บทคัดย่อ

233244

การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S)ในแก๊สชีวภาพ ในแก๊สธรรมชาติ หรือในอากาศจากโรงงานอุตสาหกรรม เป็นประเด็นเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมที่ได้รับความสนใจอย่างมาก เพราะการปนเปื้อนของ H_2S ในแก๊สหรือในอากาศนอกจากจะก่อให้เกิดปัญหาต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์ พืช และสัตว์แล้ว H_2S ยังก่อให้เกิดการกัดกร่อนอย่างรุนแรงต่ออุปกรณ์และเครื่องจักรที่สัมผัสกับ H_2S อีกด้วย แหล่งกำเนิดของ H_2S ที่พบเช่น แก๊สที่เกิดจากกระบวนการบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้อากาศ แก๊สที่ปล่อยออกสู่อากาศจากโรงงานอุตสาหกรรม ที่มีสารซัลเฟอร์ในกระบวนการ เช่น อุตสาหกรรมปิโตรเคมี และอุตสากรรมโรงแยกแก๊สธรรมชาติ เป็นต้น กระบวนการออกซิเดชันทางเคมีเป็นทางเลือกหนึ่งที่ดำเนินการได้ง่ายและมีต้นทุนในการดำเนินการไม่สูง โปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) เป็นสารออกซิแดนท์ที่มีราคาถูกและมีรายงานถึงการนำ $KMnO_4$ ไปใช้ในการกำจัด H_2S แต่ข้อมูลจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชัน H_2S ด้วย $KMnO_4$ ยังไม่เคยมีรายงานไว้ ขอบเขตของงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ตอน คือ ตอนที่ 1 เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชัน H_2S ด้วย $KMnO_4$ แบบแบทช์ โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาประกอบด้วย pH ความเข้มข้นของ H_2S ความเข้มข้นของ $KMnO_4$ และอุณหภูมิ ในแต่ละชุดการทดลองทำการวัดความเข้มข้นของ H_2S ที่เวลาต่าง ๆ แล้ววิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาด้วยวิธีอัตราเริ่มต้น ผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H_2S ด้วย $KMnO_4$ มีค่าอันดับปฏิกิริยารวมเท่ากับ 2.02 โดยมีค่าอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ H_2S และ $KMnO_4$ เท่ากับ 1.01 และ 0.92 ตามลำดับ สมการกฎอัตราซึ่งรวมผลของความเข้มข้น ผลของอุณหภูมิ และ ผลของ pH ที่มีต่อปฏิกิริยา แสดงดังสมการ

$$-r_{H_2S,0} = \left(3.68 \times 10^{6} \exp\left(\frac{-43,237}{RT}\right)\right) * \left[6.40 \times 10^{-4} * \left(\left(\exp\left(pH\right)^{0.83}\right)\right] + 0.62\right) C_{H_2S}^{1.1} C_{KMnO}^{0.92}$$

ข้อมูลจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H_2S ด้วย $KMnO_4$ ได้ตรวจสอบกับผลการทดลองเพื่อเป็นการยืนยันว่าจะสามารถนำใช้ประโยชน์ในการออกแบบระบบการกำจัด H_2S ที่เหมาะสมได้

ตอนที่ 2 ของการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกำจัด H_2S โดยการดูดซึมร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารละลาย $KMnO_4$ ในคอลัมน์บรรจุ ตัวแปรที่ศึกษาประกอบด้วย ความเข้มข้นของ H_2S (x_1) ความเข้มข้นของ $KMnO_4$ (x_2) และอัตราการไหลของของเหลวต่ออากาศ (L/G ratio: x_3) ที่มีต่อประสิทธิภาพการกำจัด H_2S โดยใช้เทคนิค RSM ในการออกแบบการทดลองจากการศึกษาพบว่า ความเข้มข้นของ H_2S เป็นปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัด H_2S มากที่สุด รองลงมา คือ

ความเข้มข้นของ $KMnO_4$ และ L/G ratio ตามลำดับ และสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการกำจัด H_2S กับตัวแปรที่ศึกษาด้วยสมการแบบจำลอง ดังสมการ

$$Y = 73.36 - 0.013x_1 + 0.019x_2 + 1.858x_3 + 4.426 \times 10^{-6} x_1x_2 + 0.00091x_1x_3 - 0.0016x_2x_3$$

แบบจำลองที่ได้สามารถใช้ทำนายประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ที่สภาวะต่างๆได้เทคนิค RSM ถูกนำมาใช้เพื่อหาช่วงของสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัด H_2S ด้วยสารละลาย $KMnO_4$ ในคอลัมน์บรรจุ ซึ่งเมื่อนำสภาวะดังกล่าวไปประยุกต์ใช้ในการกำจัด H_2S ออกจากแก๊สชีวภาพจริง พบว่าการใช้คอลัมน์บรรจุร่วมกับสารละลาย $KMnO_4$ เป็นกระบวนการที่มีความเป็นไปได้สูงที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานจริงได้

ตอนที่ 3 เป็นการศึกษาการนำสารละลาย $KMnO_4$ ไปใช้งานจริงในการทำความสะอาดแก๊สชีวภาพที่ผลิตจากฟาร์มสุกร จากการศึกษาพบว่าแนวทางในการนำสารละลาย $KMnO_4$มาใช้ในการกำจัดH_2S จากแก๊สชีวภาพที่ผลิตจากมูลสุกรที่เหมาะสมคือการใช้สารละลาย $KMnO_4$เข้มข้น 7% อิมเพรกเนทลงบนคอลัมน์บรรจุของถ่านกัมมันต์ที่ทำจากกะลามะพร้าวโดยผลการศึกษาพบว่าการใช้คอลัมน์บรรจุที่มีลักษณะดังกล่าวสูง 1 เมตร จะให้ประสิทธิภาพในการกำจัดH_2S จากแก๊สชีวภาพเริ่มต้นเท่ากับ 100% สามารถใช้งานเพื่อทำความสะอาดแก๊สชีวภาพสำหรับใช้ในการประกอบอาหารในครัวเรือนได้นานถึง 1 เดือน และใช้งานในบริเวณฟาร์มเพื่อให้ความร้อนในการอบอุ่นลูกสุกรได้เป็นเวลากว่า 8 เดือน และโดยสารมารถนำเบดที่เป็นถ่านกัมมันต์กลับมาทำการการอิมเพรกเนทด้วยสารละลาย $KMnO_4$เข้มข้น 7% ซ้ำได้มากกว่า 5 ครั้ง จึงเป็นกระบวนการที่มีความเป็นไปได้ในทางเศรษฐศาสตร์ ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการเพื่อทำความสะอาดแก๊สชีวภาพเมื่อใช้คอลัมน์สูง 1 เมตรคือ 350-500 บาท/ปี/หน่วยกำจัด และ 35-40 บาท/ปี/หน่วยกำจัด สำหรับการทำความสะอาดแก๊สชีวภาพเพื่อใช้ในครัวเรือนและใช้ในการให้ความอบอุ่นแก่ลูกสุกรตามลำดับ

The removal of H_2S from biogas or industrial gases is a great concern in environmental technology because H_2S is extremely hazardous to human health and corrosion besides its strong unpleasant smell. H_2S is produced during the anaerobic treatment of wastewater and during effluent in some industries such as petrochemical and natural gas refineries. Chemical oxidation process is an alternative method that can be easily operated and considered as a cheap process. Potassium permanganate ($KMnO_4$) is considered as a cheap oxidant and has been applied for H_2S removal. Unfortunately, the kinetics data of H_2S oxidation by $KMnO_4$ are not available in the literature. This research focused on H_2S removal by chemical oxidation which can be divided into three parts. The first part deals with the reaction kinetics for the oxidation of H_2S by $KMnO_4$ in batch experiments. The direct permanganate oxidation of H_2S solution was investigated at various initial H_2S and $KMnO_4$ concentration, pH and temperature. The H_2S concentration time profile was measured for each run. Analysis of the kinetics data was performed by using an initial rate method. The results showed that the oxidation of H_2S by permanganate was of 2.02 order overall breaking down to 1.1 and 0.92 with respect H_2S and $KMnO_4$, respectively. Additionally, the reaction rate including the influence of reactant concentration, temperature and pH on reaction is proposed as given below.

$$-r_{H_2S,0} = \left(3.68 \times 10^{6} \exp\left(\frac{-43,237}{RT}\right)\right) * \left(\left[6.40 \times 10^{-4} * \left(\left(\exp\left(pH\right)^{0.83}\right)\right)\right] + 0.62\right) C_{H_2S}^{1.1} C_{KMnO_4}^{0.92}$$

Kinetics information on the oxidative reaction of permanganate with H_2S is warranted for the optimization of H_2S removal system design and the modeling of H_2S treatment process.

The second part of this research focused on H_2S removal from gas stream by an absorption and an oxidation reaction with potassium permanganate ($KMnO_4$) in packed column. The effects of the concentration H_2S (x_1) the concentration of $KMnO_4$ (x_2) and the liquid to gas ratio (L/G ratio) (x_3) on the H_2S removal efficiency have been investigated. The technique of RSM was applied to design the experimental condition. The results indicate that the effects of these parameters on H_2S removal efficiency ranking in decreasing priorities are H_2S concentration, $KMnO_4$ concentration, and the L/G ratio, respectively.

The empirical equation model that related the H_2S removal efficiency to the operating parameters was proposed as shown below.

$$Y = 73.36 - 0.013x_1 + 0.019x_2 + 1.858x_3 + 4.426\times10^{-6}x_1x_2 + 0.00091x_1x_3 - 0.0016x_2x_3$$

This model can be used to predict the H_2S removal efficiency at any interest L/G ratio and H_2S and $KMnO_4$ concentration. The ranges of the optimum conditions for H_2S removal were determined from the model using RSM technique. The application of the optimum condition for H_2S removal from an actual biogas confirms the potential of H_2S removal by using $KMnO_4$ and packed column.

The third part of this research investigated the actual application of $KMnO_4$ solution for biogas cleaning at pig farm. The study indicated that the suitable mean for H_2S removal from biogas by $KMnO_4$ solution is to impregnate 7% $KMnO_4$ solution into activated carbon made from coconut shell. The results showed that 1 m bed of activated carbon impregnated with 7% $KMnO_4$ solution can used to clean biogas that utilize for cooking purpose up to 1 month and can apply as heating source to warm the pig baby in the farm up to 8 month. Moreover, the spent activated carbon can be re-impregnate and used for more than 5 times. This makes the process economically possible. The operation costs of biogas cleaning using 1 m. packed column were 350-500 and 35-40 B/year/treating unit for cooking purpose and for warming the pig baby in the farm, respectively.