ให้เหมาะสม ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลาย ตามลำดับ เพื่อสามารถปรับค่า pH สมดุลที่ทำให้เกิดการสลายตัว Fe(III)-EDTA ที่น้อยลงพร้อมกับเกิดการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มากขึ้นได้



ภาพที่ 28 โครมาโตแกรมของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III) ที่ใช้ค่า pH ต่างๆ (ก) ค่า pH ที่ 7.0, (ข) ค่า pH ที่ 8.0, (ค) ค่า pH ที่ 9.0

ตารางที่ 25 ความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III) ที่เกิดขึ้นทั้งหมดในระบบจากการใช้ค่า pH ต่างกัน
ที่ได้จากการวัด และการคำนวณ Fe(III)-คีเลทอื่นๆ ที่เหลือ

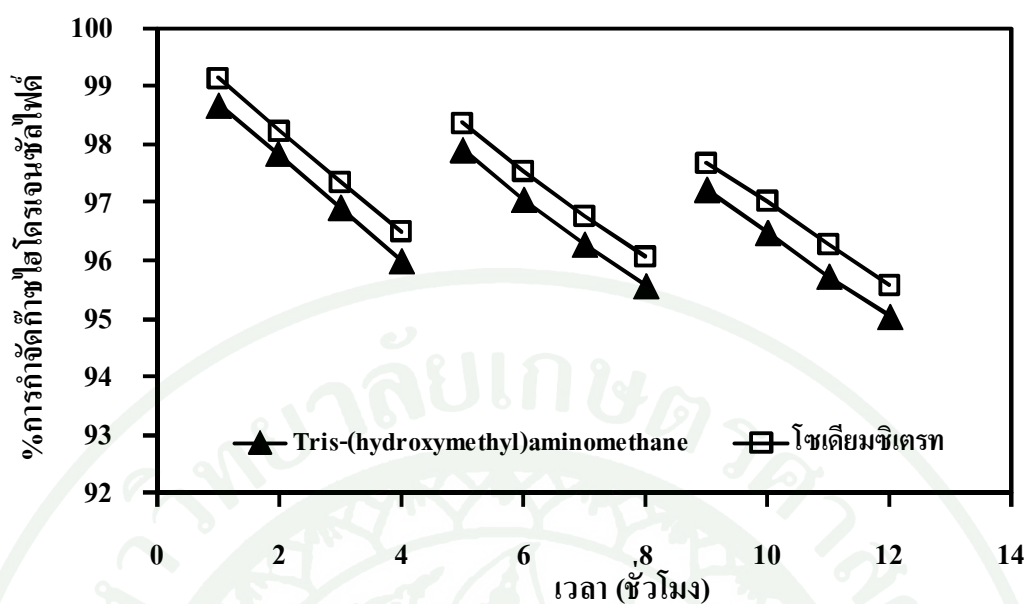
หน่วย: mol/m ³						
ค่า pH	ช่วงการ เกิดปฏิกิริยา	Fe(III)- รวม (I)	Fe(III)- EDTA (II)	Fe(III)- คีเลท อื่นๆ (III)	μ -oxo dimer และสาร เชื่อมสภาพ อื่น (I-II-III), (IV)	ผลรวม Fe(III)- คีเลท เชื่อมสภาพ (III+IV)
7.0	ก่อนกำจัด H ₂ S	9.85	9.85	-	-	
	หลังกำจัด H ₂ S	2.55	2.55	-	-	
	หลังฟื้นฟูสภาพ	9.85	9.55		0.06	0.30
	NTA			0.12		
	IDA			0.12		
	รวม			0.24	0.06	0.30
8.0	ก่อนกำจัด H ₂ S	9.85	9.85	-	-	
	หลังกำจัด H ₂ S	2.53	2.41	-	0.12	
	หลังฟื้นฟูสภาพ	9.73	9.15		0.18	0.70
	NTA			0.15		
	ED3A			0.25		
	รวม			0.40	0.30	0.70
9.0	ก่อนกำจัด H ₂ S	9.85	9.85	-	-	
	หลังกำจัด H ₂ S	2.51	2.31	-	0.20	
	หลังฟื้นฟูสภาพ	9.65	8.88		0.23	0.97
	NTA			0.15		
	ED3A			0.16		
	IDA			0.23		
	รวม			0.54	0.43	0.97

3.3 ผลการศึกษาการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ

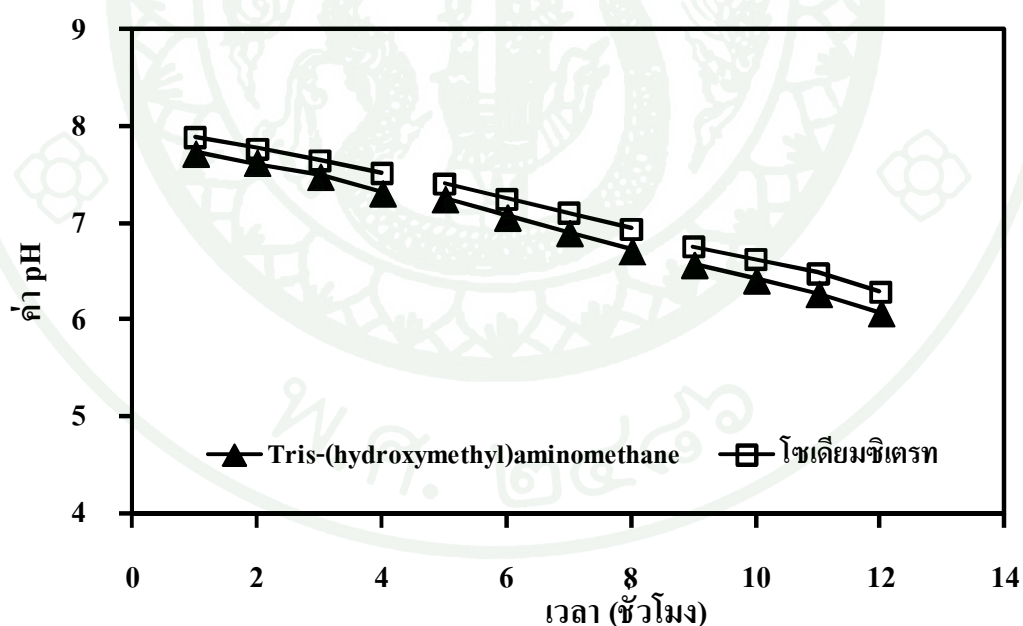
ในการทดลองนี้เกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ พร้อมๆกับปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วหยุดปฏิกิริยาการกำจัด เหลือเพียงแต่ปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ เพื่อให้เกิดการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA อย่างเต็มที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำเช่นนี้ 3 รอบ ซึ่งจากการศึกษาชนิดสารละลายบัฟเฟอร์ ในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะจง พบว่า Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และ โซเดียมซิติเรทสามารถลดการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ได้ดีกว่าเบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้น การทดลองนี้จึงเลือกใช้สารละลายบัฟเฟอร์เพียงสองชนิด คือ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และ โซเดียมซิติเรท

จากภาพที่ 29 แสดงผลในช่วงที่ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดขึ้น พร้อมๆกับปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเป็นเวลาทุก 4 ชั่วโมง ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์มีค่าลดลงกับเวลา เนื่องจากการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ไม่สมบูรณ์ ซึ่งมีค่าลดลงจาก 99.14 เป็น 96.51% และ ลดลงจาก 98.68 เป็น 96.00% ในสารละลายที่ใช้โซเดียมซิติเรท และ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ ตามลำดับ แต่เมื่อเกิดการฟื้นฟูสภาพสารละลายด้วยก๊าซออกซิเจนเพียงอย่างเดียว โดยหยุดการทำปฏิกิริยาการกำจัด ทำให้สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA เปลี่ยนเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ได้มากขึ้น ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จึงมีค่าเพิ่มขึ้น โดยเมื่อสารละลายที่ใช้โซเดียมซิติเรท และ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ การกำจัดมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 98.36 และ 97.91% ในรอบแรกของการฟื้นฟูสภาพ และ เพิ่มขึ้นเป็น 97.68 และ 97.23% ในรอบสองของการฟื้นฟูสภาพ ตามลำดับ

สารละลายที่ใช้โซเดียมซิติเรทเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ มีประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ดีกว่า สารละลายที่ใช้ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane นอกจากนี้ การลดลงของประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ทำให้ในระบบมีจำนวนก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์มากขึ้น ความเป็นกรดจึงสูงขึ้น ส่งผลให้ค่า pH ในระบบลดลง ดังแสดงในภาพที่ 30 ดังนั้นสารละลายที่ใช้โซเดียมซิติเรทเป็นสารบัฟเฟอร์จึงมีค่า pH สูงกว่าสารละลายที่ใช้ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane แสดงว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ดีกว่า



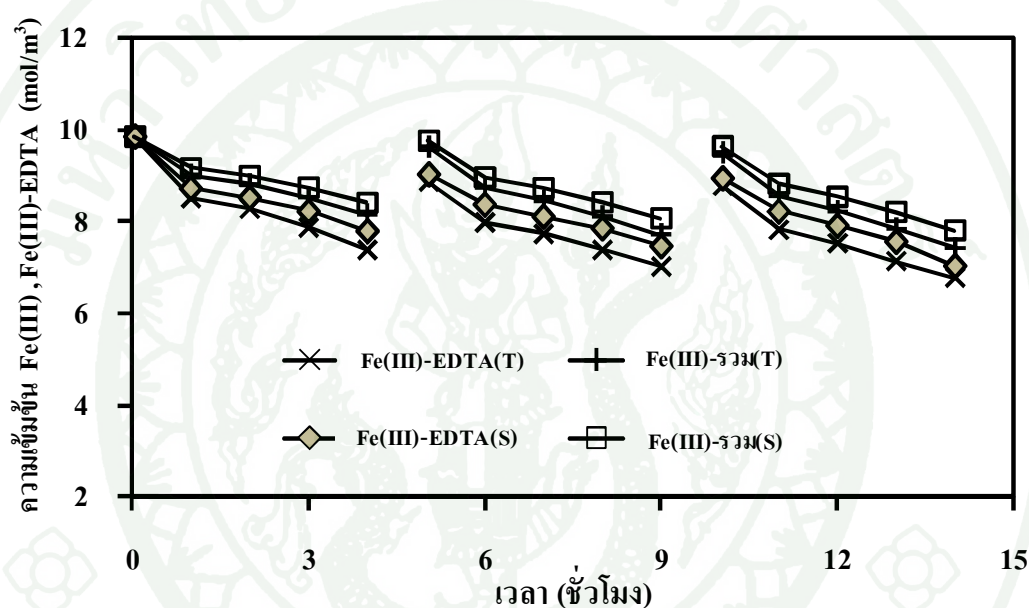
ภาพที่ 29 ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ของสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์ต่างชนิดกัน



