

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 การดูดกลืนแก๊สด้วยของเหลว [3,10]

การดูดกลืนแก๊สด้วยของเหลว เกิดในลักษณะและรูปแบบที่แตกต่างกันขึ้นกับชนิดของตัวดูดกลืนและแก๊สที่ถูกดูดกลืน แบ่งการดูดกลืนเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

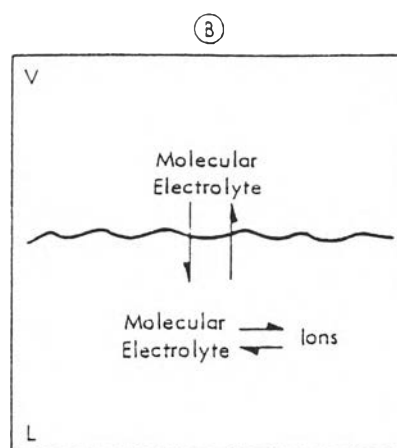
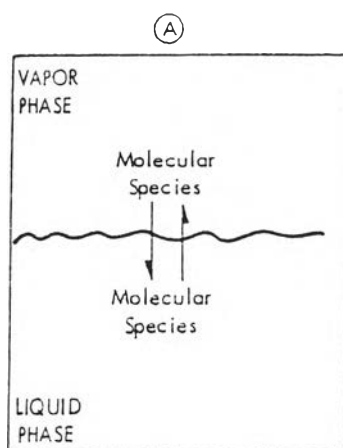
1. การดูดกลืนทางกายภาพ (Physical Absorption)
2. การดูดกลืนทางเคมี (Chemical Absorption)

2.1.1 การดูดกลืนทางกายภาพ

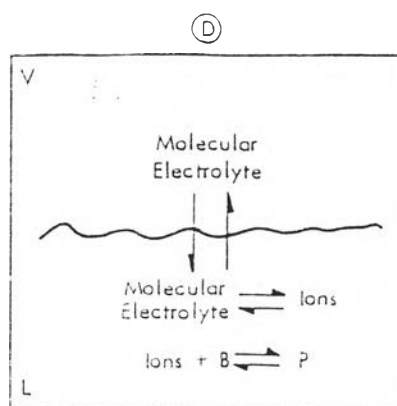
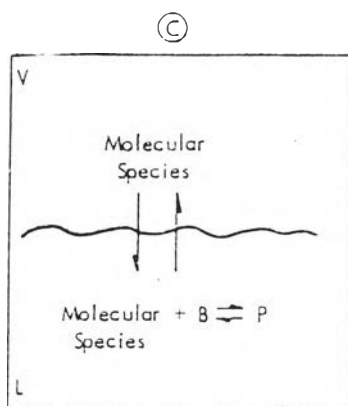
การดูดกลืนทางกายภาพ แบ่งตามรูปแบบการเกิดปรากฏการณ์ได้ 2 รูปแบบ ดังนี้

1. พิจารณารูปที่ 2.1 (A) การดูดกลืนในลักษณะนี้เป็นการดูดกลืนทางกายภาพเกิดขึ้นเมื่อแก๊ส A ซึ่ง โมเลกุลของแก๊สมีการจัดเรียงตัวกันแบบไม่เป็นระเบียบสัมผัสและชนกับของเหลว ละลายผ่านรอยต่อระหว่างวัฏภาคและแพร่เข้าไปในของเหลว ในการดูดกลืนแบบนี้จะมีเฉพาะการละลายของแก๊สเข้าไปอยู่ในของเหลวเท่านั้น ไม่มีการแตกตัวของแก๊สถูกดูดกลืนหรือเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างแก๊สและตัวทำละลายหรือไอออนของตัวทำละลาย ในการดูดกลืนลักษณะนี้จะเข้าสู่สภาวะสมดุลเมื่ออัตราที่โมเลกุลของแก๊สที่วิ่งเข้าออกจากของเหลวมีค่าคงที่ ซึ่งเป็นไปตามกฎของเฮนรี คือ ที่สมดุลสัดส่วน โมลของแก๊สที่ละลายในของเหลวแปรผันตามความดันย่อยของแก๊สเหนือ

