

การเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในปฏิกรณ์หมุนเวียนอัตโนมัติสำหรับการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ : อิทธิพลชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์

Degradation of Fe-EDTA Complex Solution in an Auto-circulation Reactor
for H₂S Removal: Effect of Buffer Solution Type

พริยา อัครวรรณ สุบัน สันตะกุล และเทอดไทย วัฒนธรรณ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน

Email : i_piriya@hotmail.com, fengsul@ku.ac.th, terdthai.v@ku.ac.th

บทคัดย่อ

การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ในปฏิกรณ์หมุนเวียนอัตโนมัติ ประกอบด้วยปฏิกิริยากำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในไรเซอร์ และปฏิกิริยาฟื้นฟูสภาพสารเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ด้วยก๊าซออกซิเจนในดาวนคัมเมอร์ การฟื้นฟูสภาพสารไม่สามารถทำได้สมบูรณ์ เนื่องจากเกิดการเสื่อมของสารเชิงซ้อน Fe-EDTA การเลือกชนิดของสารบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมช่วยลดการเสื่อมลงได้ งานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของชนิดสารละลายบัฟเฟอร์ ที่ส่งผลต่อการเสื่อมสภาพสารเชิงซ้อน Fe-EDTA โดยพบว่า Fe-EDTA เกิดการเสื่อมสภาพเป็น μ -oxo dimer [Fe(III)-EDTA-O-Fe(III)-EDTA]⁴⁻ และสารเชิงซ้อน Fe(III)-อื่นๆ ได้แก่ Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-IDA ทั้งในปฏิกิริยากำจัดและปฏิกิริยาฟื้นฟูสภาพ การใช้สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดโซเดียมซิเตรท สามารถลดการเสื่อมของ Fe-EDTA ได้ดีที่สุด เมื่อเทียบกับ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และเบสแก๊ซเดียมไฮดรอกไซด์

□ คำสำคัญ :

การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ สารเชิงซ้อน Fe-EDTA ปฏิกรณ์หมุนเวียนอัตโนมัติ การเสื่อมสภาพ

Abstract

H₂S removal via oxidation of Fe-EDTA complex solution is carried out in an auto-circulation reactor which consists of removal reaction in a riser and regeneration reaction of Fe(II)-EDTA with O₂ in a downcomer. The Fe(II)-EDTA solution cannot be completely regenerated due to degradation of Fe-EDTA solution. Buffer solution can reduce the degradation. The effect of types of buffer solution on the degradation of Fe-EDTA solution is investigated. 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 reactions. The degradation of Fe-EDTA solution in the system using sodium citrate as a buffer solution is the minimum when comparing to the uses of tris-(hydroxymethyl) aminomethane and sodium hydroxide.



Keywords :

H₂S removal, Fe-EDTA complex solution, auto-circulating reactor, degradation

1. บทนำ

การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซชีวภาพเป็นสิ่งจำเป็น เพราะก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์มีพิษ และมีฤทธิ์ในการกัดกร่อนสูง ก่อให้เกิดการกัดกร่อนต่ออุปกรณ์และเครื่องจักร การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยกระบวนการโลแคท (Lo-Cat process) เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA [1] ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ได้เป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ที่สามารถฟื้นฟูสภาพเป็น Fe(III)-EDTA แล้วนำกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้ตะกอนของกำมะถันที่ได้ไม่เป็นอันตราย และสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

อุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการโลแคท คือ หอปฏิกรณ์หมุนเวียนอัตโนมัติ (Auto - circulation) ประกอบด้วย 3 ส่วน [2] คือ โรเซอร์ (Riser) ซึ่งเป็นส่วนที่ป้อนก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ต้องการกำจัดเข้าทางด้านล่างของเครื่อง เพื่อทำปฏิกิริยากับสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA โดยที่สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ส่วนก๊าซที่ถูกบำบัดแล้วจะถูกแยกออกที่ส่วนแยกก๊าซกับของเหลว (Gas-liquid separator) ส่วนสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA จะไหลออกไปเข้าด้านบนของส่วนดาวน์คัมเมอร์ (Down-comer) เพื่อฟื้นฟูสภาพ โดยทำปฏิกิริยากับอากาศ ทำให้ได้สารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA และสารละลายนี้ จะวนซ้ำจากดาวน์คัมเมอร์เข้าทางส่วนล่างโรเซอร์

เพื่อทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ใหม่อีกครั้ง ทำให้เกิดการหมุนเวียนของเหลวในถังปฏิกรณ์ระหว่างโรเซอร์และดาวน์คัมเมอร์ โดยอาศัยความหนาแน่นแตกต่างกันในของเหลว ซึ่งเกิดจากการป้อนอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในโรเซอร์ให้สูงกว่าอัตราการไหลของอากาศในดาวน์คัมเมอร์ ทำให้ปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถทำปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และฟื้นฟูสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ได้พร้อมกัน โดยปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นแสดงในสมการที่ (1) และ (2) [3]