ภาพที่ 30 ค่า pH ของสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์ต่างชนิดกัน

จากภาพที่ 31 สารละลายที่ใช้ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และสารละลายที่ใช้ โซเดียมซิเตรทเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ แทนค่าด้วย (T) และ (S) ตามลำดับ โดยพบว่าในช่วงที่

ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ พร้อมๆกับปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลาย ความเข้มข้นสารละลาย Fe(III)-รวม มีค่าลดลงกับเวลาเนื่องจากค่า pH ไม่เหมาะสม ทำให้สารละลาย Fe(II)-รวม ไม่สามารถฟื้นฟูสภาพกลับเป็นสารละลาย Fe(III)-รวม ได้ทั้งหมด โดยสารละลายที่ใช้โซเดียมซิติเรทมีความเข้มข้นสารละลาย Fe(III)-รวม และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA สูงกว่าสารละลายที่ใช้ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane เป็นสารบัฟเฟอร์ ซึ่งสอดคล้องกับผลก่อนหน้าที่ว่า สารละลายที่ใช้โซเดียมซิติเรท มีประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ดีกว่าสารละลายที่ใช้ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane เป็นสารบัฟเฟอร์



ภาพที่ 31 ความเข้มข้น Fe(III)-รวม และ ความเข้มข้น Fe(III)-EDTA ในสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์ต่างชนิดกัน

เมื่อเกิดการฟื้นฟูสภาพสารละลายด้วยก๊าซออกซิเจนเพียงอย่างเดียวความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III)-รวม มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 9.76 และ 9.63 โมล/เมตร³ ในรอบแรก และเพิ่มขึ้นเป็น 9.64 และ 9.51 โมล/เมตร³ ในรอบสองในสารละลายที่ใช้โซเดียมซิติเรท และ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane ตามลำดับ ส่วนความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA หลังจากการฟื้นฟูสภาพ มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 9.03 และ 8.87 โมล/เมตร³ ในรอบแรก และ ความเข้มข้น 8.94 และ 8.78 โมล/เมตร³ ในรอบสอง ของสารละลายที่ใช้โซเดียมซิติเรท และ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane เป็นสารบัฟเฟอร์ ตามลำดับ แสดงว่าสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์โซเดียมซิติเรทสามารถฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ได้ดีกว่าสารละลาย

ที่ใช้ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane

นอกจากนี้ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA มีค่าน้อยกว่าสารละลาย Fe(III)-รวม แสดงถึงการเสื่อมสภาพของ Fe(III)-EDTA โดยเกิดปฏิกิริยาเป็นสาร μ -oxo dimer และ เกิดเป็น Fe(III)-อื่นๆ รวมเป็นจำนวน 0.73 และ 0.76 โมล/เมตร³ ในรอบแรกของการฟื้นฟูสภาพ ส่วนรอบสองเป็นจำนวน 0.70 และ 0.73 โมล/เมตร³ ในสารละลายที่ใช้โซเดียมซิทเรท และ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane เป็นสารบัฟเฟอร์ ตามลำดับ แสดงว่าสารละลายที่ใช้โซเดียมซิทเรทเกิดการเสื่อมสภาพของ Fe(III)-EDTA น้อยกว่า สารละลายที่ใช้ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane

ดังนั้นสารละลายบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมกับการใช้ในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ คือ สารโซเดียมซิทเรท เพราะสามารถลดการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ส่งผลให้การฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในส่วนของควาน้ำกัมเมอร์สมบูรณ์ขึ้น ค่าความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA มากขึ้น และ ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ดีขึ้น

สรุป

ผลการวิจัยนี้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. อัตราจลนพลศาสตร์แท้ (Intrinsic kinetic rate) ของการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพจะเขียนได้ในสูตรคือ $-r_1 = 16.70 C_{H_2S} C_{Fe^{3+}}$ และ $-r_2 = 0.166 C_{O_2} C_{Fe^{2+}}^2$ ตามลำดับ

2. เมื่อเพิ่มความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซและของเหลว และ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในเฟสของเหลวในไรเซอร์มีค่าเพิ่มขึ้นด้วยซึ่งค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว และ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในเฟสของเหลวมีค่า 37.15 – 135.74 เมตร²/เมตร³ และ 1.614×10^{-5} – 5.049×10^{-4} เมตร/วินาที ตามลำดับ

3. เมื่อเพิ่มความเร็วก๊าซป้อนเทียบกับท่อเปล่าส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซ และของเหลว และ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในเฟสของเหลวในดาวน์คัมเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้นด้วยซึ่งค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลว และ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของออกซิเจนในเฟสของเหลวมีค่า 226.91 – 66.22 เมตร²/เมตร³ 5.752×10^{-6} – 2.536×10^{-7} เมตร/วินาที ตามลำดับ

4. สหสัมพันธ์ของสมการค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวบริเวณไรเซอร์ และ ดาวน์คัมเมอร์คือ $a_{rs} D_{rs} = 0.02 Re_{rs}^{0.99} Re_{dn}^{0.03}$ และ $a_{dn} D_{dn} = 0.11 Re_{rs}^{0.03} Re_{dn}^{0.65}$ ส่วน $Sh_{rs} = 3.49 Re_{rs}^{1.01} Re_{dn}^{0.08}$ และ $Sh_{dn} = 5.07 Re_{rs}^{0.11} Re_{dn}^{0.81}$ เป็นสหสัมพันธ์ของสมการค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในของเหลวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์ และ ออกซิเจนในดาวน์คัมเมอร์ของปฏิกรณ์หมุนเวียนอัดโนมิตี ตามลำดับ

5. Fe-EDTA เกิดการเสื่อมสภาพเป็น μ -oxo dimer $[Fe(III)-EDTA-O-Fe(III)-EDTA]^{4-}$ และ สารเชิงซ้อน Fe(III)-อื่นๆ ได้แก่ Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-IDA ทั้งในปฏิกิริยากำจัดและปฏิกิริยาฟื้นฟูสภาพ การใช้สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดโซเดียมซิเตรท สามารถลดการเสื่อมของ Fe-EDTA ได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และ เบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์

6. การลดค่า pH ของสารละลายในปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ไม่สามารถทำได้ ซึ่งการจะระบุค่า pH ที่เหมาะสมในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ นั้น ยังต้องอาศัยการออกแบบปฏิกรณ์เพื่อหาค่า pH สมดุลที่ทำให้การสลายตัว Fe(III)-EDTA มีค่าลดลง พร้อมกับเกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ดี ทั้งนี้การลดค่า pH ของสารละลายสามารถลดปริมาณ μ -oxo dimer และ Fe(III)-อื่นๆ (Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-IDA) ที่เกิดขึ้นได้



เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- Baniadam, M., J. Fathikalajahi and M.R. Rahimpour. 2009. Incorporation of Eulerian–Eulerian CFD framework in mathematical modeling of chemical absorption of acid gases into methyl diethanol amine on sieve trays. **Chemical Engineering J.** 151: 286-294
- Brown, E.R. and J.D. Mazzarella. 1978. Mechanism of oxidation of ferrous polydentate complexes by dioxygen. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 222: 173–192.
- Charpentier, J.C. 1981. Mass-transfer Rates in Gas-liquid Absorbers and Reactors. **Advances in Chemical Engineering**, Vol. 11, Academic Press, New York, USA.
- Chen, D.A., E. Martell and D. McManus et al. 1995. Studies on the mechanism of chelate degradation in iron-based, liquid redox H₂S removal processes. **Canadian Journal of Chemistry** 73: 264–274.
- Chisti, M.Y. 1989. **Airlift Bioreactors**, Elsevier Science Publishers; New York.
- DeBerry, D.W. 1993. Rates and mechanism of reaction of hydrogen sulfide with Iron chelates. **Topical Report; Gas Research Institute**: Des Plaines, IL, USA.
- Deepali, M., Pawar, Girish, M. Deshmukh and Aparna Shete. 2011. Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide using Iron-chelate Based Process: Chelate Degradation, **Institute of Technology**. 8-10 December 2011, Nirma University, Ahmedabad.
- Demmink, J. F. and A.A.C.M. Beenackers. 1997. Oxidation of ferrous nitrilotriacetic acid with oxygen: A model for oxygen mass transfer parallel to reaction kinetic. **Ind. Eng. Chem. Res.** 36: 1989-2005.

Fortuny, M., J.A. Baeza, X. Gamisans, C. Casas, J. Lafuente, M. A. Deshusses and D. Gabriel.

2008. Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters.

Chemosphere. J. 71: 10–17.

Francesca, G., J. Ineke, G. Jos, M. Winkelman and J. Erik. 2005. Kinetics of the Reaction of

Fe^{II} (EDTA) with Oxygen in Aqueous Solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.** 44: 8190-8198

Hardison, L. C. 1985. Go from hydrogen sulfide to sulfur in one unit. **Hydrocarb. Process.** 64:

70-71.

Harm .J. Wubs and A.A.C.M. Beenackers. 1993. Kinetics of the oxidation of ferrous Chelates of

EDTA and HEDTA in aqueous solution. **Ind. Eng. Chem. Res.** 32: 2580-2594.

_____and _____ 1994. Kinetics of H_2S absorption into aqueous ferric solution of EDTA

and HEDTA. **AIChE. J.** 40: 433-444

Janjaturaphan, S., S. Limtrakul and T. Vatanatham. 2009. Solution regeneration in a hydrogen

sulfide removal process, **the 47th Kasetsart University Annual Conference**, March 3-5,

2009.

Jurascik, M., I. Sikula, M. Rosenberg and I. Markos. 2007. Measurement of Mass Transfer

Coefficients in Airlift Reactors with Internal Loop Using the Glucose Oxidase Method.