• PHYSICAL SOLUBILITY



• DISSOLUTION WITH CHEMICAL REACTION



รูปที่ 2.1 การดูดกลืนทางกายภาพและทางเคมีของแก๊สในของเหลว

ผิวของของเหลว การละลายในลักษณะนี้ พลังงานที่ได้จากการละลายมีค่าไม่สูงนัก และถ้าเปรียบเทียบระหว่างแก๊ส 2 ชนิดที่เป็นการละลายโดยการคายความร้อน ถ้าแก๊สใดให้ความร้อนได้มากกว่าจะละลายได้มากกว่า ตัวอย่างการดูดกลืนที่มีเฉพาะการละลายเท่านั้น คือ กระบวนการผลิตโอเลียม เกิดจากแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ละลายเข้าไปในสารละลายกรดกำมะถัน หรือการละลายของแก๊สกรด เช่น แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เป็นต้น ละลายในตัวทำละลายที่ไม่แตกตัว เช่น ละลายในตัวทำละลายที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน การหาค่าความร้อนที่เกิดจากการละลายหาได้จากความสัมพันธ์ ดังสมการ

$$\Delta H^{diss} = - \frac{R d \ln P^*}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

2. พิจารณารูปที่ 2.1 (B) เป็นการดูดกลืนเมื่อแก๊สที่ถูกดูดกลืนแตกตัวเป็นไอออนในของเหลวได้ การดูดกลืนของแก๊สจะเริ่มขึ้นเมื่อแก๊ส A ละลายผ่านรอยต่อระหว่างวัฏภาคของแก๊สและของเหลว แพร่เข้าไปในสารละลายและแตกตัวเป็นไอออนในของเหลว โดยไม่มีปฏิกิริยาเคมีมาเกี่ยวข้อง เช่นเดียวกับการดูดกลืนทางกายภาพในแบบที่ 1

2.1.2 การดูดกลืนทางเคมี

การดูดกลืนทางเคมี แบ่งตามรูปแบบการเกิดปรากฏการณ์ได้ 2 รูปแบบเช่นเดียวกับการดูดกลืนทางกายภาพ ดังนี้

1. การดูดกลืนในลักษณะนี้ เป็นการดูดกลืนที่มีปฏิกิริยาเคมีมาเกี่ยวข้อง แสดงในรูปที่ 2.1 (C) การดูดกลืนเกิดเมื่อแก๊ส A ละลายผ่านรอยต่อระหว่างวัฏภาค แพร่เข้าไปในสารละลาย และทำปฏิกิริยาเคมีกับตัวทำละลาย เช่น น้ำหรือไอออนของน้ำ หรือทำปฏิกิริยาเคมีกับสารตัวอื่นที่ถูกเติมเข้าไปในสารละลาย การดูดกลืนในลักษณะนี้เป็น

การดูดกลืนต่อเนื่องจากลักษณะที่ 1 ตัวอย่างการเกิดปรากฏการณ์ดูดกลืนตามลักษณะแบบนี้ ได้แก่ ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตกรดกำมะถัน โดยเกิดจากการที่แก๊สซัลเฟอร์ไดรอกไซด์ละลายผ่านรอยต่อระหว่างวัฏภาคเข้าไปทำปฏิกิริยาเคมีกับน้ำในสารละลายกรดกำมะถัน ดังสมการ $SO_{3(g)} + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ หรือการดูดกลืนของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในน้ำ ดังสมการ $SO_{2(g)} + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ เป็นต้น

2. เป็นการดูดกลืน เมื่อแก๊ส A ละลาย แพร่เข้าไปในของเหลว แดกตัวเป็นไอออนและเกิดปฏิกิริยาเคมีกับองค์ประกอบ B ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ถูกเติมเข้าไปในของเหลวหรืออาจจะทำปฏิกิริยากับตัวทำละลายหรือไอออนของตัวทำละลาย แสดงในรูปแบบที่ 2.1 (D)

ประสิทธิภาพของการดูดกลืนทางเคมีขึ้นกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นว่าเกิดขึ้นได้หรือไม่ โดยพิจารณาจากปัจจัยต่างๆ เช่น ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น