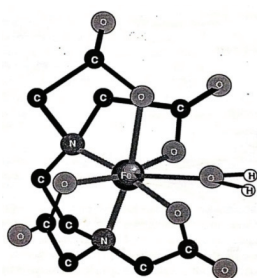


ในการศึกษาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยการใช้ปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติที่ออกแบบขึ้น [3] พบว่าไม่สามารถฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ได้อย่างสมบูรณ์ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกำจัดลดลง เนื่องจากการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA [4] สารประกอบเชิงซ้อนหรือสารประกอบโคออร์ดิเนชันเป็นสารที่ประกอบด้วยอะตอมนิวเคลียสซึ่งเป็นอะตอมที่อยู่ตรงกลาง มักเป็นพวกโลหะทรานซิชัน เช่น Fe, Mn, Cr และมีกลุ่มของไอออนหรือโมเลกุลต่างๆ ห้อมล้อมอยู่ ที่เรียกว่า ลิแกนด์ (ligand) ซึ่งการสร้างพันธะระหว่างลิแกนด์กับโลหะที่เป็นอะตอมกลางเป็นแบบโคออร์ดิเนต โคเวเลนต์ โดยมีการแลกเปลี่ยนระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะกับอิเล็กตรอน



บริเวณหมู่ไดรอกซิล และไนโตรเจนของลิแกนด์ กลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนขึ้น ทั้งนี้ลิแกนด์ที่ใช้ หลายอะตอมในการสร้างพันธะกับโลหะจะถูกเรียกว่า chelating agent สารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เกิดจากพันธะโคออดิเนตโควาเลนต์ระหว่าง EDTA

กับโลหะแกนกลางแบบ hepta coordinate ligand ดังแสดงในภาพที่ 1 ซึ่งมีโมเลกุลของน้ำประกอบ อยู่ด้วย สามารถเขียนสูตรได้เป็น $[\text{Fe(III)-EDTA(H}_2\text{O)}]^-$ หากสารประกอบชนิดนี้เกิดปฏิกิริยา สามารถเกิดได้จากการแทนที่โมเลกุล H_2O ด้วย OH^- , H_2S , HS^-



ภาพที่ 1 สารเชิงซ้อน $[\text{Fe(III)EDTA(H}_2\text{O)}]^-$ [5]

1.1 กลไกการเกิดซัลเฟอร์

การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA กับ H_2S [5] แสดงดังสมการที่ (3)–(6) โดยเริ่มจากเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ของ aquated iron chelate $[\text{Fe(III)-EDTA(H}_2\text{O)}]^-$ กับ $\text{H}_2\text{S (aq)}$ เกิดเป็น chelated Fe-SH $[\text{Fe(III)-EDTA(SH)}]^{2-}$ จากนั้นเกิดปฏิกิริยาระหว่าง $[\text{Fe(III)-EDTA(SH)}]^{2-}$ กับ $[\text{Fe(III)-EDTA(H}_2\text{O)}]^-$ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้

เกิดเป็น sulfur-bridged iron chelate dimer $[\text{Fe(III)-EDTA-S-Fe(III)-EDTA}]^{4-}$ โดยไดเมอร์นี้จะเกิดปฏิกิริยา ทำกับตัวเอง จนเกิดเป็นอนุกรม n ของ AS_nA $[\text{Fe(III)-EDTA-S}_n\text{-Fe(III)-EDTA}]^{4-}$ ซึ่ง n มีค่าอยู่ระหว่าง 2-8 และสุดท้าย AS_nA จะสลายตัวได้เป็นกำมะถัน (S_8) และสารประกอบเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ซึ่งสามารถ นำกลับมาใช้ใหม่ได้ ด้วยการทำปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ กับออกซิเจนเป็น Fe(III)-EDTA



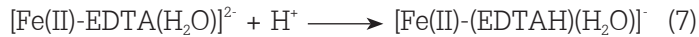


1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพิษสภาพ Fe(II)-EDTA

ในงานวิจัยที่ผ่านมา [6] ได้เสนอกลไกการพิษสภาพของสารประกอบเชิงซ้อน Fe-EDTA โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Fe(II)-EDTA กับออกซิเจนที่

มากเกินไป ซึ่งเกิดเป็นไดเมอร์ชนิด $[(\text{EDTAH})-(\text{III})\text{Fe}(\text{O}_2^2-)\text{Fe}(\text{III})-(\text{EDTAH})]^{4-}$ ที่จะสลายกลับไป