Chem. **Biochem. Eng. J.** 21(3) 207-212

Karimi, A., A.J. Jolodar, A.A. RajabPour and H.R. Bakhtiary. 2007. Mass transfer study in

autocirculation reactor for H_2S removal of acid gas streams. **Petroleum & coal** 49: 1337-

7027.

_____, A. Tavassoli and B. Nassernejad. 2010. Kinetic studies and reactor modeling of single

step H_2S removal using chelate iron solution. **Chem. Eng. Res. Des.** 88: 784-756.

- Kari, F.G. and W. Giger. 1995. Modeling the photochemical degradation of EDTA in the River Glatt. **Environ. Sci. Technol.** 29: 2814-2827
- Krevelen, V. and P.J. Hoftijzer. 1948. Kinetics of gas-liquid reactions part I. General theory. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas** 67: 563-586
- Levenspiel, O. 1999. **Chemical Reaction Engineering**, 3rd edition, Wiley Eastern University, New York.
- Limtrakul, S., S. Rojanamatin, T. Vatanatham and P.A. Ramachandran. 2005. Auto-circulation for Hydrogen Sulfide Removal. **Ind. Eng. Chem. Res.** 44: 6115-6122.
- Meeyoo, V., J. H. Lee, D. L. Trimm and N. W. Cant. 1988. Hydrogen sulphide emission control by combined adsorption and catalytic combustion. **Catalysis Today**. 44: 67 – 72.
- Nagl and Gray. 1997. Controlling Hydrogen Sulfide Emission. **Chemical Engineering**. March: 125-131.
- Philip, C. V. and D. W. Brooks. 1974. Iron(III) Chelate Complexes of Hydrogen Sulfide and Mercaptanes in Aqueous Solution. **Inorg. Chem.** 13: 384
- Przemyslaw K., K. Andrzej and S. Zofia. 2006. Photochemistry of the Fe(III)-EDTA complexes a mechanistic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 179: 176-183
- Seibig, S. and R. van Eldik. 1997. Kinetic of [FeII(edta)] Oxidation by Molecular Oxygen Revisited New Evidence for a Multistep Mechanism. **Inorg. Chem.** 36: 4115-4120.
- Zang, V. and R. van Eldik. 1990. Kinetics and Mechanism of the Autoxidation of Iron(II) Induced through Chelation by Ethylenediaminetetraacetate and Related Ligands. **Inorg. Chem** 29: 1705-1711





ตารางผนวกที่ ก1 ความเข้มข้นของก๊าซ H_2S และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ในปฏิกิริยา
การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด

ครั้ง	ความเข้มข้นก๊าซ H_2S (ppm)		ความเข้มข้น Fe-EDTA (mol/m ³)		
	ขาเข้า	ขาออก	Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
1	1012.43	900.38	59.97	0.01	59.96
2	2310.62	2056.32	59.97	0.01	59.96
3	3125.04	2782.05	59.95	0.02	59.93
4	4290.37	3820.07	59.98	0.04	59.94
5	5010.29	4459.62	59.98	0.05	59.93

ตารางผนวกที่ ก2 ความเข้มข้นของก๊าซ O_2 และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในปฏิกิริยาการ
ฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด

ครั้ง	ความเข้มข้นก๊าซ O_2 (kPa)		ความเข้มข้น Fe-EDTA (mol/m ³)		
	ขาเข้า	ขาออก	Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
1	4.26	1.13	49.97	49.94	-
2	8.38	2.22	49.97	49.96	0.01
3	12.58	3.33	49.98	49.97	0.01
4	16.74	4.44	49.97	49.94	0.03
5	20.91	5.54	49.99	49.94	0.05

ตารางผนวกที่ ก3 ความเข้มข้นของก๊าซ H_2S และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัดโนมิตี ความเร็วก๊าซ H_2S ที่ไรเซอร์ 0.03 m/s และความเร็วก๊าซ N_2 ที่ควคัมเมอร์ 0.01 และ 0.02 m/s

ความเร็วก๊าซ N_2 ควคัมเมอร์ (m/s)	ครั้งที่	ความเข้มข้นก๊าซ H_2S (ppm)		ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA (mol/m ³)		
		ขาเข้า	ขาออก	Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
0.01	1	1500.22	699.27	59.99	-	59.99
	2	1805.42	852.12	59.97	-	59.97
	3	2225.02	1037.99	59.99	0.04	59.95
	4	2515.09	1180.71	59.98	0.07	59.91
	5	3080.38	1443.79	59.98	0.11	59.87
0.02	1	1500.42	678.77	59.99	-	59.97
	2	1787.67	817.16	59.97	-	59.96
	3	2206.76	997.02	59.99	-	59.96
	4	2554.36	1147.16	59.98	-	59.98
	5	3027.14	1382.43	59.98	0.11	59.86

ตารางผนวกที่ ก4 ความเข้มข้นของก๊าซ H_2S และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ H_2S ที่ไรเซอร์ 0.06 m/s และความเร็วก๊าซ N_2 ที่คว้ามเมอร์ 0.01, 0.02 และ 0.03 m/s

ความเร็วก๊าซ N_2 คว้ามเมอร์ (m/s)	ครั้งที่	ความเข้มข้นก๊าซ H_2S (ppm)		ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA (mol/m ³)		
		ขาเข้า	ขาออก	Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
0.01	1	1500.32	630.64	59.95	-	59.95
	2	1754.89	739.77	59.97	-	59.97
	3	2239.20	945.09	59.95	0.03	59.92
	4	2548.13	1071.48	59.96	0.07	59.89
	5	3094.16	1297.37	59.95	0.09	59.86
0.02	1	1500.27	623.82	59.98	-	59.98
	2	1767.81	734.18	59.96	-	59.96
	3	2254.15	927.18	59.98	-	59.98
	4	2573.88	1057.59	59.99	0.06	59.93
	5	3061.71	1274.33	59.97	0.08	59.89
0.03	1	1500.34	608.03	59.97	-	59.97
	2	1760.13	720.23	59.95	-	59.95
	3	2258.30	922.66	59.95	-	59.95
	4	2561.89	1039.14	59.97	0.05	59.92
	5	3037.77	1238.32	59.96	0.07	59.89

ตารางผนวกที่ ก5 ความเข้มข้นของก๊าซ H_2S และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัดโนมิตี ความเร็วก๊าซ H_2S ที่ไรเซอร์ 0.09 m/s และความเร็วก๊าซ N_2 ที่ดาวคัมเมอร์ 0.01, 0.02 และ 0.03 m/s

ความเร็วก๊าซ N_2 ดาวคัมเมอร์ (m/s)	ครั้งที่	ความเข้มข้นก๊าซ H_2S (ppm)		ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA (mol/m ³)		
		ขาเข้า	ขาออก	Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
0.01	1	1500.07	611.22	59.96	-	59.96
	2	1756.19	703.34	59.99	-	59.99
	3	2243.22	907.53	59.97	-	59.97
	4	2608.88	1048.14	59.98	0.06	59.92
	5	3099.53	1256.84	59.99	0.07	59.92
0.02	1	1500.34	603.22	59.96	-	59.96
	2	1750.66	694.47	59.96	-	59.96
	3	2208.79	882.14	59.95	-	59.95
	4	2590.15	1040.38	59.96	-	59.96
	5	3064.06	1220.69	59.98	0.05	59.93
0.03	1	1567.09	617.75	59.97	-	59.97
	2	1873.32	732.71	59.95	-	59.95
	3	2253.97	885.14	59.97	-	59.97
	4	2584.27	1019.16	59.96	-	59.96
	5	2977.64	1174.99	59.99	-	59.99

ตารางผนวกที่ 6 ความเข้มข้นของก๊าซ O_2 และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ O_2 ที่ความดัน 0.01 m/s และ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่ไรเซอร์ 0.03, 0.06 และ 0.09 m/s

ความเร็วก๊าซ N_2 ไรเซอร์ (m/s)	ครั้งที่	ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA (mol/m ³)				
		ก๊าซ O_2				
		ขาเข้า (kPa)	ขาออก (mg/L)	Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
0.03	1	4.26	1.098	49.97	49.97	-
	2	8.41	2.167	49.97	49.97	-
	3	12.63	3.253	49.97	49.95	0.02
	4	17.50	4.508	49.97	49.90	0.07
	5	20.91	5.387	49.97	49.88	0.09
0.06	1	4.26	1.097	49.99	49.99	-
	2	8.41	2.167	49.99	49.99	-
	3	12.63	3.252	49.99	49.98	0.01
	4	17.50	4.508	49.96	49.95	0.04
	5	20.91	5.386	49.94	49.93	0.06
0.09	1	4.26	1.096	49.96	49.96	-
	2	8.41	2.164	49.96	49.96	-
	3	12.63	3.249	49.96	49.96	-
	4	17.50	4.502	49.96	49.93	0.03
	5	20.91	5.381	49.96	49.90	0.06

ตารางผนวกที่ 7 ความเข้มข้นของก๊าซ O_2 และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ O_2 ที่คำนวณได้ 0.02 m/s และ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่ไรเซอร์ 0.03, 0.06 และ 0.09 m/s

ความเร็วก๊าซ N_2 ไรเซอร์ (m/s)	ครั้งที่	ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA (mol/m ³)				
		ก๊าซ O_2				
		ขาเข้า (kPa)	ขาออก (mg/L)	Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
0.03	1	4.26	1.100	49.98	49.98	-
	2	8.41	2.172	49.98	49.98	-
	3	12.63	3.257	49.98	49.98	-
	4	17.50	4.518	49.98	49.94	0.03
	5	20.91	5.398	49.98	49.93	0.05
0.06	1	4.26	1.099	49.97	49.97	-
	2	8.41	2.171	49.97	49.97	-
	3	12.63	3.257	49.97	49.97	-
	4	17.50	4.516	49.97	49.97	0.02
	5	20.91	5.396	49.97	49.93	0.02
0.09	1	4.26	1.099	49.99	49.99	-
	2	8.41	2.170	49.99	49.99	-
	3	12.63	3.252	49.99	49.99	-
	4	17.50	4.514	49.99	49.99	-
	5	20.91	5.393	49.99	49.96	0.01