การดูดกลืนแก๊สทางเคมี จะได้เปรียบการดูดกลืนแก๊สทางกายภาพ เนื่องจากการดูดกลืนทางเคมีจะมีค่าการเลือก (Selectivity) คือ ความสามารถของตัวดูดกลืนแต่ละชนิดจะดูดกลืนและทำปฏิกิริยาเคมีกับแก๊สชนิดเดียวกันได้แตกต่างกัน เนื่องจากตัวดูดกลืนชนิดหนึ่งสามารถจับหรือดูดกลืนแก๊สได้บางชนิดเท่านั้นหรือดูดกลืนแก๊สชนิดหนึ่งได้แต่ไม่สามารถดูดกลืนแก๊สอีกชนิดหนึ่งได้ มีประโยชน์มากในการแยกแก๊สจากแก๊สผสม เช่น การดูดกลืนแก๊สผสมของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) โดยใช้โปแตสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) และ MEA เป็นตัวดูดกลืน ซึ่งตัวดูดกลืน คือ โปแตสเซียมคาร์บอเนต หรือ MEA มีความสามารถในการดูดกลืนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่แตกต่างกัน หรือการดูดกลืนแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยสารละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งสารละลาย 2 ชนิด มีค่าการเลือกที่แตกต่างกัน ซึ่งต้องพิจารณาว่าจะเลือกใช้สารละลายชนิดใดเป็นตัวดูดกลืน

การเพิ่มประสิทธิภาพของการดูดกลืนแก๊สด้วยของเหลว ทำได้โดยตรงโดยการเพิ่มความเข้มข้นของตัวดูดกลืน เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวดูดกลืนทำให้การดูดกลืนแก๊สได้มากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีเกิดได้ดีขึ้น แต่ข้อจำกัดของการเพิ่มความเข้มข้นตัวดูดกลืน คือ ทำให้การละลายของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน การกักคร่อน ความหนืด อุณหภูมิและการตกตะกอนเพิ่มขึ้น

2.2 การดูดกลืนแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

การดูดกลืนแก๊สโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีขั้นตอนการดูดกลืนและปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้อง แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีของการดูดกลืนแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เงื่อนไขของสมดุลของสารละลายเจือจาง ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

	ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้อง	สมการที่	ΔH° <i>cal / g - mol</i>	ΔG° <i>cal / g - mol</i>	<i>K</i> <i>l / gmol</i>
ขั้นที่ 1	$SO_2 + OH^- \rightarrow HSO_3^-$	(2.1)	-23.97	-16.96	1.7×10^{12}
ขั้นที่ 2	$HSO_3^- + OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$	(2.2)	-15.79	-9.40	6.2×10^6
รวม	$SO_2 + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$	(2.3)	-43.29	-36.69	1.1×10^{19}

ปฏิกิริยาเคมีที่ (2.3) เป็นปฏิกิริยารวมของ(2.1) และ(2.2)

จากตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องเกิดขึ้นได้เองเนื่องจากมีค่าพลังงานอิสระของกิบส์มีค่าเป็นลบ และจากค่าคงที่ของสมดุลในสารละลายเจือจางที่เงื่อนไขดังกล่าวมีค่าสูงมาก แสดงให้เห็นว่า การดูดกลืนแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เกิดขึ้น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 ไฮดรอกซิลไอออนทำปฏิกิริยาเคมีกับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

ได้เป็นองค์ประกอบของไบซัลไฟด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ไม่เสถียร (Intermediate Species) และขั้นตอนที่ 2 ไฮดรอกซิลไอออนทำปฏิกิริยาเคมีกับองค์ประกอบไบซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 1 ไฮดรอกซิลไอออนที่เกิดขึ้นในสารละลาย ได้จากการแตกตัวของน้ำแต่มีปริมาณไม่มากเนื่องจากค่าการแตกตัวของน้ำมีค่าต่ำ ทำให้การดูดกลืนแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยไฮดรอกซิลไอออนจากน้ำมีค่าต่ำด้วย ดังนั้น ถ้าเพิ่มไฮดรอกซิลไอออนเข้าไปในสารละลาย โดยการเติมสารประกอบของไฮดรอกซิลไอออน เช่น สารประกอบของโซเดียมไฮดรอกไซด์ โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น จะทำให้ปริมาณการดูดกลืนแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์มีค่าสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นขององค์ประกอบของไฮดรอกไซด์เข้าไปในสารละลาย ทำให้ปฏิกิริยาเคมีทั้ง 2 ขั้นตอน ไปข้างหน้าได้ดียิ่งขึ้น