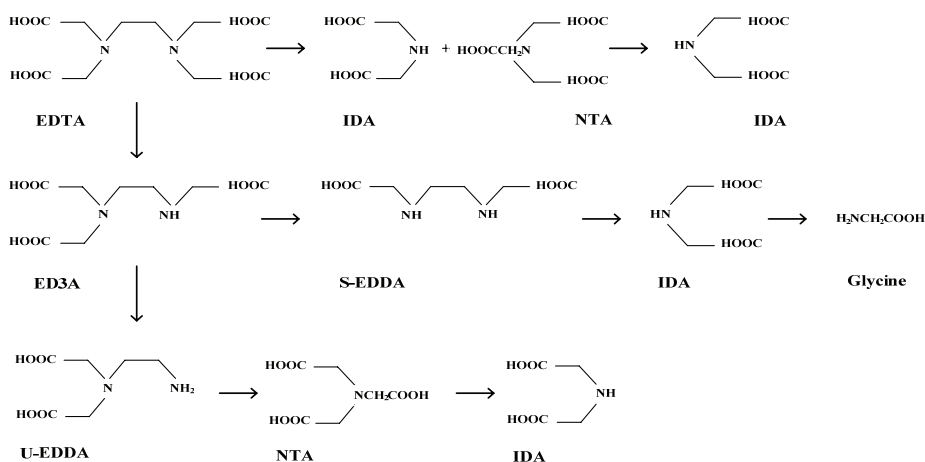
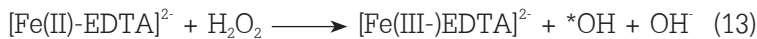
ได้เป็นสารเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{III})-(\text{EDTAH})(\text{H}_2\text{O})]^-$ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ดังสมการที่ (7)–(11)



1.3 อิทธิพลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเชิงซ้อน Fe-EDTA กับ H_2S จะทำให้เกิดโปรตอน (H^+) ขึ้น ซึ่งมีผลต่อสารเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในปฏิกิริยาการพิษ

สภาพสารละลาย ทำให้เกิดเป็น H_2O_2 [7] ซึ่งสามารถแตกตัวเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล ($^*\text{OH}$) และไฮดรอกไซด์ (OH^-) ซึ่งไฮดรอกซิลแรดิคัลเป็นสาเหตุทำให้เกิดการสลายตัวของสารเชิงซ้อน Fe-EDTA ดังสมการ (12)–(14)



ภาพที่ 2 การเสื่อมสลายของสาร Chelating agent (EDTA)



การสลายตัวของสารเชิงซ้อน EDTA (Degradation) เกิดจากการที่ไฮดรอกซิลแรดิคัลเข้าไปสร้างพันธะกับลิแกนด์ Chelating agent บริเวณกลุ่มของ CH_2 หรือกลุ่มของอะซิเตททำให้เกิดการสลายตัวของสารเชิงซ้อนขึ้น [7] จากภาพที่ 2 แสดงว่า Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) สามารถสลายตัวเป็น Nitrilo triacetic acid (NTA), Imino diacetic acid (IDA), Ethylenediamine triacetic acid (ED3A), S-Ethylenediamine diortho hydroxyphenyl acetic acid (S-EDDA), U-Ethylene diamine diortho hydroxyphenyl acetic acid (U-EDDA) และ Glycine

อย่างไรก็ตามการสลายตัวของสาร Chelating agent สามารถป้องกันได้ด้วยการเลือกใช้ชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution) ที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลแรดิคัล ซึ่งเป็นแรดิคัลอิสระ ป้องกันการเกิด hydroxylation และการสลายตัวของลิแกนด์ สารที่นิยมใช้ได้แก่ sodium thiosulphate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), ethyleneglycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), potassium thiocyanate (KSCN), และ sodium citrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) [8]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาอิทธิพลชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ซึ่งสารบัฟเฟอร์ที่นิยมใช้มี 2 ชนิด คือ สาร Tris-(hydroxymethyl) aminomethane ซึ่งพบว่ามีประสิทธิภาพการเป็นบัฟเฟอร์ที่ดี แต่มีราคาแพง และสารโซเดียมซิเตรท ซึ่งมีราคาถูกกว่า แต่ก็มีประสิทธิภาพการเป็นสารบัฟเฟอร์ที่ด้อยกว่าสาร Tris-(hydroxymethyl) aminomethane นอกจากนี้ยังศึกษาการเสื่อมสภาพของ Fe-EDTA ในสารละลายที่ไม่ใช้สารบัฟเฟอร์ แต่ใช้เบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากเป็นสารที่มีราคาถูกและหาได้ง่าย