ตารางผนวกที่ ๓ ความเข้มข้นของก๊าซ O_2 และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA กรณีศึกษาค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวในการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ O_2 ที่ความดัน 0.03 m/s และ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่ไรเซอร์ 0.06 และ 0.09 m/s

ความเร็วก๊าซ N_2 ไรเซอร์ (m/s)	ครั้งที่	ก๊าซ O_2		ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA (mol/m ³)		
		ขาเข้า (kPa)	ขาออก (mg/L)	Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
0.06	1	4.26	1.105	49.99	49.99	-
	2	8.41	2.183	49.99	49.99	-
	3	12.63	3.273	49.99	49.99	-
	4	17.50	4.542	49.99	49.97	0.02
	5	20.91	5.431	49.99	49.97	0.02
0.09	1	4.26	1.131	49.96	49.96	-
	2	8.41	2.233	49.96	49.96	-
	3	12.63	3.351	49.96	49.96	-
	4	17.50	4.645	49.96	49.95	0.01
	5	20.91	5.550	49.96	49.96	-

ตารางผนวกที่ 9 ความเข้มข้นของก๊าซ H_2S และสารละลายเชิงซ้อน $Fe(III)EDTA$ ในการกำจัด
ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่
ควมคุมเมอร์ 0.01, 0.02 และ 0.03 m/s กรณีศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอน
มวล

ความเร็วก๊าซ N_2 ควมคุมเมอร์ (m/s)	ครั้งที่	ความเข้มข้นก๊าซ H_2S (ppm)		ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน $Fe-EDTA$ (mol/m ³)		
		ขาเข้า	ขาออก	Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
0.01	1	12752.25	5362.32	9.95	3.94	6.01
	2	7101.99	3286.38	9.95	7.92	2.03
	3	3150.63	1384.83	9.95	9.25	0.70
0.02	1	12917.63	1810.62	9.97	4.64	5.33
	2	7282.44	1020.76	9.97	8.07	1.90
	3	3325.53	466.13	9.97	9.47	0.50
0.03	1	10005.42	6310.41	9.94	6.74	3.20
	2	6670.29	4206.96	9.94	8.83	1.11

ตารางผนวกที่ ก10 ความเข้มข้นของก๊าซ O_2 และ สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในถังปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัดโนมัติ ความเร็วก๊าซ N_2 ที่ไรเซอร์ 0.03, 0.06 และ 0.09 m/s กรณีศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล

ความเร็วก๊าซ N_2 ไรเซอร์ (m/s)	ครั้งที่	ก๊าซ O_2		ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA (mol/m ³)		
		ขาเข้า	ขาออก	Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
		(kPa)	(mg/L)			
0.03	1	14.86	3.72	9.93	8.08	1.85
	2	10.60	2.73	9.92	6.20	3.72
0.06	1	14.98	3.65	9.97	6.20	3.77
	2	10.72	2.69	9.95	3.40	6.55
	3	6.47	1.61	9.96	0.59	9.37
0.09	1	15.06	3.72	9.95	6.80	3.15
	2	10.84	2.70	9.96	3.69	6.26
	3	6.59	1.66	9.95	1.23	8.72

ตารางผนวกที่ ก11 ความเข้มข้นสารละลาย Fe-รวม, สารละลาย Fe(III) และ สารละลาย Fe(II) ในการศึกษาชนิดของสารละลาย buffer ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในถังปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งเฉพาะงวด

ชนิดสารละลาย บัฟเฟอร์	สถานะการทดลอง	ความเข้มข้นสารละลาย (mol/m ³)		
		Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
Tris- (hydroxymethyl) aminomethane	เริ่มต้น	9.85	9.85	-
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซ			
	ไฮโดรเจนซัลไฟด์	9.85	2.56	7.29
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ			
	สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA	9.85	9.73	0.12
โซเดียม ไฮดรอกไซด์	เริ่มต้น	9.85	9.85	-
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซ			
	ไฮโดรเจนซัลไฟด์	9.85	2.59	7.26
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ			
	สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA	9.85	9.71	0.14
โซเดียมซัลเฟต	เริ่มต้น	9.85	9.85	-
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซ			
	ไฮโดรเจนซัลไฟด์	9.85	2.54	7.31
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ			
	สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA	9.85	9.74	0.11

ตารางผนวกที่ ก12 ความเข้มข้นสารละลาย Fe-รวม, สารละลาย Fe(III) และ สารละลาย Fe(II) ในการศึกษาค่า pH ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในถึงปฏิกิริยกวนแบบกึ่งเฉพาะงวด

ค่า pH	สถานะการทดลอง	ความเข้มข้นสารละลาย (mol/m ³)		
		Fe-รวม	Fe(II)	Fe(III)
ที่ 7.0	เริ่มต้น	9.85	9.85	-
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซ			
	ไฮโดรเจนซัลไฟด์	9.85	2.55	7.30
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ			
	สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA	9.85	9.85	-
ที่ 8.0	เริ่มต้น	9.85	9.85	-
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซ			
	ไฮโดรเจนซัลไฟด์	9.85	2.53	7.32
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ			
	สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA	9.85	9.73	0.12
ที่ 9.0	เริ่มต้น	9.85	9.85	-
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซ			
	ไฮโดรเจนซัลไฟด์	9.85	2.51	7.34
	สิ้นสุดปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ			
	สารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA	9.85	9.65	0.20

ตารางผนวกที่ ก13 ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์, ค่า pH, ความเข้มข้น Fe(III)-รวม และ ความเข้มข้น Fe(III)-EDTA ในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัด โนมัติที่ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ชนิด Tris-(hydroxymethyl)aminomethane

เวลา (ชั่วโมง)	ก๊าซ H ₂ S (ppm)		%การกำจัด	ค่า pH	ความเข้มข้น Fe(III)-EDTA	ความเข้มข้น Fe(III)-รวม
	ขาเข้า	ขาออก			(mol/m ³)	(mol/m ³)
เริ่มต้น	3000.43	-	-	7.95	9.85	9.85
1	3005.43	39.76	98.68	7.95	8.51	9.02
2	2998.51	65.04	97.83	7.71	8.28	8.81
3	3000.06	92.29	96.92	7.48	7.87	8.52
4	3002.47	119.98	96.00	7.21	7.38	8.15
	ฟื้นฟูสภาพสารละลายด้วยก๊าซ O ₂				8.87	9.63
5	3000.13	62.58	97.91	7.26	7.98	8.73
6	2999.35	88.24	97.06	7.07	7.73	8.45
7	3001.05	111.43	96.29	6.91	7.38	8.11
8	2998.14	132.75	95.57	6.72	7.02	7.72
	ฟื้นฟูสภาพสารละลายด้วยก๊าซ O ₂				8.78	9.51
9	3003.01	83.14	97.23	6.58	7.82	8.55
10	2998.68	105.24	96.49	6.42	7.53	8.22
11	2999.31	127.93	95.73	6.28	7.14	7.84
12	3000.07	148.75	95.04	6.08	6.78	7.42

ตารางผนวกที่ ก14 ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์, ค่า pH, ความเข้มข้น Fe(III)-รวม และ ความเข้มข้น Fe(III)-EDTA ในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัด โนมัติที่ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดโซเดียมซิเตรท

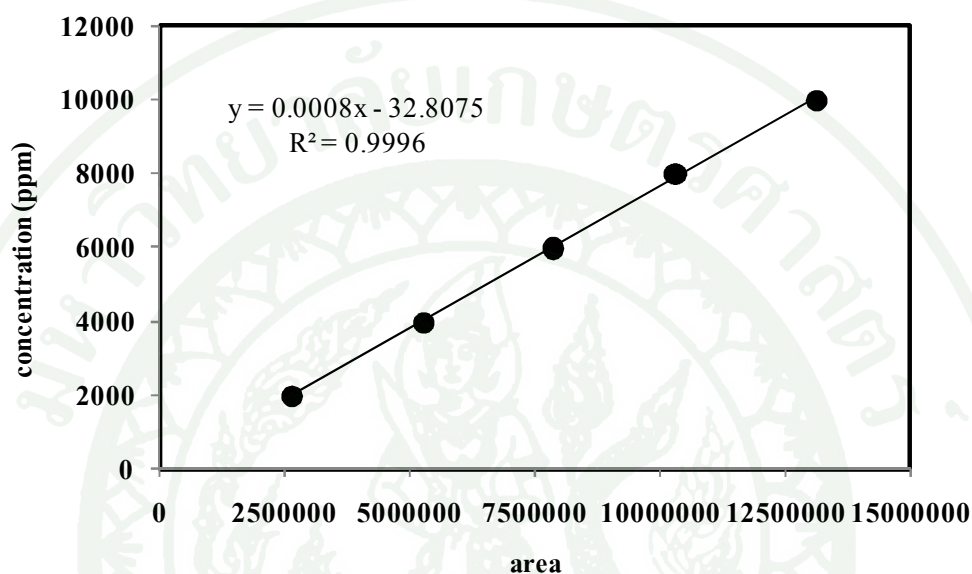
เวลา (ชั่วโมง)	ก๊าซ H ₂ S (ppm)		%การกำจัด	ค่า pH	ความเข้มข้น Fe(III)-EDTA	ความเข้มข้น Fe(III)-รวม
	ขาเข้า	ขาออก			(mol/m ³)	(mol/m ³)
เริ่มต้น	3000.19	-	-	7.95	9.85	9.85
1	3000.19	25.89	99.14	7.89	8.72	9.16
2	2998.54	53.13	98.23	7.77	8.52	8.99
3	2997.76	79.37	97.35	7.65	8.22	8.74
4	3000.02	104.85	96.51	7.52	7.79	8.41
	ฟื้นฟูสภาพสารละลายด้วยก๊าซ O ₂				9.03	9.76
5	2997.32	49.03	98.36	7.41	8.37	8.96
6	3003.09	73.87	97.54	7.25	8.11	8.73
7	2999.48	96.94	96.77	7.11	7.85	8.42
8	3001.24	117.96	96.07	6.94	7.46	8.07
	ฟื้นฟูสภาพสารละลายด้วยก๊าซ O ₂				8.94	9.64
9	3007.16	69.84	97.68	6.76	8.22	8.82
10	2996.52	89.05	97.03	6.63	7.91	8.54
11	2999.04	111.53	96.28	6.48	7.56	8.21
12	3003.27	132.79	95.58	6.29	7.03	7.81