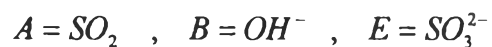
การดูดกลืนแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในหอดูดกลืนแบบเบคนิง ในสภาวะและเงื่อนไขของการใช้งานอัตราการไหลของแก๊สและของเหลวเป็นการไหลแบบปั่นป่วน การไหลแบบปั่นป่วนทำให้การผสมกันในแต่ละวัฏภาคผสมกันได้อย่างสมบูรณ์ (Perfect Mixing) และมีการกระจายตัวความเข้มข้นอย่างสม่ำเสมอในแต่ละวัฏภาคของการดูดกลืน การไหลแบบปั่นป่วนของหอดูดกลืนในแต่ละวัฏภาคทำให้มีการไหลหมุนเวียนและผลัดเปลี่ยนกันของแก๊สและองค์ประกอบไฮดรอกไซด์ในของเหลวเข้ามาที่รอยต่อระหว่างวัฏภาคเพื่อทำปฏิกิริยาเคมีต่อกันตลอดเวลา เป็นการเพิ่มโอกาสให้องค์ประกอบของไฮดรอกไซด์และแก๊สที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาเคมีมีโอกาสเข้ามาทำปฏิกิริยาเคมีได้มากขึ้น

2.3 แบบจำลองการดูดกลืนแก๊สด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

จากแนวคิดที่ว่า การดูดกลืนแก๊สด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมีโดยตรง ดังสมการ



กำหนดให้



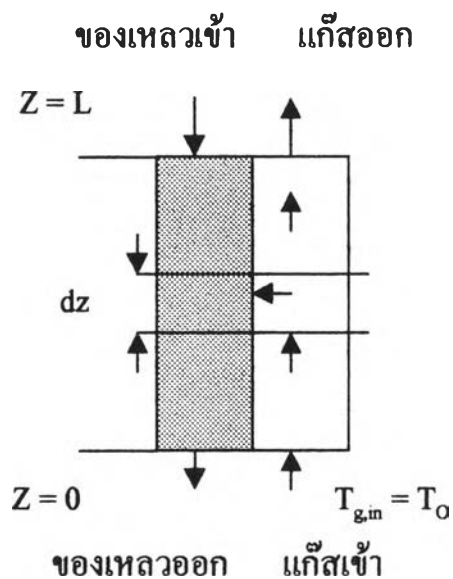
สมมติฐาน

1. ปฏิกิริยาเคมีเป็นปฏิกิริยามูลฐาน(Elementary Reaction) ดังนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีมีค่าเท่ากับ

$$-r_A = \frac{-r_B}{2} = r_E = kC_A C_B^2 \quad (2.5)$$

2. การเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นที่รอยต่อของวัฏภาคเท่านั้น

จากรูปที่ 2.2 ใช้แทนหอดูดกลืน แสดงถึงชิ้นส่วนเล็กๆ ในหอดูดกลืน และใช้ในการคำนวณและพลังงานของแก๊สและองค์ประกอบในของเหลวในหอดูดกลืน



รูปที่ 2.2 แสดงชิ้นส่วนเล็กๆ ในท่อคดก้น

สมดุลของแก๊ส A

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial(v_{AZ} C_A)}{\partial z} - r_A \quad (2.6)$$

สมดุลของแก๊ส B

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial(v_{BZ} C_B)}{\partial z} - r_B \quad (2.7)$$

สมดุลของแก๊ส C

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{\partial(v_{CZ} C_C)}{\partial z} + r_C \quad (2.8)$$

เงื่อนไขที่เริ่มต้นและที่ชั้นขอบเขต (Initial and Boundary layer condition)

$$t = 0 ; C_A = C_B = C_E = 0 \quad (2.9)$$

$$\text{วิฤภาคแก๊ส : } C_A(t)|_{z=0} = C_{A0} \quad (2.10)$$

$$\text{วิฤภาคของเหลว : } C_B(t)|_{z=L} = C_{B0} \quad (2.11)$$

$$C_E(t)|_{z=L} = 0 \quad (2.12)$$

ดุลพลังงานของหอคอยกลั่น จากรูปที่ 2.2

$$\frac{\partial[\rho_g c_{pg}(T_g - T_o) + \rho_l c_{pl}(T_l - T_o)]}{\partial t} = \frac{\partial[\rho_g v_{gz}(H_g - H_{go}) + \rho_l v_{lz}(H_l - H_{lo})]}{\partial z} \quad (2.13)$$