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

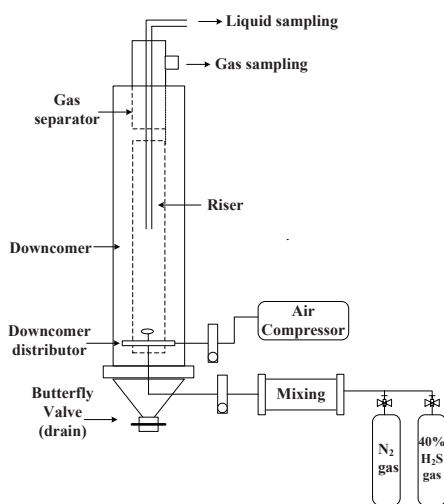
การทดลองนี้ศึกษาอิทธิพลของชนิดสารบัฟเฟอร์ต่อการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA แบ่งเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกเป็นการศึกษาในปฏิกรณ์แบบกึ่งจวด ระบบประกอบด้วยถังแก้วก้นกลมใบกวน และท่อเก็บตัวอย่างสองท่อ การทดลองใช้ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เริ่มต้น 9.85 โมล/เมตร³ ปริมาตร 1 ลิตร ปรับค่า pH ที่ 8.0 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ต่างชนิดกัน ได้แก่ สารโซเดียมซิเตรท สาร Tris-(hydroxymethyl) amino-methane และสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ และป้อนก๊าซผสมที่มีความเข้มข้นของ H_2S 0.1% โดยโมล กวนด้วยความเร็วรอบมอเตอร์ใบกวนที่ 500 rpm เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เก็บผลในระบบการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ จากนั้นปิดไฮโดรเจนซัลไฟด์ แล้วป้อนอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เก็บผลในระบบการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA

ส่วนที่สอง เป็นการศึกษาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ของระบบจริง ในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัดโนมิติที่เกิดปฏิกิริยาการกำจัดกับสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA พร้อมๆ กับปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ปฏิกรณ์นี้แสดงดังภาพที่ 3 ใช้ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เริ่มต้น 9.85 โมล/เมตร³ ปรับค่า pH ที่ 8.0 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ต่างชนิดกัน ได้แก่ สารโซเดียมซิเตรท และสาร Tris-(hydroxymethyl) aminomethane ป้อนก๊าซผสมที่มีความเข้มข้นของ H_2S 0.3% โดยโมล ด้วยอัตราการไหล 37 ลิตรต่อนาที เข้าทางด้านล่างโรเซอร์ พร้อมทั้งป้อนอากาศด้วยอัตราการไหล 7 ลิตรต่อนาทีเข้าในดาวน์คัมเมอร์ ทดลองเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อศึกษาการเสื่อมสภาพ



ของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ที่มีการนำสารละลายกลับมาใช้ใหม่อย่างต่อเนื่อง โดยแบ่งการทดลองเป็น 3 รอบ ใช้เวลารอบละ 4 ชั่วโมง เมื่อครบแต่ละรอบจะหยุดการป้อน H_2S เหลือแต่การป้อนอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ได้เต็มที่ พื้นที่สภาพเดิมทั้งหมด 2 รอบ

ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ วิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Gas chromatography (Shimadzu GC 14) ชนิดหัววัดแบบ FTD และ Packing column ชนิด Gaskuropack54 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III)-รวม ใช้เครื่อง Atomic Absorption (Varian Spectra AA 300/400) การวิเคราะห์ชนิดและความเข้มข้นสารประกอบเชิงซ้อน Fe(III) ในสารละลาย ใช้เครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) รุ่น SPECTRA SYSTEM และมีคอลัมน์ชนิด C-18 รุ่น Mightysil RP-18 GP 5 μm 250 x 4.6 mm



ภาพที่ 3 ปฏิกรณ์หมุนเวียนอัตโนมัติ

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

การเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA นั้นสามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่ม ซึ่งกลุ่มแรกคือการเกิดเป็น μ -oxo dimer เขียนสูตรได้ $[Fe(III)-EDTA-O-Fe(III)-EDTA]^{4-}$ ซึ่งสารชนิดนี้ยากต่อการสลายตัว และไม่ทำปฏิกิริยากับ H_2S กลุ่มที่สอง คือ การเกิดเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-อื่นๆ เช่น Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-IDA ซึ่งเป็นสารละลายเชิงซ้อนที่มีความเสถียรต่ำ สลายตัวได้ง่ายกว่า Fe(III)-EDTA มาก

3.1 ผลของสารละลายบัฟเฟอร์ ในปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งงวด

ปฏิกรณ์กวนแบบกึ่งงวดสะดวกในการแยกศึกษาปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA และการศึกษาที่ใช้ค่า pH เริ่มต้นที่ 8.0 ศึกษาเฉพาะระบบที่ใช้สารบัฟเฟอร์และเบสแก่ เพราะระบบที่ไม่ใช้สารบัฟเฟอร์และเบสแก่ จะมีค่า pH ที่ต่ำกว่า 8.0 ผลการทดลองพบว่าเกิดสาร μ -oxo dimer ทั้งในปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในขณะที่การเกิดเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-อื่นๆ พบแต่ในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเท่านั้น

3.1.1 การเกิด μ -oxo dimer

ในการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ พบว่าค่าความเข้มข้น Fe(III)-EDTA มีค่าน้อยกว่า Fe(III)-รวม แสดงว่าเกิดการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เป็น μ -oxo dimer แสดงในสมการที่ (15) และ (16) โดยสารละลายที่ใช้บัฟเฟอร์ชนิดโซเดียมซิเตรท Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และเบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดเป็น μ -oxo dimer และสารเสื่อมสภาพอื่นเป็นจำนวน 0.11, 0.12 และ 0.14 โมล/เมตร³ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1



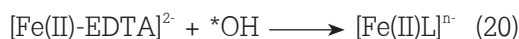
ในสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์โซเดียม-ซิเตรท Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และเบสแก๊ซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดการเสื่อมสภาพของสารเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เป็น μ -oxo dimer และสารเสื่อมสภาพอื่น จากทั้งปฏิกิริยาการกำจัด H_2S และปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA รวมเป็นจำนวน 0.29, 0.34 และ 0.74 โมล/เมตร³ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1 แสดงว่าสารละลายที่ใช้โซเดียมซิเตรทเกิดการเสื่อมสภาพของ Fe(III)-EDTA เป็น μ -oxo dimer และสารเสื่อมสภาพอื่นน้อยที่สุด โดยมีค่า 0.29 โมล/เมตร³ ในตารางที่ 1 ค่า Fe(III)-รวม Fe(III)-EDTA และ Fe(III)-คีเลทอื่นๆ ได้จากเครื่องมือวิเคราะห์ ส่วนค่า μ -oxo dimer และสารเสื่อมสภาพอื่นได้จากการคูณมวลผลต่างของ Fe(III) รวม ลบด้วย Fe(III)-EDTA และ Fe(III)-คีเลทอื่นๆ

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

สารละลายบัฟเฟอร์ต่างชนิดกันมีผล

ต่อความเป็นกรดต่างของสารละลายในปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ เมื่อฟื้นฟูสภาพสารละลายนี้ เกิดการสลายตัวของสาร Fe(III)-EDTA เป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-คีเลทอื่น รวมเป็นจำนวน 0.42, 0.40 และ 0.26 โมล/เมตร³

เมื่อใช้สารบัฟเฟอร์ชนิด Tris - (hydroxymethyl) aminomethane, โซเดียมซิเตรท และเบสแก๊ซเดียมไฮดรอกไซด์ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1 การสลายตัวของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA เกิดจากอิทธิพลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดในปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ [9] ดังสมการที่ (17) และ (18) โดยไฮดรอกซิลแรดิคัล (*OH) ที่เกิดขึ้นนี้จะไปเกาะกับโครงสร้างของ EDTA บริเวณ CH_2 ทำให้เกิดการแตกของพันธะระหว่าง C-N ในโครงสร้างของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA และ Fe(II)-EDTA ดังสมการ (19)-(21)



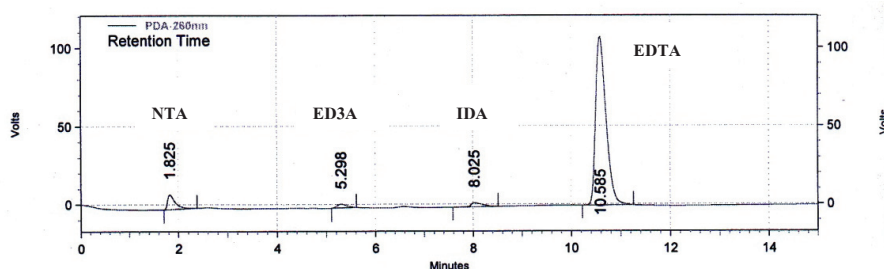


ตารางที่ 1 ความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III) ที่เกิดขึ้นทั้งหมด

สารละลายบัฟเฟอร์	ช่วงการเกิดปฏิกิริยา	หน่วย mol/m ³			
		Fe(III)-รวม (I)	Fe(III)-EDTA (II)	Fe(III)-คีเลทอื่นๆ (III)	μ-oxo dimer และ สารเชื่อมสภาพอื่น (I-II-III), (IV)
Tris-(hydroxymethyl) aminomethane	ก่อนกำจัดH ₂ S	9.85	9.85	-	-
	หลังกำจัดH ₂ S	2.56	2.44	-	0.12
	หลังฟื้นฟูสภาพ	9.73	9.09		0.22
	NTA			0.15	
	ED3A			0.13	
	IDA			0.14	
	รวม			0.42	0.34
					0.76
โซเดียมซิติเรท	ก่อนกำจัดH ₂ S	9.85	9.85	-	-
	หลังกำจัดH ₂ S	2.54	2.43	-	0.11
	หลังฟื้นฟูสภาพ	9.74	9.16		0.18
	NTA			0.15	
	ED3A			0.25	
	รวม			0.40	0.29
โซเดียมไฮดรอกไซด์	ก่อนกำจัดH ₂ S	9.85	9.85	-	-
	หลังกำจัดH ₂ S	2.59	2.45	-	0.14
	หลังฟื้นฟูสภาพ	9.71	8.85		0.60
	NTA			0.13	
	IDA			0.13	
	รวม			0.26	0.74
โซเดียมไฮดรอกไซด์	ก่อนกำจัดH ₂ S	9.85	9.85	-	-
	หลังกำจัดH ₂ S	2.59	2.45	-	0.14
	หลังฟื้นฟูสภาพ	9.71	8.85		0.60
	NTA			0.13	
	IDA			0.13	
	รวม			0.26	0.74

เมื่อใช้สารละลายบัฟเฟอร์ ชนิด Tris-(hydroxymethyl) aminomethane เกิดการสลายตัวของสารเชิงซ้อน 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 (ดูภาพที่ 4) เมื่อใช้สารละลายบัฟเฟอร์

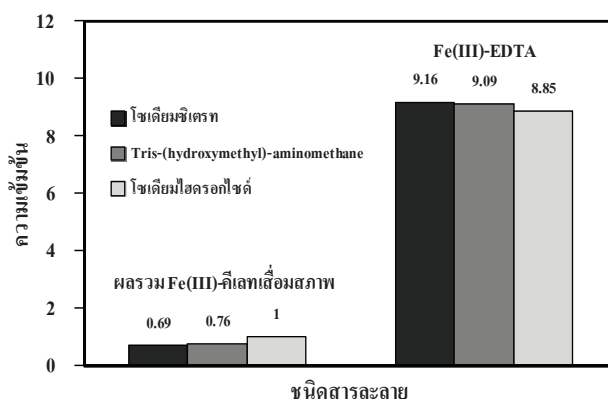
ชนิดโซเดียมซิติเรท เกิดการสลายของ Fe(III)-EDTA เป็น Fe(III)-NTA และ Fe(III)-ED3A โดยมีความเข้มข้น 0.15 และ 0.25 โมล/เมตร³ ตามลำดับ รวมเป็นจำนวน 0.40 โมล/เมตร³ เมื่อใช้เบสแก๊โซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดการสลายตัวของ Fe(III)-EDTA เป็น Fe(III)-NTA และ Fe(III)-IDA โดยมีความเข้มข้น 0.13 และ 0.13 โมล/เมตร³ รวมเป็นจำนวน 0.26 โมล/เมตร³



ภาพที่ 4 การวิเคราะห์ HPLC ของสารละลายที่ใช้ Tris-(hydroxymethyl)

เมื่อเปรียบเทียบชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA จากการทดลองนี้ โดยสรุปพบว่าปริมาณสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ที่เหลือในระบบจะมีมาก หากเกิดการเสื่อมสภาพ Fe-EDTA ที่น้อย ซึ่งสารละลาย ที่ใช้โซเดียมซิเตรทเป็นสารบัฟเฟอร์มีปริมาณการ สลายตัวเป็น μ -oxo dimer และสารเสื่อมสภาพอื่น รวมทั้ง Fe(III)-อื่นๆ น้อยสุด (Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-IDA รองลงมาคือ Tris – (hydro-xymethyl) aminomethane และสุดท้ายคือเบสแก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งผลรวมปริมาณ

Fe(III)-เสื่อมสภาพทั้งหมด และสารเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ที่เหลือในระบบของสารละลายที่ใช้บัฟเฟอร์ชนิด โซเดียมซิเตรท Tris-(hydroxymethyl) amino methane และเบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงในภาพที่ 5 ดังนั้น โซเดียมซิเตรทเป็นสารบัฟเฟอร์ที่ดีที่สุดใน การทดลองนี้ เพราะเกิดการเสื่อมของสารเชิงซ้อน Fe-EDTA น้อยที่สุด ทำให้มีปริมาณ Fe(III)-EDTA เหลือในระบบมากที่สุด ทั้งนี้สารโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารที่มีความสามารถ แคปรีค่า pH เท่านั้น ไม่สามารถรักษาความเป็นกรดต่างได้ จึงเกิดการเสื่อมสภาพของ Fe-EDTA มากสุด



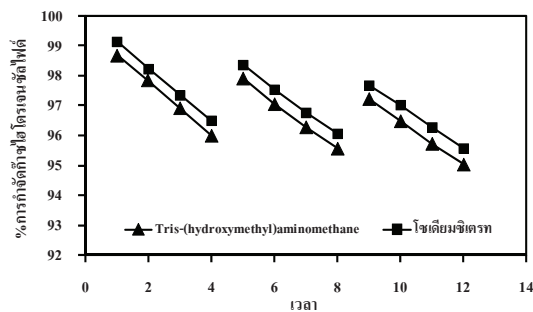
ภาพที่ 5 ผลรวม Fe(III)-ลิแกนด์เสื่อมสภาพ และ Fe(III)-EDTA ที่เหลือในระบบ



3.2 ผลการศึกษานิตของสารละลายบัฟเฟอร์ ในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัตโนมัติ

ในการทดลองนี้ศึกษาในระบบที่เกิดปฏิกิริยา
การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์พร้อมๆ กับปฏิกิริยาการ
ฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)EDTA เป็นเวลา
4 ชั่วโมง แล้วหยุดปฏิกิริยาการกำจัด เหลือเพียงแต่
ปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพสารละลาย เพื่อให้เกิดการ

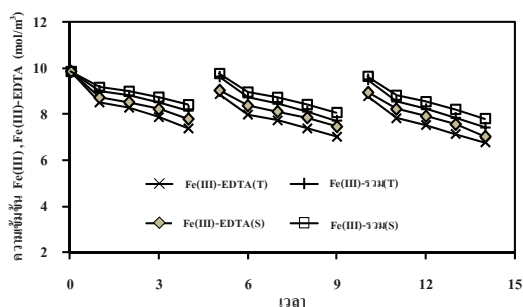
ฟื้นฟูสภาพสารเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA อย่างเต็มที่ เป็น
เวลา 1 ชั่วโมง ทำเช่นนี้ 3 รอบ ซึ่งจากการศึกษา
ชนิดสารละลายบัฟเฟอร์ในปฏิกรณ์แบบกึ่งว
พบว่า Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และ
โซเดียมซิเตรท สามารถลดการเสื่อมสภาพของ Fe-
EDTA ได้ดีกว่าเบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้น การ
ทดลองนี้ จึงเลือกใช้สารละลายบัฟเฟอร์ทั้งสองชนิดนี้



ภาพที่ 6 ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

ภาพที่ 6 แสดงผลในช่วงที่ปฏิกิริยาการ
กำจัด H_2S เกิดขึ้นพร้อมๆ กับปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพ
สารละลาย เป็นเวลาทุก 4 ชั่วโมง ประสิทธิภาพ การ
กำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์มีค่าลดลงกับเวลา เนื่องจา
การฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ไม่
สมบูรณ์ ซึ่งมีค่าลดลงจาก 99.14 เป็น 96.51% และลด
ลงจาก 98.68 เป็น 96.00% ในสารละลายที่ใช้ สาร
บัฟเฟอร์โซเดียมซิเตรท และ Tris-(hydroxymethyl)
aminomethane ตามลำดับ เมื่อเกิดการฟื้นฟูสภาพ
สารละลายด้วยก๊าซออกซิเจนเพียงอย่างเดียว
โดยหยุดการทำปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์

ทำให้มีสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA มากขึ้น
ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จึงมีค่า
เพิ่มขึ้น โดยเมื่อสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์โซเดียม-
ซิเตรท และ Tris- (hydroxymethyl) aminomethane
การกำจัดมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 98.36 และ 97.91%
ในรอบแรกของการฟื้นฟูสภาพ และเพิ่มขึ้นเป็น 97.68
และ 97.23% ในรอบสองของการฟื้นฟูสภาพ ตามลำดับ
ดังนั้นสารละลายที่ใช้โซเดียมซิเตรทเป็นสารบัฟเฟอร์
ที่มีประสิทธิภาพการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ดีกว่า
สารละลายที่ใช้ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane



ภาพที่ 7 ความเข้มข้น Fe(III)-รวม และความเข้มข้น Fe(III)-EDTA

จากภาพที่ 7 สารละลายที่ใช้โซเดียม-ซิเตรท และสารละลายที่ใช้ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane เป็นสารบัฟเฟอร์ แทนค่าด้วย (T) และ (S) ตามลำดับ โดยพบว่าในช่วงที่เกิดปฏิกิริยากำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์พร้อมกับปฏิกิริยาการฟื้นฟูสภาพความเข้มข้นสารละลาย Fe(III)-รวม มีค่าลดลงกับเวลา เนื่องจากค่า pH ไม่เหมาะสม ทำให้สารละลาย Fe(II)-รวมไม่สามารถฟื้นฟูสภาพกลับเป็นสารละลาย Fe(III)-รวมได้ทั้งหมด โดยสารละลายที่ใช้โซเดียมซิเตรทมีค่าสารละลาย Fe(III)-รวม และสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA สูงกว่าสารละลายที่ใช้สารบัฟเฟอร์ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane ซึ่งสอดคล้องกับผลก่อนหน้าที่ว่า สารละลายที่ใช้โซเดียมซิเตรทมีประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ดีกว่าสารละลายที่ใช้ Tris - (hydroxymethyl) aminomethane เป็นสารบัฟเฟอร์ เมื่อเกิดการฟื้นฟูสภาพสารละลายด้วยก๊าซออกซิเจนเพียงอย่างเดียว ความเข้มข้นสารละลาย Fe(III)-รวม มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 9.76 และ 9.63 โมล/เมตร³ ในรอบแรก และเพิ่มขึ้นเป็น 9.64 และ 9.51 โมล/เมตร³ ในรอบสองในสารละลายที่ใช้โซเดียมซิเตรท และ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane เป็นสารบัฟเฟอร์ ตามลำดับ ส่วนความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ที่ได้จากการฟื้นฟูสภาพ มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 9.03 และ 8.87 โมล/เมตร³ ในรอบแรก และความเข้มข้น 8.94

และ 8.78 โมล/เมตร³ ในรอบสองของสารละลายที่ใช้โซเดียมซิเตรท และ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane ตามลำดับ แสดงว่าโซเดียมซิเตรทสามารถฟื้นฟูสภาพ Fe(II)-EDTA ได้ดีกว่า Tris-(hydroxymethyl) aminomethane

นอกจากนี้ความเข้มข้นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA มีค่าน้อยกว่าสารละลาย Fe(III)-รวม แสดงถึงการเสื่อมสภาพของ Fe-EDTA ที่เกิดขึ้นทั้งหมดรวมเป็นจำนวน 0.73 และ 0.76 โมล/เมตร³ ในรอบแรกของการฟื้นฟูสภาพ ส่วนรอบสองเป็นจำนวน 0.70 และ 0.73 โมล/เมตร³ ในสารละลายที่ใช้โซเดียม-ซิเตรท และ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane เป็นสารบัฟเฟอร์ ตามลำดับ แสดงว่าสารละลายที่ใช้โซเดียมซิเตรทเกิดการเสื่อมสภาพของ Fe-EDTA น้อยกว่าสารละลายที่ใช้ Tris-(hydroxymethyl) aminomethane

ดังนั้น สารละลายบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมกับการใช้ในปฏิกรณ์แบบหมุนเวียนอัดโนมิติ คือ โซเดียมซิเตรท เพราะสามารถลดการเสื่อมสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ส่งผลให้การฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA ในส่วนของดาวนคัมเมอร์สมบูรณ์ขึ้น ค่าความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ที่ได้มากขึ้น และประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ดีขึ้น



4. สรุปผลการทดลอง

การเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA เป็นสาร μ -oxo dimer และสารเสื่อมสภาพอื่น เกิดได้ทั้งในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และการฟื้นฟูสภาพสารละลาย นอกจากนี้ยังเกิดเป็นสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-คีเลตอื่นๆ ได้แก่ Fe(III)-NTA, Fe(III)-ED3A และ Fe(III)-IDA ซึ่งชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ดีที่สุดที่สามารถลดการเสื่อมสภาพของสารละลายเชิงซ้อน Fe-EDTA ได้ คือ สารโซเดียมซีเตรท รองลงมาคือ สาร Tris-(hydroxymethyl) aminomethane และ สุดท้ายคือเบสแก๊ซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมกับการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในปฏิกรณ์หมุนเวียนอัตโนมัติคือโซเดียมซีเตรท ซึ่งช่วยให้การฟื้นฟูสภาพสารละลายเชิงซ้อน Fe(II)-EDTA สมบูรณ์ขึ้น ค่าความเข้มข้นของสารละลายเชิงซ้อน Fe(III)-EDTA ในระบบมากขึ้น และประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ดีขึ้น

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณผู้สนับสนุนทุนวิจัย ได้แก่ สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เอกสารอ้างอิง

- [1] Hardison, L. C. 1985. Go from hydrogen sulfide to sulfur in one unit. *Hydrocarb. Process.* 64 : 70 - 71.
- [2] Karimi A., Tavassoli A., and Nassernejad B. 2010. Kinetic studies and reactor modeling of single step H_2S removal using chelated iron solution. *Chemical Engineering Research and Design.* 88 : 748 - 756
- [3] Limtrakul, S., Rojanamatin S., Vatanatham T. and Ramachandran P.A. 2005. Auto - circulation for Hydrogen Sulfide Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 : 6115 - 6122.
- [4] Janjaturaphan, S. 2005. Operating Condition for Hydrogen Sulfide Removal from Biogas in a Pig Farm. M.E. Thesis, Kasetsart University.
- [5] DeBerry, D.W. 1993. Rates and mechanism of reaction of hydrogen sulfide with Iron chelates. Topical Report ; Gas Research Institute : Des Plaines, IL, USA.
- [6] Seibig, S. and van Eldik R. 1997. Kinetic of $[FeII(edta)]$ Oxidation by Molecular Oxygen Revisited New Evidence for a Multistep Mechanism. *Inorg. Chem.* 36 : 4115 - 4120.
- [7] Chen, D.A., Martell E. and McManus D. 1995. Studies on the mechanism of chelate degradation in iron - based, liquid redox H_2S removal processes. *Canadian Journal of Chemistry.* 73 : 264 - 274
- [8] Saelee, R. 2010. The Removal of Hydrogen Sulfide in Biogas from Concentrated Latex Industry with Iron (III) Chelate in Packed Column. M.E. Thesis, Prince of Songkla University.
- [9] Przemyslaw K., Andrzej K. and Zofia S.. 2006. Photochemistry of the Fe(III)-EDTA complexes a mechanistic study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 179 : 176 -183