ตารางผนวกที่ ก15 ความเข้มข้นสารละลาย Fe-รวม, สารละลาย Fe(III) และ สารละลาย Fe(II) ในการศึกษาชนิดสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในถังปฏิกรณ์หมุนเวียนอัตโนมัติ

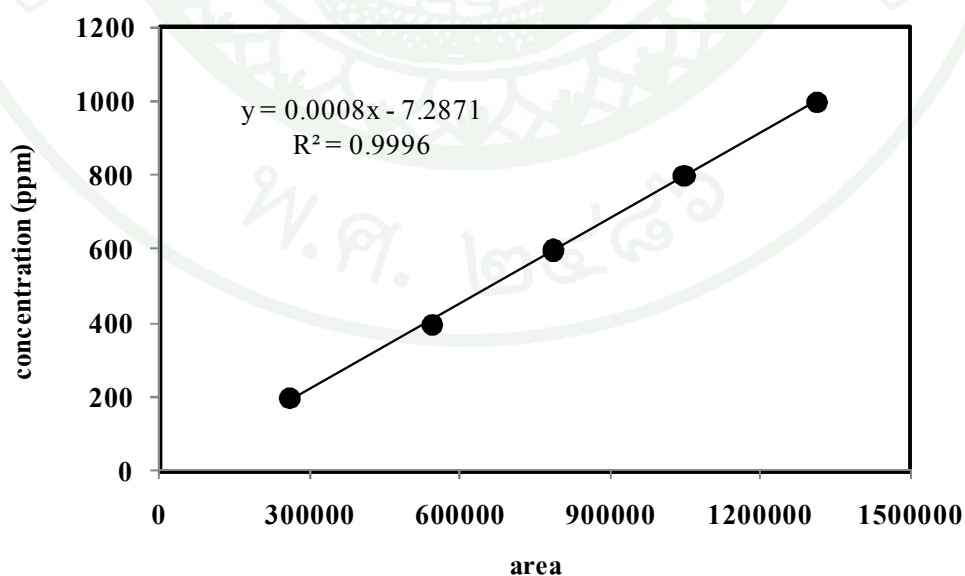
	Tris-(hydroxymethyl) aminomethane			โซเดียมซิเตรท		
เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้นสารละลาย (mol/m ³)					
	Fe-รวม	Fe(III)	Fe(II)	Fe-รวม	Fe(III)	Fe(II)
เริ่มต้น	9.85	9.85	-	9.85	9.85	-
1	9.85	9.02	0.83	9.85	9.16	0.69
2	9.85	8.81	1.04	9.85	8.99	0.86
3	9.85	8.52	1.33	9.85	8.74	1.11
4	9.85	8.15	1.70	9.85	8.41	1.44
5.05	9.85	9.63	0.22	9.85	9.76	0.09
6	9.85	8.73	1.12	9.85	8.96	0.89
7	9.85	8.45	1.40	9.85	8.73	1.12
8	9.85	8.11	1.74	9.85	8.42	1.43
9	9.85	7.72	2.13	9.85	8.07	1.78
10.05	9.85	9.51	0.34	9.85	9.64	0.21
11	9.85	8.55	1.30	9.85	8.82	1.03
12	9.85	8.22	1.63	9.85	8.54	1.31
13	9.85	7.84	2.01	9.85	8.21	1.64
14	9.85	7.42	2.43	9.85	7.81	2.04

วิธีวิเคราะห์ตัวอย่าง

1. กราฟ standard curve ของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้า และ ขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatography (GC) แสดงดังรูปภาคผนวกที่ ก1 และ ก2 ตามลำดับ



ภาพผนวกที่ ก1 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ของก๊าซขาเข้า



ภาพผนวกที่ ก2 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ของก๊าซขาออก

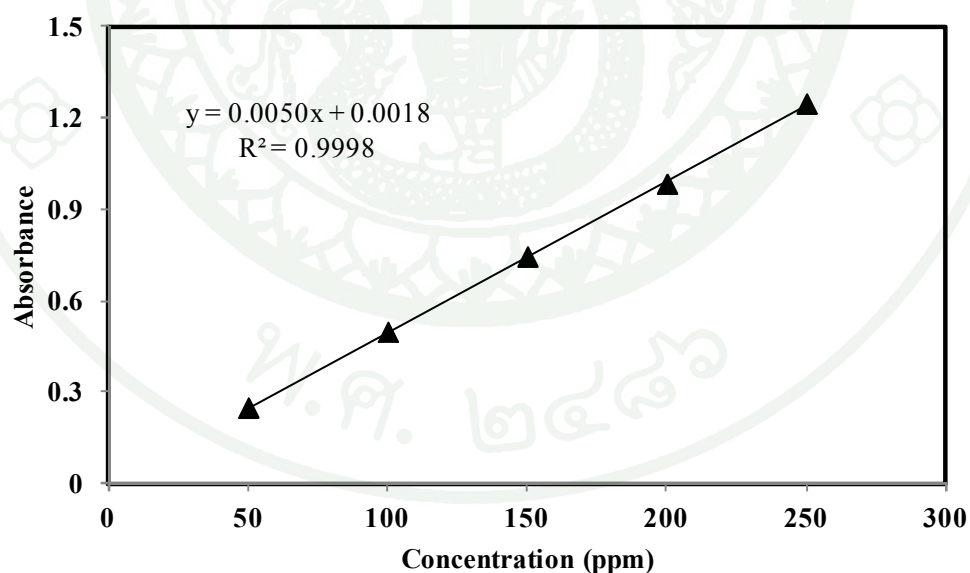
2. วิธีเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ปริมาณ Fe-รวมด้วยเครื่อง Atomic Absorption รุ่น Varian Spectra AA 300/400

2.1 เตรียมสารละลายเหล็กมาตรฐานเข้มข้น 1000 ppm

2.2 ปิเปตสารละลายในข้อ 1.1 มา 0.5 mL ใส่ในขวดปริมาตรปรับปริมาตรด้วยน้ำดีไอ เป็น 10 mL จะได้ความเข้มข้น 50 ppm จากนั้นทำเช่นเดียวกันโดยปิเปตสารละลายในข้อ 1.1 มา 1, 1.5, 2.0 และ 2.5 mL ใส่ในขวดปริมาตรปรับปริมาตรด้วยน้ำดีไอเป็น 10 mL จะได้ความเข้มข้น 100, 150, 200, 250 ppm ตามลำดับ

2.3 นำสารละลายมาตรฐานที่เตรียมไว้คือ 50, 100, 150, 200, 250 ppm มาวัดค่า absorbance โดยเครื่อง atomic absorption spectrophotometer ที่ค่าความยาวคลื่น 386.0 นาโนเมตร

2.4 สร้าง standard curve ระหว่างค่า absorbance กับความเข้มข้นของเหล็กแสดงดัง ภาพผนวกที่ ก3



ภาพผนวกที่ ก3 กราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าความเข้มข้น Fe-รวม

3. วิธีเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ปริมาณ Fe(II) ด้วยเครื่อง UV – spectrophotometer รุ่น Shimadzu UV 160 U

3.1 สารละลายมาตรฐานเหล็ก ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.01 mg/mL (10ppm): ชั่ง $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จำนวน 0.0702 g โดยชั่งให้มีค่าผิดพลาดไม่เกิน 0.0002 g ใส่ลงใน volumetric flask ขนาด 1 L ละลายในน้ำดีไอประมาณ 50 mL ที่มีกรดกำมะถันเข้มข้นผสมอยู่ 1-2 mL ปรับปริมาตรให้ถึงขีดที่กำหนด แล้วผสมให้เข้ากัน

3.2 1,10-Phenanthroline solution: ละลาย 1,10-Phenanthroline monohydrate 0.1g ในน้ำกลั่นประมาณ 100 mL อุ่นเบา ๆ หากไม่ละลาย แต่ละ mL ของสารละลายนี้จะเพียงพอต่อปริมาณของเหล็กไม่เกิน 0.09 mg อย่าเตรียมสารละลายเกินกว่าที่ต้องการใช้ หากสารละลายที่เตรียมไว้มีสีคล้ำขึ้น ให้ทิ้งสารละลายนั้นไป

3.3 Sodium acetate ($\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): 1.2 M ละลาย $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 16 g ในน้ำกลั่น 100 mL

3.4 ปิเปตสารละลายมาตรฐานเหล็ก 2, 4, 6, 8 และ 10 mL ลงใน volumetric flask ขนาด 100 mL 5 ใบ

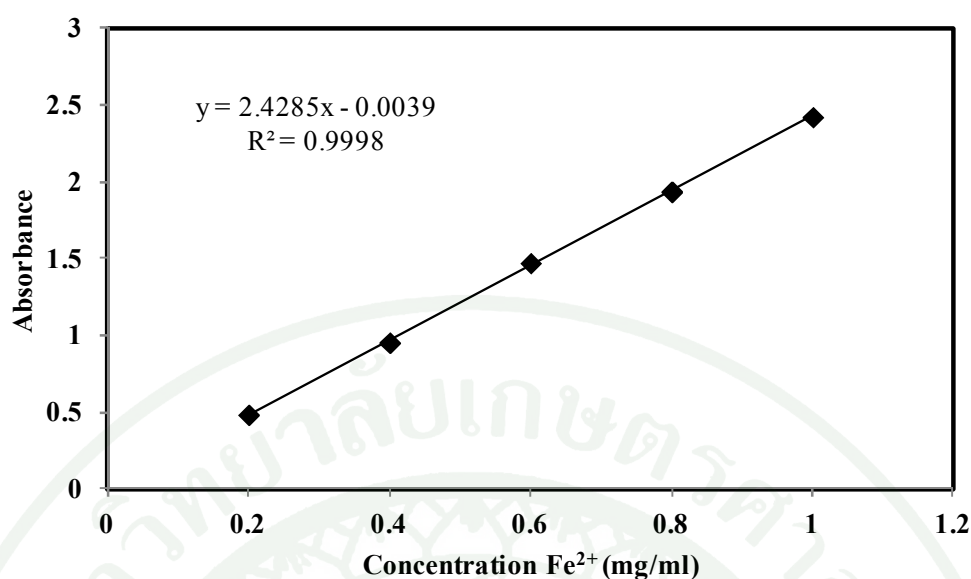
3.5 เติมน้ำดีไอประมาณ 50 mL ลงใน volumetric flask ขนาด 100 mL อีกใบหนึ่ง เพื่อใช้เป็น blank

3.6 สำหรับ volumetric flask แต่ละใบ ให้เติมสารละลายต่อไปนี้ลงไป

- สารละลาย 1,10-Phenanthroline 10 mL
- สารละลาย Sodium acetate 10 mL

3.7 เจือจางสารละลายทั้งหมดด้วยน้ำกลั่นให้ถึงขีดปริมาตร 100 mL แล้วตั้งทิ้งไว้ 10 นาที

3.8 นำสารละลายมาตรฐานไปวัดค่า absorbance โดยใช้เครื่อง spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นที่ 508 nm เพื่อสร้าง calibration curve แสดงดังภาพผนวกที่ ก4



ภาพผนวกที่ ก4 กราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าความเข้มข้นFe(II)

4. วิธีเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารละลายเชิงซ้อนเหล็กด้วยเครื่อง High performance liquid chromatography (HPLC)

4.1 สารละลายมาตรฐาน Fe(III)-EDTA ที่ความเข้มข้น 2.2 – 3.0 mg/mL (7.5 -10.3 mol/m³) ปริมาตร 50 mL: ชั่ง C₁₀H₁₂O₈N₂FeNa•H₂O จำนวน 0.022 – 0.030 g ละลายด้วยน้ำดีไอ จากนั้นใส่ลงใน volumetric flask ขนาด 50 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำดีไอให้ถึงขีดที่กำหนด แล้วผสมให้เข้ากัน

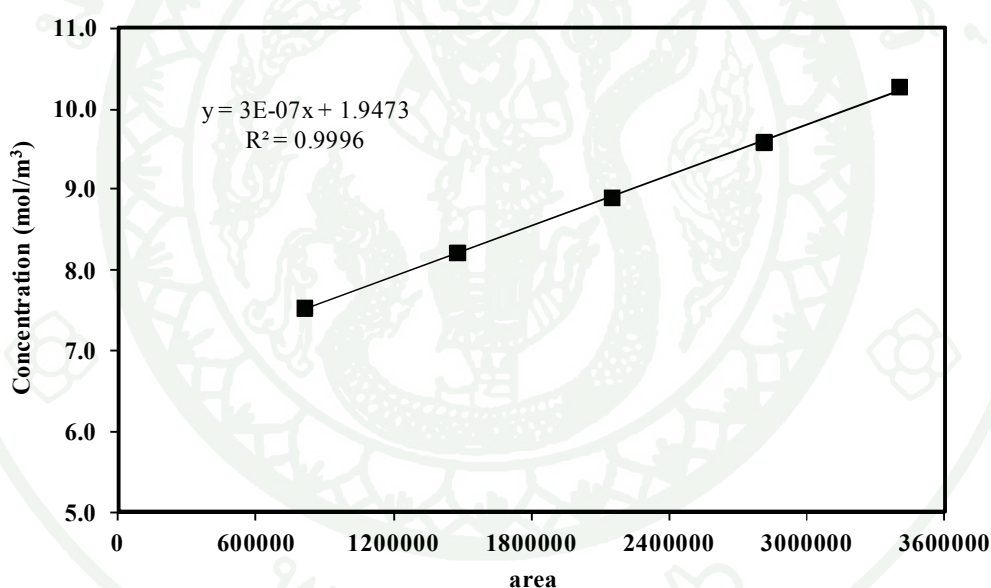
4.2 สารละลายมาตรฐาน Fe(III)-ED3A ที่ความเข้มข้น 0.025 – 0.125 mg/mL (0.09 - 0.43 mol/m³) ปริมาตร 100 mL: ปิ่เปิดสารละลายมาตรฐานเหล็ก 1000 ppm มา 0.125 – 0.60 mL volumetric flask ขนาด 50 mL ปรับปริมาตรให้ถึงขีดที่กำหนดด้วยน้ำดีไอ และชั่ง C₈H₁₄N₂O₆ จำนวน 0.0005 – 0.0027 g ละลายด้วยน้ำดีไอจากนั้นใส่ลงใน volumetric flask ขนาด 50 mL ปรับปริมาตรให้ถึงขีดที่กำหนดแล้วผสมสารละลายให้เข้ากันทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง

4.3 สารละลายมาตรฐาน Fe(III)-NTA ที่ความเข้มข้น 0.02 – 0.13 mg/mL (0.10 -0.55 mol/m³) ปริมาตร 100 mL: ปิ่เปิดสารละลายมาตรฐานเหล็ก 1000 ppm มา 0.15 – 0.75 mL volumetric flask ขนาด 50 mL ปรับปริมาตรให้ถึงขีดที่กำหนดด้วยน้ำดีไอ และชั่ง C₆H₉NO₆ จำนวน

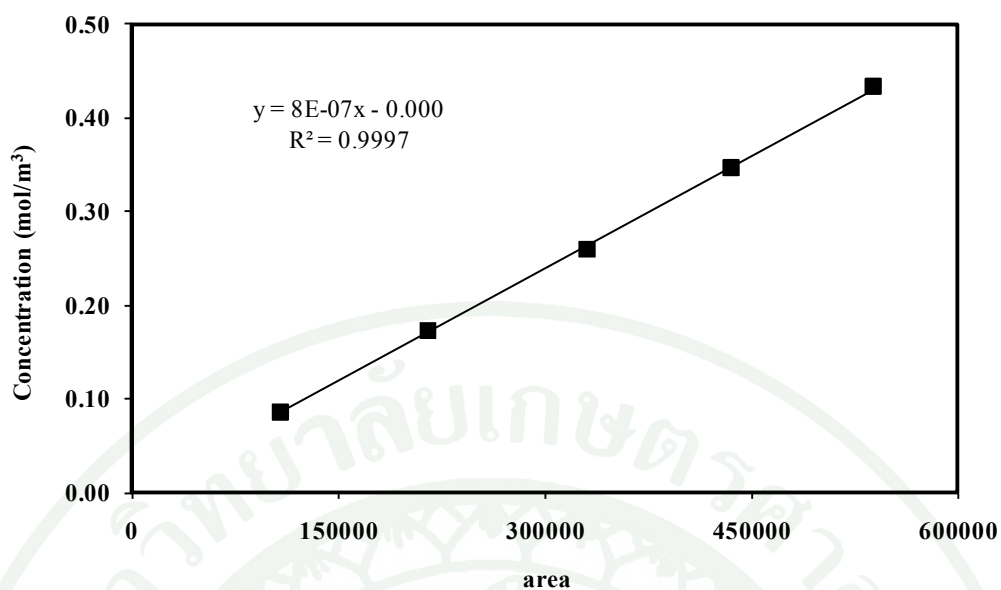
0.0006 – 0.0034 g ละลายด้วยน้ำดีไอจากนั้นใส่ลงใน volumetric flask ขนาด 50 mL ปรับปริมาตรให้ถึงขีดที่กำหนด แล้วผสมสารละลายให้เข้ากันทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง

4.4 สารละลายมาตรฐาน Fe(III)-IDA ที่ความเข้มข้น 0.02 – 0.10 mg/mL (0.11 -0.56 mol/m³) ปริมาตร 100 mL: ปิเปิดสารละลายมาตรฐานเหล็ก 1000 ppm มา 0.15 – 0.80 mL volumetric flask ขนาด 50 mL ปรับปริมาตรให้ถึงขีดที่กำหนดด้วยน้ำดีไอ และซั่ง C₄H₇NO₄ จำนวน 0.0005 – 0.0026 g ละลายด้วยน้ำดีไอจากนั้นใส่ลงใน volumetric flask ขนาด 50 mL ปรับปริมาตรให้ถึงขีดที่กำหนด แล้วผสมสารละลายให้เข้ากันทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง

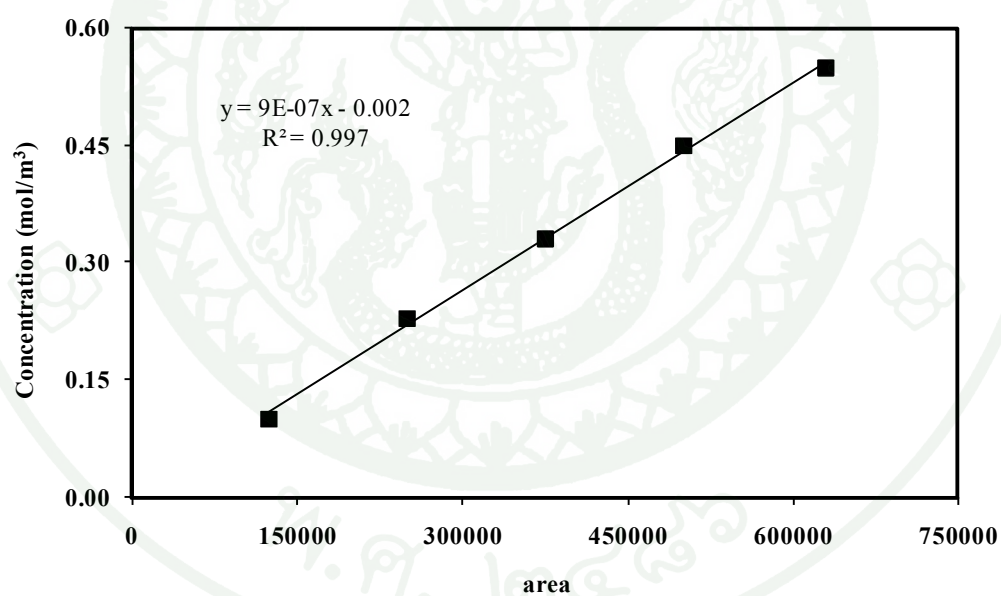
4.5 นำสารละลายมาตรฐานไปวัดค่า absorbance โดยใช้เครื่อง HPLC เพื่อสร้าง calibration curve แสดงดังภาพผนวกที่ ก5 – ก8



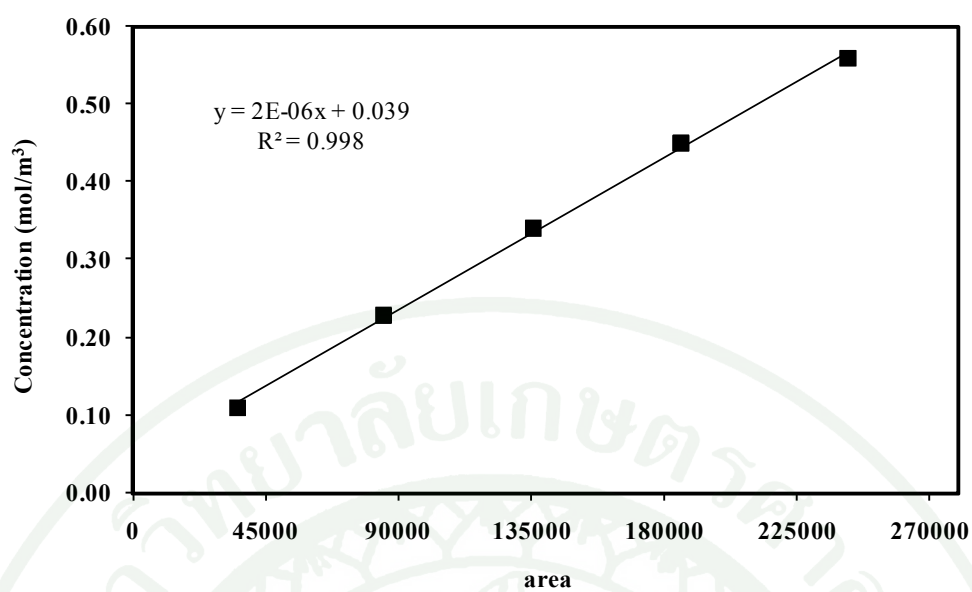
ภาพผนวกที่ ก5 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA



ภาพผนวกที่ ก6 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-ED3A



ภาพผนวกที่ ก7 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-NTA



ภาพผนวกที่ ๓8 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-IDA



1. การคำนวณของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

$$-r_{H_2S,obs} = \frac{F_{H_2S}(Y_{H_2S,in} - Y_{H_2S,out})}{V_r}$$

โดยที่ F_{H_2S} คือ อัตราการไหลโดยโมลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ (mol/s)

$$Y_{H_2S} \text{ คือ อัตราส่วนของไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งมีค่าเท่ากับ } \frac{P_{H_2S,in}}{P_{H_2S,total}}$$

และจากกฎก๊าซสมบูรณ์ (Ideal gas law)

$$P_{H_2S,total}\dot{V}_G = nRT$$

$$n = F_{H_2S} = \frac{P_{H_2S,total}\dot{V}_G}{RT}$$

เมื่อแทนค่า F_{H_2S} และ Y_{H_2S} สามารถจัดรูปสมการได้ใหม่

$$-r_{H_2S,obs} = \left(\frac{\dot{V}_G}{RT}\right) \frac{(P_{H_2S,in} - P_{H_2S,out})}{V_r}$$

2. การหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในเฟสของเหลว

ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้าที่ 3000 ppm หรือ 0.3% โดยโมล

$$P_{H_2S,in} = (1atm + \rho gh) \times 0.003$$

ทั้งนี้ 10.33 mH₂O คิดเป็น 1 atm ดังนั้นที่ 0.04 mH₂O จึงคิดเป็น 0.004 atm

$$P_{H_2S,in} = (1atm + 0.004atm) \times 0.003$$

$$P_{H_2S,in} = 0.003012atm$$

จากกฎของเฮนรี (Henry's law)

$$C_{H_2S} = \frac{P_{H_2S}}{H_{H_2S}}$$

$$C_{H_2S} = \frac{0.003012 * 101.325 \text{ kPa}}{1.95 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}}$$

$$C_{H_2S} = 0.1565 \text{ mol} / \text{m}^3$$

ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาออกที่ 900 ppm หรือ 0.09% โดยโมล

$$P_{H_2S, out} = (1 \text{ atm}) \times 0.0009$$

$$P_{H_2S, out} = 0.0009 \text{ atm}$$

จากกฎของเฮนรี (Henry's law)

$$C_{H_2S} = \frac{P_{H_2S}}{H_{H_2S}}$$

$$C_{H_2S} = \frac{0.0009 * 101.325 \text{ kPa}}{1.95 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}}$$

$$C_{H_2S} = 0.0468 \text{ mol} / \text{m}^3$$

3. การคำนวณพื้นที่ได้กราฟของการหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสของเหลว

$$\text{พื้นที่ได้กราฟที่สร้างจากความสัมพันธ์ระหว่าง } P_{H_2S} \text{ กับ } \frac{l}{P_{H_2S} + \frac{l}{v_1} \left(\frac{D_{Fe^{3+}}}{D_{H_2S}} \right) C_{Fe^{3+}} H_{H_2S}}$$

สำหรับระบบการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ค่าพื้นที่ได้กราฟมีค่าเท่ากับ $\frac{k_{H_2S,L} a_{rs} V_r RT}{\dot{V}_G H_{H_2S}}$ ซึ่งหา

ได้จากสมการ (91) ที่ว่า $k_{H_2S,L} = \frac{\dot{V}_G H_{H_2S}}{a_{rs} V_r RT} \int_{P_{H_2S,in} \cdot C_{Fe^{3+},in}}^{P_{H_2S,out} \cdot C_{Fe^{3+},out}} \left(\frac{1}{P_{H_2S} + \frac{1}{v_l} \left(\frac{D_{Fe^{3+}}}{D_{H_2S}} \right) C_{Fe^{3+}} H_{H_2S}} \right) dP_{H_2S}$

จำเป็นต้องอาศัยข้อมูลก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เข้าออกในระบบ และค่าความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA จากการทดลอง ดังนั้นเพื่อให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟที่หาได้นั้นมีความถูกต้องและแม่นยำที่สุดจึงจำเป็นต้องแบ่งย่อยค่าแกนแนวดิ่งและแนวนอน โดยอาศัยการคูณมวลระหว่างเฟสก๊าซและของเหลวช่วยในการคำนวณ

$$\left(\frac{\dot{V}_G}{RT} \right) d(P_{H_2S,in} - P_{H_2S,out}) = \frac{F_{Fe^{3+}}}{v_l} dX_{Fe^{3+}}$$

โดยที่ $F_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+},in} \dot{V}_L$ และ $X_{Fe^{3+}} = 1 - \frac{C_{Fe^{3+},out}}{C_{Fe^{3+},in}}$ ทำให้ค่าอัตราการไหลของสารละลาย

เชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ($\dot{V}_L$) สามารถหาได้ทั้งนี้ค่า $\dot{V}_L$ ที่หาได้นี้มีค่าคงที่ตลอดการทดลอง

$$\left(\frac{\dot{V}_G}{RT} \right) d(P_{H_2S,in} - P_{H_2S,out}) = \frac{\dot{V}_L}{v_l} d(C_{Fe^{3+},in} - C_{Fe^{3+},out})$$

$$\dot{V}_L = \left(\frac{b \dot{V}_G}{RT} \right) \frac{(P_{H_2S,in} - P_{H_2S,out})}{(C_{Fe^{3+},in} - C_{Fe^{3+},out})}$$

ตัวอย่างการคำนวณโดยกำหนดให้ค่าตัวแปรพารามิเตอร์ต่างๆมีค่าดังนี้

พารามิเตอร์	$\dot{V}_G$ (m ³ /s)	$P_{H_2S,in}$ (kPa)	$P_{H_2S,out}$ (kPa)	$C_{Fe^{3+},in}$ (mol/m ³)	$C_{Fe^{3+},out}$ (mol/m ³)	v_l
ค่าตัวแปร	0.000275	0.107	0.047	9.95	6.19	2

จะได้ $a_1 = -1$, $b_1 = 1$, $c_1 = 1$ ดังนั้นกลุ่ม π_1 มีค่าเป็น

$$\dot{V}_L = \left(\frac{2 * 2.75 * 10^{-4}}{8.314 * 10^{-3} * 300} \right) \frac{(0.107 - 0.047)}{(9.95 - 6.19)}$$

$$\dot{V}_L = 3.51 \times 10^{-6}$$

จากนั้นสุ่มเลือกค่าความดันย่อยก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ หรือค่าของแกนนอนที่ 0.104 กิโลพาสคาล ซึ่งค่าความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ที่สมดุลกันสามารถคำนวณได้จาก

$$C_{Fe^{3+},out} = C_{Fe^{3+},in} - \frac{(P_{H_2S,in} - P_{H_2S,out})}{\left(\frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_G}\right)\left(\frac{RT}{b}\right)}$$

$$C_{Fe^{3+},out} = 9.95 - \frac{(0.107 - 0.104)}{\left(\frac{3.51 \times 10^{-6}}{2.75 \times 10^{-4}}\right)\left(\frac{8.314 \times 10^{-3} \times 300}{2}\right)}$$

$$C_{Fe^{3+},out} = 9.75$$

จากนั้นนำค่าความดันย่อยไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เลือกและค่าความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ที่คำนวณได้แทนค่าใน $\frac{I}{P_{H_2S} + \frac{I}{v_1} \left(\frac{D_{Fe^{3+}}}{D_{H_2S}}\right) C_{Fe^{3+}} H_{H_2S}}$ จะทำให้ทราบค่าแกนนอนใน แต่ละจุดที่กำหนดค่าแกนนอนได้ ทำเช่นกันกับข้างต้นนี้เป็นจำนวน 50 จุด แล้วนำค่าทั้งหมดไปสร้างกราฟความสัมพันธ์

4. การคำนวณเพื่อหาค่าความต้านทานในเฟสก๊าซ

จากสมการ (64) ที่ว่า $r_{H_2S,obs} = k_{H_2S,G} a [P_{H_2S,G} - P_{H_2S,i}]$ โดยค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในเฟสก๊าซที่ได้จากการตรวจเอกสารมีค่า $3.65 \times 10^{-3} \frac{mol}{m^2 \cdot Pa \cdot s}$ และ ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับของเหลวมีค่า $10.56 m^2/m^3$ ซึ่งค่าของ $\frac{P_{H_2S,G} - P_{H_2S,i}}{P_{H_2S,G}}$ ที่คำนวณได้แสดงดังตาราง

ผนวกที่ ข1 มีค่าน้อยกว่า 5 เปอร์เซนต์ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันได้ว่าไม่มีการถ่ายโอนมวลของฟิล์มก๊าซ

ตารางผนวกที่ ข1 การคำนวณตรวจสอบความต้านทานในฟิล์มก๊าซ

$r_{H_2S,ob}$ (mol/m ³ ·s)	$[P_{H_2S,G} - P_{H_2S,i}]$ (atm)	% $\frac{P_{H_2S,G} - P_{H_2S,i}}{P_{H_2S,G}}$
0.00046	0.000043	4.28
0.00106	0.000100	4.34
0.00142	0.000134	4.30
0.00193	0.000183	4.26
0.00229	0.000217	4.33

5. การวิเคราะห์เชิงมิติด้วยทฤษฎีพายของบักกิงแฮม

ในการวิเคราะห์ด้วยทฤษฎีพายของบักกิงแฮมนั้นอาศัยข้อมูลของการทดลองมาจัดกลุ่มให้อยู่ในเทอมที่เรียกว่า เทอร์มของไพล์ (π) ซึ่งจำนวนของเทอมของไพล์ (π) จะมีค่าเท่ากับจำนวนของตัวแปร n ลบด้วยจำนวนมิติพื้นฐาน m ตัว

1. ในที่นี้มีตัวแปรจากการทดลองจำนวน 11 ตัว :

$$\mu_G, \mu_L, \rho_G, \rho_L, D_{rs}, D_{dn}, U_{G,rs}, U_{G,dn}, k_L, g, D_L$$

2. มีมิติพื้นฐานจำนวน 3 ตัว : MLT

3. มิติของตัวแปรทั้งหมด แสดงในรูปเมทริกซ์

	μ_G	μ_L	ρ_G	ρ_L	D_{rs}	D_{dn}	$U_{G,rs}$	$U_{G,dn}$	k_L	g	D_L
M	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
L	-1	-1	-3	-3	1	1	1	1	1	1	2
T	-1	-1	0	0	0	0	-1	-1	-1	-2	-1

4. จะมีเทอมไฟล์เป็น $11-3=8$ ตัว : $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_8$
ซึ่งสามารถนำตัวแปรเหล่านี้เขียนในรูปฟังก์ชันเป็น

$$f(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_8) = 0$$

4. หาค่าพารามิเตอร์ของกลุ่ม π โดยทำการเลือกมิติพื้นฐาน 3 ตัวแปรที่มีค่าแตกต่าง ในที่นี้เลือก μ_G, ρ_G, D_{rs} เป็นตัวแปรที่ประกอบด้วยมิติพื้นฐาน M, L และ T ดังนั้นจะได้กลุ่ม π เป็น

$$\pi_1 = \mu_G^{a_1} \rho_G^{b_1} D_{rs}^{c_1} k_L$$

หาค่า a_1, b_1 และ c_1 จาก

$$M^0 L^0 T^0 = (ML^{-1}T^{-1})^{a_1} (ML^{-3})^{b_1} (L)^{c_1} (LT^{-1}) = M^{a_1+b_1} L^{-a_1-3b_1+c_1} T^{-a_1-1}$$

$$M \quad a_1+b_1 \quad = 0$$

$$L \quad -a_1-3b_1+c_1 \quad = 0$$

$$T \quad -a_1-1 \quad = 0$$

จะได้ $a_1 = -1, b_1 = 1, c_1 = 1$

$$\pi_1 = \mu_G^{-1} \rho_G^1 D_{rs}^1 k_L = \frac{\rho_G D_{rs} k_L}{\mu_G}$$

5. จัดค่า $\pi_2 - \pi_8$ ด้วยวิธีเช่นเดียวกันกับข้างต้น จะได้

$$\pi_2 = \mu_G^{a_2} \rho_G^{b_2} D_{rs}^{c_2} D_L = \mu_G^{-1} \rho_G^1 D_{rs}^0 D_L = \frac{\rho_G D_L}{\mu_G}$$

$$\pi_3 = \mu_G^{a_3} \rho_G^{b_3} D_{rs}^{c_3} U_{G,rs} = \mu_G^{-1} \rho_G^1 D_{rs}^1 U_{G,rs} = \frac{\rho_G D_{rs} U_{G,rs}}{\mu_G}$$

$$\pi_4 = \mu_G^{a_4} \rho_G^{b_4} D_{rs}^{c_4} g = \mu_G^{-2} \rho_G^2 D_{rs}^3 g = \frac{\rho_G^2 D_{rs}^3 g}{\mu_G^2}$$

$$\pi_5 = \mu_G^{a_5} \rho_G^{b_5} D_{rs}^{c_5} U_{G,dn} = \mu_G^{-1} \rho_G^1 D_{rs}^1 U_{G,dn} = \frac{\rho_G D_{rs} U_{G,dn}}{\mu_G}$$

$$\pi_6 = \mu_G^{a_6} \rho_G^{b_6} D_{rs}^{c_6} \mu_L = \mu_G^{-1} \rho_G^0 D_{rs}^0 \mu_L = \frac{\mu_L}{\mu_G}$$

$$\pi_7 = \mu_G^{a_7} \rho_G^{b_7} D_{rs}^{c_7} \rho_L = \mu_G^0 \rho_G^{-1} D_{rs}^0 \rho_L = \frac{\rho_L}{\rho_G}$$

$$\pi_8 = \mu_G^{a_8} \rho_G^{b_8} D_{rs}^{c_8} D_{dn} = \mu_G^0 \rho_G^0 D_{rs}^{-1} D_{dn} = \frac{D_{dn}}{D_{rs}}$$

6. จัดกลุ่ม π ให้อยู่ในรูปของตัวเลขไร้มิติที่เป็นที่รู้จัก เช่น

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\rho_G D_{rs} k_L}{\mu_G} \times \frac{\mu_G}{\rho_G D_L} = \frac{k_L D_{rs}}{D_L} = \text{Sherwood number}$$

$$\frac{1}{\pi_2} = \frac{\mu_G}{\rho_G D_L} = \text{Schmidt number}$$

$$\pi_3 = \frac{\rho_G D_{rs} U_{G,rs}}{\mu_G} = \text{Reynolds number}$$

$$\pi_4 = \frac{\rho_G^2 D_{rs}^3 g}{\mu_G^2} = \text{Galileo number}$$

$$\pi_5 = \frac{\rho_G D_{rs} U_{G,dn}}{\mu_G} = \text{Reynolds number} \pm$$

7. แทนค่าคงที่ของตัวแปรต่างๆแล้วจัดรูปใหม่

$$\text{Sh} = a \text{Re}_{rs}^b \text{Re}_{dn}^c$$

โดยที่ค่า a , b และ c หาได้จากการสร้างกราฟความสัมพันธ์ใน โปรแกรม matlab

6. การคำนวณค่ากำลังการกวนจำเพาะ $\left(\frac{P_w}{V}\right)$

กำหนดให้	P_w	=	กำลังการกวน (W)
	D	=	ขนาดใบกวน (m)
	ρ	=	ความหนาแน่นของของไหล ($kg \cdot m^{-3}$)
	N	=	จำนวนรอบต่อเวลา (s^{-1})
	μ	=	ความหนืดของของไหล ($Pa \cdot s$)
	N_{Re}	=	ตัวเลขเรย์โน $= \frac{\rho N D^2}{\mu}$

$$N_{Re} = \frac{\rho ND^2}{\mu} = \frac{1000 \left(\frac{500}{60} \right) (0.05)^2}{0.001} = 20833$$

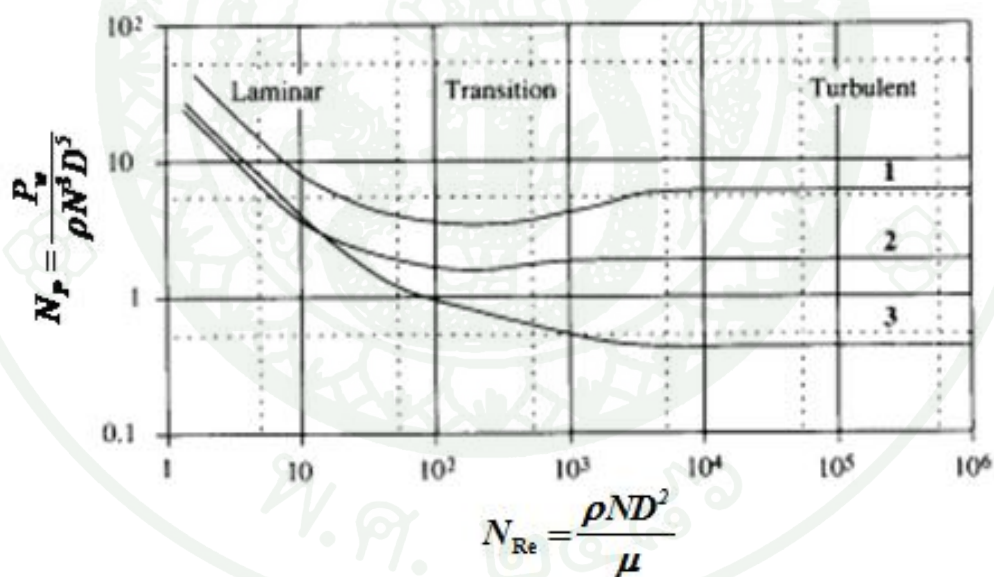
$$N_{Re} = 20833 \approx 2.0 \times 10^4$$

ทำให้ได้ค่า $N_p = 0.55$

$$P_w = N_p \rho N^3 D^5 = (0.55)(1000) \left(\frac{500}{60} \right)^3 (0.05)^5 = 0.099 \text{ W}$$

ปริมาตรของถังปฏิกรณ์ 2 ลิตร

$$\text{ดังนั้น } \frac{P_w}{V} = \frac{0.099}{0.002} = 49.73 \text{ W/m}^3$$



ภาพผนวกที่ ข1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเรย์โนกับค่ากำลัง

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ นางสาวพริษา อิศริวรรณ
 เกิดวันที่ 21 มิถุนายน พ.ศ. 2531
 สถานที่เกิด อำเภอเมือง จังหวัดลำปาง
 ประวัติการศึกษา วศ.บ. (วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
 คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
 ทุนการศึกษาที่ได้รับ ทุนอุดหนุน โครงการวิจัยของบัณฑิตวิทยาลัย
 มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์