เมื่อ

c_{pg}, c_{pl} = ความร้อนจำเพาะของแก๊สผสมและของเหลวผสม

$$c_{pg} = \sum_{i=1}^n y_i c_{pg,i} \quad \text{และ} \quad c_{pl} = \sum_{j=1}^n x_j c_{pl,j}$$

i, j = องค์ประกอบ i และ j ในแก๊สและของเหลว ตามลำดับ

ρ_g, ρ_l = ความหนาแน่นของแก๊สผสมและของเหลวผสม

x_i, y_i = สัดส่วนโดยมวลขององค์ประกอบในของเหลวและแก๊ส

H_o = พลังงานเอนทาลปีที่อุณหภูมิแก๊สทางเข้า (T_o)

H_g, H_l = พลังงานเอนทาลปีของแก๊สผสมและของเหลวผสม

H_{go}, H_{lo} = พลังงานเอนทาลปีของแก๊สผสมและของเหลวผสมที่
อุณหภูมิ T_o

k = ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมี

r_A, r_B, r_E = อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีของแก๊ส A และขององค์ประกอบ
B และ E ในของเหลว

T_g, T_l, T_o = อุณหภูมิของแก๊ส ของเหลว และแก๊สทางเข้า

v_{gz}, v_{gz} = ความเร็วของแก๊สผสมและของเหลวผสมป้อนเข้าหอคูดกลิน
ในแนวแกน Z

ρ_g, ρ_l = ความหนาแน่นของแก๊สผสมและของเหลวผสม

การแก้สมการ (2.6)-(2.13) เพื่อหาความเข้มข้นของแก๊สและองค์ประกอบต่าง ๆ ในหอคูดกลินยุ่งยากมาก ซึ่งองค์ประกอบในวัฏภาคแก๊สประกอบด้วย แก๊สซัลเฟอร์ ไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจน แก๊สไนโตรเจน และแก๊สอื่น ๆ ที่อาจปะปนหรือมีอยู่ในวัฏภาคแก๊ส ส่วนองค์ประกอบในวัฏภาคของเหลวประกอบด้วยเกลือของ โซโครอกซิล ไอออน ซัลไฟด์ ไอออน ซัลเฟต ไอออน น้ำ และเกลือขององค์ประกอบอื่น ๆ ที่อาจจะเกิดขึ้นได้

2.4 การเปลี่ยนองค์ประกอบของซัลไฟต์ให้เป็นองค์ประกอบของซัลเฟต

เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนและสารประกอบโซเดียมซัลไฟต์เป็นปฏิกิริยาที่ช้ามาก ปฏิกิริยาจะเร็วขึ้นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เช่น การเติมโลหะไอออน (Metallic ion) ของโคบอลต์ (Co^{++}) เช่น $CaSO_4$ และคอปเปอร์ (Cu^{++}) เช่น $CuSO_4$ [7,8]

ออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับสารละลายของโซเดียมซัลไฟต์ เป็นสารประกอบโซเดียมซัลเฟต ดังสมการ

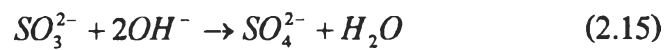


โดยที่

$$\Delta G(T) = -69996 + 23.661T \quad ; T = \text{อุณหภูมิในหน่วย } ^\circ K$$

ออกซิเจนในอากาศทำปฏิกิริยาเคมีกับสารประกอบไฮเดียมซัลไฟด์ โดยละลายเข้าไปในสารละลายหรือแพร่ผ่านรอยต่อระหว่างวัฏภาคเข้าไปในสารละลายและทำปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย ปฏิกิริยาเคมีของออกซิเจนกับสารประกอบไฮเดียมซัลไฟด์เป็นปฏิกิริยาเคมีที่ช้ามาก

ผลของไฮดรอกซิลไอออน ที่มีต่อการเปลี่ยนรูปขององค์ประกอบซัลไฟด์เป็นซัลเฟต เขียนได้ดังสมการ



โดยที่

$$\Delta G^\circ = -729441 \text{ cal / g - mol}$$

อิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อการเปลี่ยนองค์ประกอบของซัลไฟด์เป็นองค์ประกอบซัลเฟต โดยสารละลายไฮเดียมซัลไฟด์ทำปฏิกิริยาเคมีกับออกซิเจน ขึ้นกับอิทธิพลของความเป็นกรด-ด่างและแปรตามความเข้มข้นของไฮดรอกซิลไอออน และอุณหภูมิ ซึ่งค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีแปรตามอุณหภูมิ