

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### ถ่านหิน

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงธรรมชาติ ที่เกิดจากการรวมตัวทับถมของซากพืชและสิ่งมีชีวิตเป็นเวลานานนับล้านปีภายใต้การเปลี่ยนแปลงของเปลือกโลกและกระบวนการทางเคมี คุณภาพของถ่านหินจึงแตกต่างกันตามระยะเวลาในการเกิด เมื่อแบ่งศักดิ์ของถ่านหิน (rank) ตามคุณภาพถ่านหินจากต่ำถึงสูง โดยคิดจากร้อยละโดยน้ำหนักคาร์บอนคงตัว หรือ ค่าความร้อนตามวิธีมาตรฐาน ASTM D388 ที่นิยมกันดังแสดงในตารางที่ 2.1 ได้ 4 ชั้นคือ

ก. ลิกไนต์ (lignite) ถ่านหินคุณภาพต่ำสุด เปลี่ยนแปลงจากพีท ให้ความร้อนสูงกว่าถ่านไม้และคว้านน้อยกว่าพีท บางครั้งเรียกว่า ถ่านหินสีน้ำตาล (brown coal)

ข. ซับบิทูมินัส (subbituminous) ให้ความร้อนสูงกว่าลิกไนต์ นิยมแปรสภาพเป็นเชื้อเพลิงเหลว หรือ ก๊าซ

ค. บิทูมินัส (bituminous) เป็นถ่านหินเนื้อแน่น แข็ง และมันวาว เพราะ เมื่อเผาไหม้ให้คว้านน้อย และความร้อนสูงมาก

ง. แอนทราไซต์ (anthracite) เป็นถ่านหินคุณภาพดีที่สุด มีความแข็งมาก ดำสนิท เป็นมันวาวติดไฟยาก แต่ให้ความร้อนสูงมาก เผาไหม้ได้นาน

#### โครงสร้างถ่านหิน (Meger , 1981)

ถ่านหินโดยทั่วไปประกอบด้วยธาตุคาร์บอนเป็นแกนหลัก ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการให้พลังงาน โดยมีธาตุไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน เป็นส่วนประกอบร่วม เรียกส่วนนี้ว่า maceral นอกจากนี้ยังมี ซิลิกอน แคลเซียม เหล็ก อลูมิเนียม แมกนีเซียม และอนินทรีย์สารอื่นๆ รวมกันเป็นส่วนของ mineral matter ปะปนในเนื้อถ่านหิน เมื่อถ่านหินเผาไหม้ส่วน mineral ให้ความร้อนและก๊าซออกมา ส่วนของ mineral matter คงเหลืออยู่กลายเป็นเถ้าโมเลกุลสมมุติของถ่านหินตามความเข้าใจของนักวิทยาศาสตร์แสดงในรูปที่ 2.1 เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่มีน้ำหนักโมเลกุลมาก ภายในโครงสร้างประกอบด้วยวงแหวนอะโรมาติก (aromatic) และวงแหวนที่มีอะตอมของ ออกซิเจน กำมะถัน หรือ ไนโตรเจน ประกอบอยู่กับคาร์บอน รวมทั้งกลุ่ม functional group ต่างๆ



ตารางที่ 21 การจำแนกชนิดถ่านหินตาม ASTM D388

Class	Group	Fixed carbon limit,%		Volatile matter limit,%		Gross Calorific value limit,Lal/g		Agglomerating Character
		(Dry,mineral matter		(Dry,mineral matter		(Moist Mineral matter		
		Free Basis)		Free Basis)		Free Basis)		
		Equal or	Less than	Greater than	Equal or	Equal or	Less than	
		Greater than		Less than	Greater than			
I. Anthracitic	1 Meta-antracite	98	98	-	2	-	-	nonagglomerating
	2.antracite	92	92	2	8	-	-	
	3.Semiantracite	86	86	8	14	-	-	
II.Bituminous	1.Low volatile bituminous coal	78	78	14	22	-	-	commonly agglomerating
	2.Medium volatile bituminous coal	69	69	22	31	-	-	
	3.High volatile A bituminous coal	-	-	31	-	7 777 <sup>D</sup>	-	
	4.High volatile B bituminous coal	-	-	-	-	7 222 <sup>D</sup>	7 777	
	5.high volatile C bituminous coal	-	-	-	-	6 389	7 222	
III.Subbituminous	1.Subbituminous A coal	-	-	-	-	5 833	6 389	nonagglomerating
	2.Subbituminous B coal	-	-	-	-	5 277	5 833	
	3.Subbituminous C coal	-	-	-	-	4 611	5 277	
IV.Lignitic	1.Lignite A	-	-	-	-	3 500	4 611	nonagglomerating
	2.Lignite B	-	-	-	-	-	3 500	

A - This classification does not apply to certain coals, as discussed in note 1

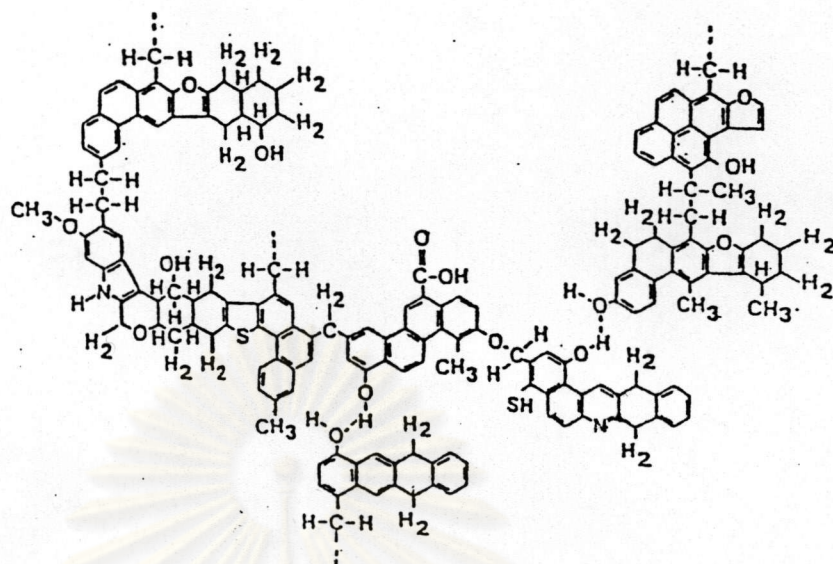
B - Moisture refer to coal containing its natural inherent moisture but not including visible water on the surface of the coal

C - If agglomerating, classify in low volatile group of the bituminous class

D - Coals having 69% or more fixed carbon on the dry, mineral-matter-free-basis shall be classified according to fixed carbon, regardless of gross calorific value

E - It is recognized that there may be nonagglomerating varieties in these group of bituminous class, and that there are not able exceptions in high volatile C bituminous group





$\text{-C(=O)-OH}$ ,  $\text{-OH}$ ,  $\text{-O-CH}_3$ ,  $\text{-C(=O)-H}$  คือ functional groups

$\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$  คือ aliphatic bridges

ที่มา : ASTM D388 (1986)

รูปที่ 2.1 โมเลกุลสมมุติของถ่านหิน

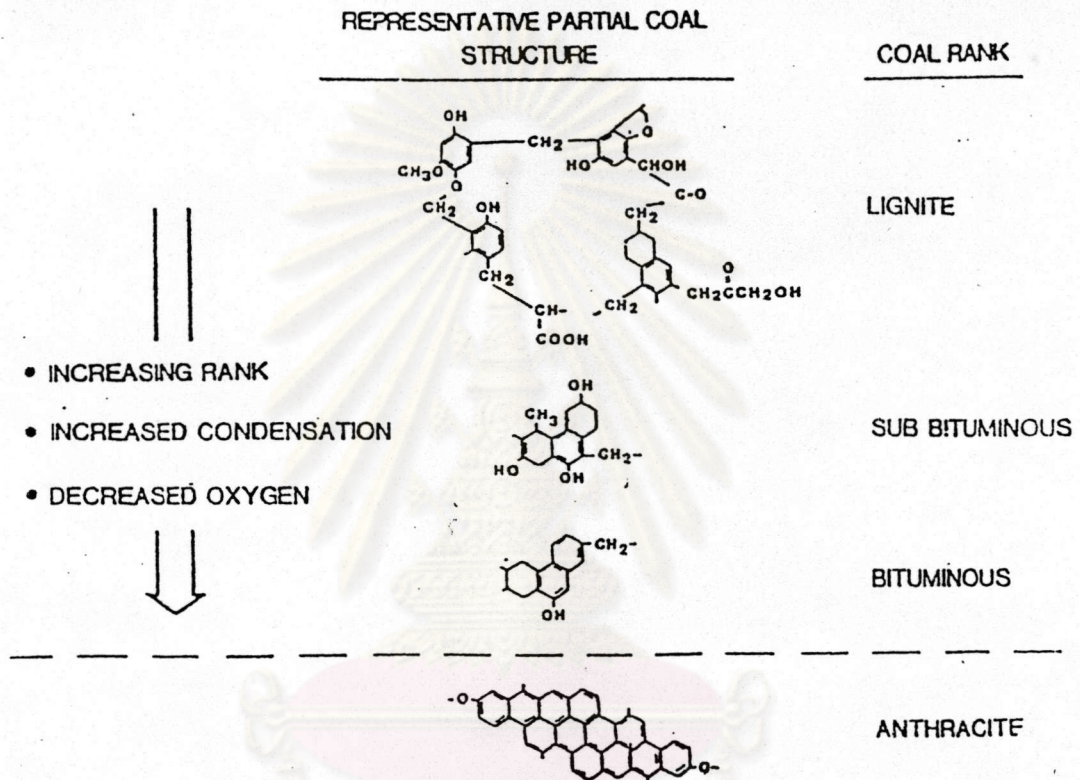
### 1. โครงสร้างอินทรีย์ (organic structure)

โครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหินประกอบด้วย พันธะเคมีชนิด cross linked polymer เชื่อมโครงสร้างสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างโพลีเมอร์ จากการศึกษาศักดิ์ X-ray scattering technique พบว่า เมื่อสกัดถ่านหินเพิ่มขึ้น การรวมตัวของวงแหวนอะโรมาติกเชื่อมต่อกันมากขึ้น ดังรูปที่ 2.2 สารประกอบอินทรีย์ที่พบในโครงสร้างถ่านหิน ได้แก่ benzene, phenol, naphthalene, cyclohexane และประกอบพวก dihydro aromatic ต่างๆ เป็นต้น

### 2. สารประกอบแร่ธาตุ (mineral matter)

สารประกอบแร่ธาตุที่พบในถ่านหินมักเป็นสารประกอบพวกสารอนินทรีย์ พบในปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับสารอินทรีย์ของคาร์บอน สารประกอบแร่ธาตุที่พบในถ่านหินมักอยู่ในรูปของสารประกอบที่มีอะตอมของธาตุ ซิลิกอน เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม อลูมิเนียม โซเดียม โพแทสเซียม และกำมะถัน รวมกันเป็นสารประกอบต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.2 แบ่งกลุ่มของสารประกอบได้ดังนี้





ที่มา : Meger (1981)

รูปที่ 2.2 การรวมตัวของวงแหวนอะโรมาติกเมื่อศักดิ์ของถ่านหินเพิ่มขึ้น

- 2.1 กลุ่มซิลิเกต (silicates) มี อิลไลต์ (illite) เคโอลิไนต์ (kaolinite) เป็นต้น
- 2.2 กลุ่มคาร์บอเนต (carbonates) มี แคลไซต์ (calcite) โดโลไมต์ (dolomite) ซิเดอไรต์ (siderite) เป็นต้น
- 2.3 กลุ่มซัลเฟต (sulphates) มี ยิปซัม (gypsum) แอนไฮไดรต์ (anhydrite) เป็นต้น
- 2.4 กลุ่มซัลไฟด์ (sulphides) ที่พบบ่อยคือ มาคาไซต์ (marcasite) และไพไรต์ (pyrite)
- 2.5 แร่ธาตุอื่นๆ (other mineral) เช่น ควอตซ์ (quartz) เฟลด์สปาร์ (felspar) เป็นต้น



ตารางที่ 2.2 สารประกอบแร่ธาตุที่พบในถ่านหิน

<p>Silicates:</p> <p>Clay minerals</p> <p>Kaolinite <math>\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4</math></p> <p>Illite</p> <p>Montmorillonite</p> <p>Chlorite</p> <p>Mixed-layer clays</p>	<p>Carbonates</p> <p>Calcite <math>\text{CaCO}_3</math></p> <p>Dolomite <math>\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2</math></p> <p>Siderite <math>\text{FeCO}_3</math></p> <p>Aragonite <math>\text{CaCO}_3</math></p> <p>Ankerite <math>\text{FeMgCa}_2(\text{CO}_3)_4</math></p> <p>Dawsonite <math>\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2</math></p> <p>Strontianite <math>\text{SrCO}_3</math></p>
<p>Sulphate</p> <p>Gypsum <math>\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Barite <math>\text{BaSO}_4</math></p> <p>Anhydrite <math>\text{CaSO}_4</math></p> <p>Coquimbite <math>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Szomolnokite <math>\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Natrojarosite <math>\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6</math></p> <p>Thenardite <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></p> <p>Bassanite <math>2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></p>	<p>Sulphides</p> <p>Pyrite <math>\text{FeS}_2</math></p> <p>Marcasite <math>\text{FeS}_2</math></p> <p>Sphalerite <math>\text{ZnS}</math></p> <p>Galena <math>\text{PbS}</math></p>
<p>Other minerals</p> <p>Apatite <math>\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3</math></p> <p>Goyazite <math>\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Anatase <math>\text{TiO}_2</math></p> <p>Rutile <math>\text{TiO}_2</math></p> <p>Haematite <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></p> <p>Goethite <math>\text{Fe}(\text{OH})_3</math></p> <p>Zircon <math>\text{ZrSiO}_4</math></p>	<p>Others</p> <p>Quartz <math>\text{SiO}_2</math></p> <p>Chalcedony <math>\text{SiO}_2</math></p> <p>Feldspar <math>\text{KAlSi}_3\text{O}_8</math></p> <p>Tourmaline <math>\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4</math></p>

ที่มา : Challis (1983)



### กำมะถันในถ่านหิน (Ward , 1984)

กำมะถันในถ่านหิน มีหลายรูปแบบพบกระจายทั่วไปในถ่านหิน จัดแบ่งได้ 2 ประเภทคือ

ก. กำมะถันอินทรีย์ (organic sulphur) มีโครงสร้างในลักษณะพันธะเคมีที่ซับซ้อน พบทั่วไปในถ่านหินที่ไม่สามารถขจัดออกได้ด้วยวิธีทางกายภาพ

ข. กำมะถันอนินทรีย์ (inorganic sulphur) มี 2 รูปแบบ ได้แก่

- กำมะถันซัลเฟต (sulphate sulphur) ที่พบในถ่านหินเป็นโลหะซัลเฟต เช่น สารประกอบแคลเซียมซัลเฟต ( $\text{CaSO}_4$ ) แมกนีเซียมซัลเฟต ( $\text{MgSO}_4$ ) สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก ( $\text{FeSO}_4$ ) เป็นต้น กำมะถันชนิดนี้มีน้อยกว่ารูปแบบอื่น

- กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulphur) พบในลักษณะสารประกอบโลหะซัลไฟด์ และ มาคาไซต์ ซึ่งไม่ละลายน้ำ แยกออกได้โดยวิธีทางกายภาพ

### เถ้าถ่านหิน (Beer , 1987)

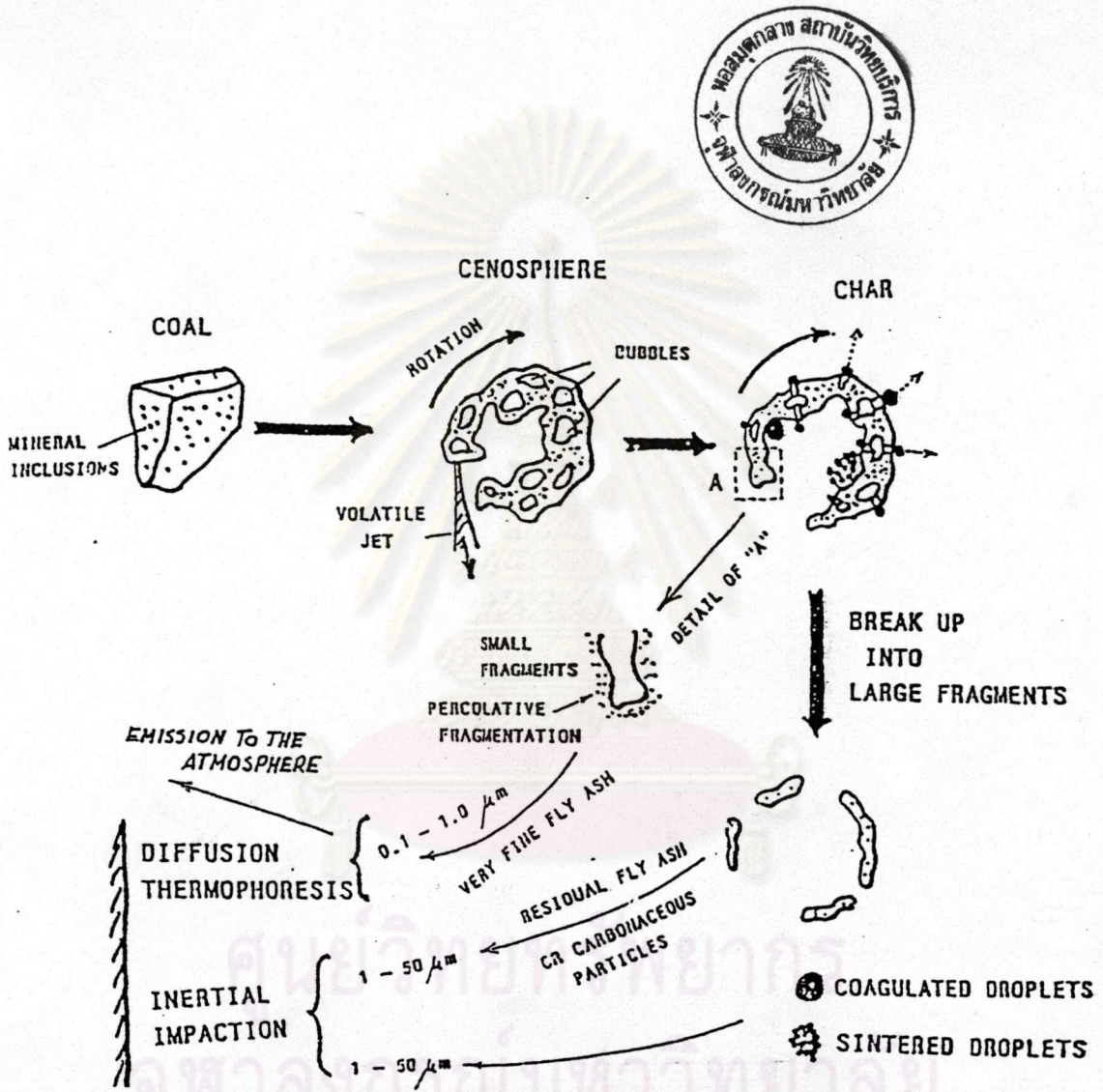
เถ้าถ่านหินเป็นส่วนที่เหลือของ mineral matter ในถ่านหินภายหลังการเผาไหม้ของ ถ่านหิน ถ่านหินจะปล่อยสารระเหย (volatile) ออกมาเป็นอันดับแรก มีรูพรุนเกิดขึ้นโดยรอบๆ ถ่านหิน และมีก๊าซบางส่วนเหลืออยู่ภายใน ซึ่งเป็นไอของสารอนินทรีย์ของเหล็ก แมกนีเซียม โซเดียม และซิลิกอน ไม่สามารถดันออกมาได้ จึงทำให้เกิดรูกลวงในลักษณะของ cenosphere ขึ้นภายในของอนุภาคของถ่านหิน และเมื่อไอของสารอนินทรีย์ถูกปล่อยออกมาในรูปของหยด ของเหลว การแตกของอนุภาคถ่านหินจึงเกิดขึ้นได้เป็นชิ้นส่วนเล็กๆ มีขนาดต่างๆ กันตั้งแต่ 0.1-50 ไมครอน และได้ละอองขนาดเล็กประมาณ 0.05 ไมครอน อนุภาคเหล่านี้เรียกว่า เถ้า ถ่านหินบางส่วนที่ได้สะสมบนผิวหน้าของตัวถ่ายเทความร้อน และมีบางส่วนปล่อยสู่บรรยากาศ ดัง รูปที่ 2.3 ขนาดของเถ้าขึ้นกับขนาดถ่านหินที่ใช้ ถ่านหินที่มีเม็ดใหญ่จะทำให้ได้เถ้าขนาดใหญ่ ส่วนถ่านหินที่ถูกบดละเอียด (pulverized coal) จะทำให้ได้เถ้าขนาดเล็กลง ดังนั้นเถ้าจาก pulverized coal fired boiler ซึ่งใช้ถ่านหินบดละเอียด จึงมีอนุภาคเล็กกว่า เถ้าจาก spreader stoker fired boiler ดังแสดงในรูป 2.4

เถ้าถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ชนิด ตามลักษณะการเกิดของสารประกอบแร่ธาตุในถ่าน หินดังนี้

ก. เถ้าที่เกิดจากสารอนินทรีย์ในถ่านหิน (intrinsic ash) เกิดจากสารอนินทรีย์ที่พืชดูด ซึมไว้ในขณะที่พืชยังมีชีวิตอยู่ เถ้าส่วนนี้ไม่สามารถขจัดออกโดยทำความสะอาด ได้แก่ ซิลิกอน ไดออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ เป็นต้น



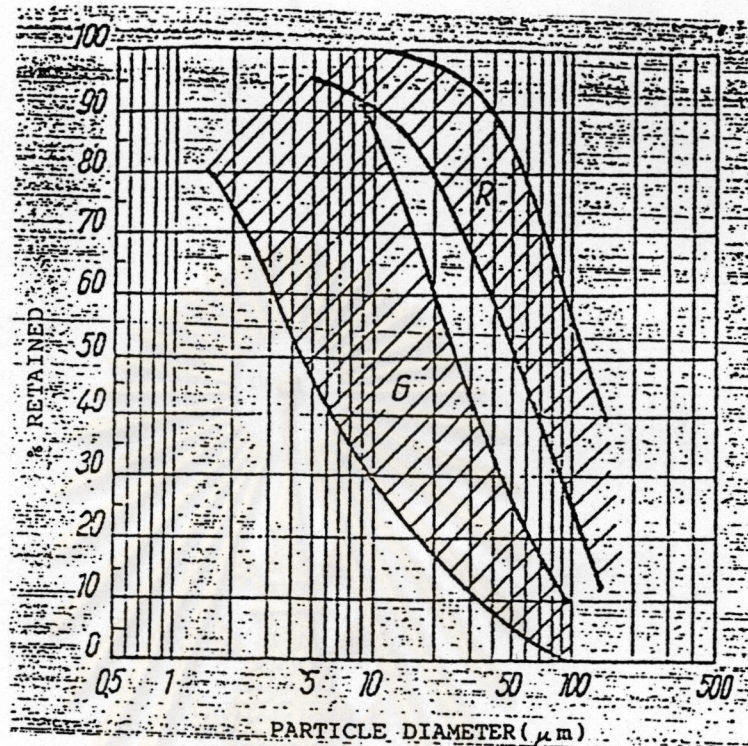
ข. เถ้าที่เกิดจากสารอนินทรีย์ภายนอก (extrinsic ash) เกิดจากสารอนินทรีย์ที่น้ำพัดพามาขณะเกิดการสะสมของถ่านหิน ได้แก่ ตะกอนดิน โฟสเฟต ยิปซัม ดิน เป็นต้น เถ้าชนิดนี้สามารถขจัดออกโดยทำความสะอาดได้บ้าง



ที่มา : Gilbert (1963)

รูปที่ 2.3 การเกิดเถ้าถ่านหินขณะเผาไหม้





ที่มา : เกริกชัย (2529)

รูปที่ 2.4 การกระจายขนาดของอนุภาค fly ash จาก stoker-fired boilers(R) และ pulverized-coal-fired boiler(G)

### 1. องค์ประกอบแก้วถ่านหิน

สารประกอบแร่ธาตุที่พบในแก้วถ่านหิน จากการวิเคราะห์ถ่านหินด้วย X-ray diffraction ในช่วงอุณหภูมิ 400-1550 องศาเซลเซียส ของ Unsworth J.F.,1988 แสดงให้เห็น สารประกอบแร่ธาตุที่พบ ได้แก่ ควออตซ์ เคโอลิไนต์ อิลไลต์ โคควิมไบต์ (coquimbite) โดโลไมต์ แคลไซต์ บัสแซนไนต์ (bussanite) ดังรูปที่ 2.5

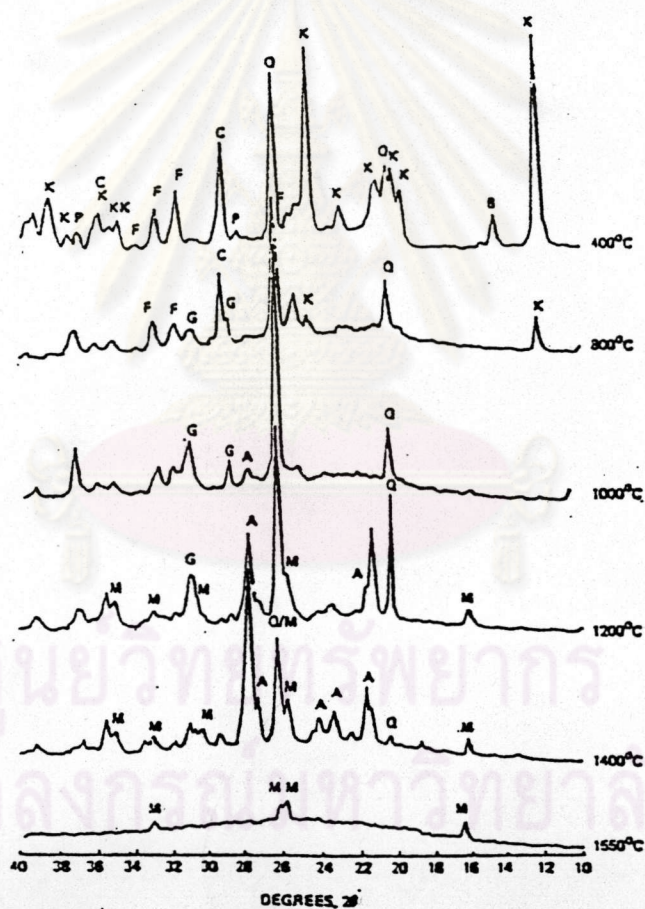
Unuma,1986 และผู้ร่วมงาน ได้ใช้ X-ray diffraction ศึกษาแก้วถ่านหิน ในช่วงอุณหภูมิ 200-1200 องศาเซลเซียส พบองค์ประกอบแก้วประกอบด้วย ควออตซ์ ดินขาว (kaolin) โดโลไมต์ แคลไซต์ แอนไฮไดรต์ เฟลด์สปาร์ ไพไรต์ ซิเดอไรต์ ฮีมาไทต์ และมุลไลต์

Warne,1965 และ Gorman,1973 ได้ใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน differential thermal analysis (DTA) เพื่อดูสารประกอบแร่ธาตุในแก้วถ่านหินและแก้ว จากกราฟที่ออกมา ตามช่วงของการเปลี่ยนแปลง ดังตารางที่ 2.3



ดังนั้นสารประกอบแร่ธาตุที่พบในถ้ำถ่านหินจึงแบ่งได้ 6 กลุ่ม ดังตารางที่ 2.4

K=KAOLINITE      A=ANORTHITE  
 C=CALCITE        G=GEHLENITE  
 F=FLUORAPATITE   M=MULLITE  
 P=PYRITE  
 Q=QUARTZ  
 B=BASSANITE



ที่มา : Beer (1987)

รูปที่ 2.5 แสดงผลของ X-ray diffraction ถ้ำถ่านหินในช่วงอุณหภูมิ 400-1500 องศาเซลเซียส



ตารางที่ 2.3 ลักษณะของ Thermogram ที่ได้จากการวิเคราะห์แร่ด้วย DTA

Mineral	Chemical formula (idealized)	Endothermic effects			Exothermic effects		
		Peak temp. range (C)	Intensity	Interpretation	Peak temp. range (C)	Intensity	Interpretation
Kaolinite	Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>6</sub>	100-120	Small	Release of adsorbed water	950-1000 (980)	Intense	Phase transformation to Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and nucleation of mullite
		500-600 (580)	Intense	Dehydroxylation			
Illite		50-150 (135)	Small	Release of interlayer water	940-950	Small	Phase transformation to spinel
		370-620 (535)	Moderate	Dehydroxylation			
Montmorillonite		850-900	Small	Lattice destruction	900-920	Small	Phase transformation to spinel phase
		100-150 (137)	Moderate	Release of interlayer water			
		600-730 (685)	Moderate	Dehydroxylation			
Prochlorite	Mg <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	850-900	Small	Lattice destruction	860-900 (870)	Small	Formation of olivine (Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
		550-750 (650)	Intense	Decomposition of brucite layer			
		750-820 (796)	Small	Dehydration of talc layer			
		820-880 (842)	Small	Dehydration			
Mixed-layer illite- montmorillonite		50-150 (115) (137)	Small	Release of adsorbed and interlayer water	900-950 (945)	Small	Phase transformation
		450-580 (530)	Small	Dehydroxylation			
		600-650 (640)	Small	Dehydroxylation			
		950-1000	Small	Lattice destruction			
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	710-950 (915)	Moderate	Decarbonation			
Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	740-800 (780)	Intense	Decarbonation			
		315-910 (890)	Intense	Decarbonation			
Siderite	FeCO <sub>3</sub>	425-610	Moderate	Decarbonation			
Quartz	SiO <sub>2</sub>	570 (570)	Very small	Quartz inversion			
Gypsum	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	100-150 (145)	Intense	Dehydration	350-370	Very small	Phase transformation -CaSO <sub>4</sub>
		150-200 (174)	Intense	Dehydration			





ตารางที่ 2.4 สารประกอบแร่ธาตุที่พบในถ้ำถ่านหิน

Group	Typical Species and Approximate Formula
Shale	Muscovite(common potash mica), $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$
	Illite(soda mica), $Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$
	Montmorillonite(clay), $(Mg, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$
Kaolin	Kaolinite(clay), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
	Matahalloysite, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$
Sulfide	Pyrite and Marcacite, $FeS_2$
Carbonate	Calcite(limestone), $CaCO_3$
	Dolomite, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$
	Ankerite, $2CaCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot FeCO_3$
Chloride	Halite(common salt), $NaCl$
	Sylvite, $KCl$
Accessory Minerals	Occurring in minor quantities associated with the Shell group
	Quartz, $SiO_2$
	Apatite, $9CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot CaF_2$
	Felspar, $(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
	Zircon, $ZrSiO_4$
	Garnet, $3CaCO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$
	Diaspore, $Al_2O_3 \cdot H_2O$
	Hornblende, $CaO \cdot 3FeO \cdot 4SiO_2$
	Magnetite, $Fe_3O_4$
	Gypsum, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	Hematite, $Fe_2O_3$

ที่มา : Gorman (1973)

2. ปัญหาของถ้ำถ่านหินในเตาเผาและหม้อไอน้ำ (Mager, 1981)

เตาเผาและหม้อไอน้ำที่ใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง มักพบปัญหาของถ้ำถ่านหิน เกาะติดตามผนังของเตาเผา และผิวของท่อไอน้ำ ซึ่งเป็นสาเหตุของการทำให้เกิดการกัดกร่อน และสึกกร่อนของเตาเผาในเวลาต่อมา ที่ส่วนต่างๆ ของเครื่องมือ ดังนี้

2.1 เกาะสะสมบนเตาเผา (furnace eposite) มักเกิดบนส่วนของท่อน้ำที่อยู่ตามผนังเตา ทำให้เกิดการลดการถ่ายเทความร้อนจากเปลวไฟที่ไปยังผนังท่อที่ต่อไปยังท่อน้ำ มี



ไอน้ำเกิดขึ้นน้อย และก๊าซที่ปล่อยออกมาจากเตามีอุณหภูมิสูง ทำความเสียหายแก่เทอร์ไบน์ (turbine) อาจใช้โบลเวอร์ช่วยกำจัดเถ้าที่สะสมบนผนังเตาได้ แต่ถ้าเถ้าหลอมเหลวเป็นของแข็งสะสม โบลเวอร์จะไม่สามารถช่วยกำจัดได้ การสะสมของเถ้าหลอมเหลวบนผนังนี้เรียกว่าการเกิดสแล็ก (slagging)

2.2 การสะสมบนซูเปอร์ฮีตเตอร์ และ รีฮีตเตอร์ (superheater / reheater deposits) เกิดในส่วนของผิวท่อที่เป็นทางผ่านของเถ้า เรียกการสะสมชนิดนี้ว่า ฟาวลิง (fouling) ซึ่งเป็นคล้ายฉนวนกั้นการถ่ายเทความร้อนจาก ก๊าซร้อน และลดอัตราการถ่ายเทความร้อน ทำให้ความดันของก๊าซเพิ่มขึ้น อัตราการไหลของอากาศลดลง และอัตราการเผาไหม้ลดลง

2.3 การกัดกร่อนของผนังท่อ (wall - tube corrosion) พบในส่วนของผนังท่อที่มีการสะสมของเถ้าหนาแน่น มีปฏิกิริยาระหว่าง เหล็ก (Fe) กับ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  หรือ  $\text{K}_2\text{SO}_4$  เกิดเป็น  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  และ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  หรือ  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  และ  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  ซึ่งทำให้เกิดการกัดกร่อนของผนัง

2.4 การกัดกร่อนของซูเปอร์ฮีตเตอร์ และ รีฮีตเตอร์ (superheater / reheater corrosion) เกิดจากของผสมของ  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  และ  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  ที่เกิดขึ้นทำให้เกิดการกัดกร่อนของผิวท่อส่วนที่มาจากเกาะของเถ้าบนผิวโลหะ

2.5 การกัดกร่อนของเครื่องอุ่นอากาศ (air preheater corrosion) การกัดกร่อนนี้เกิดจาก  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่ได้จาก  $\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{SO}_3$  ที่มาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์

2.6 การสึกกร่อน (erosion) เป็นผลต่อเนื่องจากการสะสมและกัดกร่อนที่มากขึ้นบนผิวโลหะที่เป็นส่วนต่างๆ ของเตา รวมทั้งที่แผ่นซูเปอร์ฮีตเตอร์ รีฮีตเตอร์ และอีคอนโอไมเซอร์

ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (sulphur dioxide) (Kenneth, 1976)

ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นก๊าซไม่มีสีแต่มีรส ที่ระดับความเข้มข้นสูงมากพอจะมีกลิ่นจุนระคายจมูก แสงแดดและมลพิษอื่นๆ เช่น ไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาที่มีผลเป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์และกรดกำมะถันในที่สุด นอกจากนั้นหากอยู่ร่วมกับอนุภาคมลสารซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น มักกานีส เหล็ก และวานาเดียม จะเกิดมีปฏิกิริยาเติมออกซิเจน เกิดเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และกรดกำมะถันเช่นเดียวกัน หรือไม่เช่นนั้นละอองน้ำในอากาศซึ่งมีอิมโมเนียเจ็ปอยู่ด้วยก็อาจทำปฏิกิริยากับก๊าซนี้ เกิดเป็นกรดกำมะถันได้อีก



การสันดาปเชื้อเพลิงเพื่อใช้พลังงานในการดำรงชีวิตของมนุษย์ และการอุตสาหกรรม ทำให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังเกิดจากการผลิตปิโตรเลียม การถลุงโลหะ การทำเยื่อกระดาษ และการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง

#### 1 คุณสมบัติทางกายภาพของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์

ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นก๊าซไม่ติดไฟ ไม่เกิดการระเบิดและไม่มีสี ที่ระดับความเข้มข้นสูงกว่า 0.3-1.0 ppm ในอากาศ จะรับรู้ได้โดยประสาทสัมผัส ที่ความเข้มข้นสูงกว่า 3.0 ppm จะมีกลิ่นฉุน รู้สึกระคายเคืองต่อโพรงจมูกและเยื่อปอด เป็นก๊าซที่ละลายน้ำได้ดีโดยมีค่าการละลายอยู่ที่ 11.29 g/100 ml ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับก๊าซอื่น คือ ออกซิเจน ไนตริกออกไซด์ คาร์บอนมอนนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งมีค่าการละลาย 0.004, 0.006, 0.003 และ 0.169 g/100 ml ตามลำดับที่อุณหภูมิเดียวกัน

ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์มีค่าคงที่ทางกายภาพแสดงได้ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ตารางแสดงค่าคงที่ทางกายภาพของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์

Physical Constant of SO <sub>2</sub>	
Molecular weight	64.06
Density (g/l) (gas)	2.927 at 0 °C ; 1 atm
Specific gravity (liq)	1.434 at -10 °C
Molecular volume (ml) (liq)	44
Melting point ( °C )	-75.64
Boiling point ( °C )	-10.02
Critical temperture ( °C )	157.2
Critical pressure (atm)	77.7
Heat of fusion (Kcal/mol)	1.769
Heat of vaporization (Kcal/mol)	5.96
Dielectric constant (E )	13.8 at 14.5 °C
Vicosity (dyne sec/cm <sup>2</sup> )	0.0039 at 0 °C
Molecula boiling pointconstant ( °C/1000g)	1.45
Dipole moment (Debye unit)	1.61



2. ผลกระทบของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อสิ่งแวดล้อมและมนุษย์ (วงศ์พันธ์ , 2536)

ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นตัวที่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ ซึ่งมีผลกระทบต่อระบบทางเดินหายใจ ระคายเคืองต่อเยื่อตา อันตรายต่อปอดทำให้มีอาการแน่นหน้าอก หายใจถึงทำงานได้น้อยลง และยังมีผลต่อการเพาะปลูก เมื่อพืชได้รับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงๆ จะมีผลให้เซลล์ตายในระหว่างขอบใบหรือระหว่างเส้นใบ ในขั้นต้นจะมีลักษณะบวมน้ำใบจะร่วงไหม้ช้าหรือหลุดร่วงเฉพาะเซลล์ ตรงส่วนที่เหี่ยวแห้งเท่านั้น ทำให้ใบขาดกระรุ่งกระริ่ง

ในปี ค.ศ. 1967 US. Public Health Service ได้ประมาณระดับของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่สิ่งมีชีวิตสามารถยอมรับได้ ดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ระดับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่สิ่งมีชีวิตยอมรับได้

Exposure time interval	Approximate SO <sub>2</sub> Conc hazardous to human health (ppm)	Approximate SO <sub>2</sub> Conc hazardous to vegetation (ppm)
1 hr	0.5	0.8
1 day	0.2	0.3
4 days	0.15	0.2
1 month	0.07	0.09
1 year	0.01	0.01

ที่มา : เกริกชัย (2529)

การกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ (อรุณรัตน์ , 2528)

ในการนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิง จะก่อให้เกิดปัญหาด้านการกัดกร่อนและปัญหาเกี่ยวกับสภาวะเป็นพิษ เนื่องจากในถ่านหินมีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ เมื่อเผาไหม้แล้วจะให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ออกมา เมื่อก๊าซทั้งสองถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศจะกลายเป็นกรดซัลฟูริก (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) และกรดซัลฟูริก (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) เพื่อไม่ให้เกิดปัญหาต่างๆ จึงต้องมีการกำจัดกำมะถันในถ่านหิน ซึ่งกระบวนการกำจัดสามารถแบ่งออกเป็น 3 วิธีใหญ่ๆ คือ

1. วิธีการทางฟิสิกส์ เช่น electropolitic separation, magnetic separation
2. วิธีการชีววิทยา วิธีการนี้ใช้เชื้อจุลินทรีย์ในการย่อยสลายกำมะถันให้ลดน้อยลง
3. วิธีการเคมี คือใช้ปฏิกิริยาเคมีในการกำจัดกำมะถันให้น้อยลง



นอกจากนี้ยังแบ่งวิธีการขจัดกำมะถันได้ออกเป็น 3 ลักษณะตามช่วงเวลาการขจัด คือ

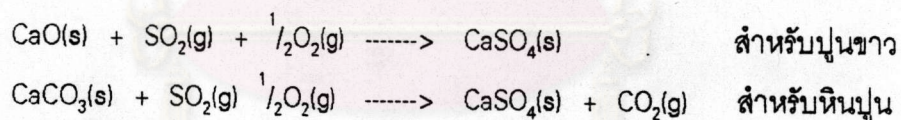
### 1. วิธีการขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้

ก. วิธีทางกายภาพ เป็นวิธีหนึ่งที่ยากและไม่สลับซับซ้อน แต่ขจัดได้แต่เฉพาะกำมะถันอนินทรีย์ (inorganic sulphur) เท่านั้น โดยอาศัยหลักของความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะ

ข. วิธีทางเคมี มีหลายวิธีด้วยกัน เช่น ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (hydrodesulphurization) และออกซิไดซัลเฟอร์ไรเซชัน (oxydesulphurization) โดยให้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยา ซึ่งกำมะถันอินทรีย์และกำมะถันไพไรต์เท่านั้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ส่วนกำมะถันซัลเฟตจะไม่ทำปฏิกิริยาและค้างอยู่ในเต้านั่นเอง

### 2. วิธีการขจัดกำมะถันขณะเผาไหม้

วิธีนี้ทำโดยการเติมสารเคมีบางชนิดลงไปในช่วงที่เกิดการเผาไหม้ แล้วให้สารเคมีที่เติมลงไปรวมตัวกับกำมะถันที่สลายตัวจากการเผาไหม้ เป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่ที่สามารถแยกออกจากการเผาไหม้ได้ ตัวอย่างเช่น การใช้ปูนขาว (lime) หินปูน (limestone) หรือโดโลไมต์ (dolomite) ผสมลงไประหว่างการเผาไหม้ถ่านหินในฟลูอิดไบลัด โดยถ่านหินที่ใช้มีขนาด 1 นิ้ว หรือเล็กกว่า 1 นิ้ว เมื่อเผาไหม้ถ่านหินจะเกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งถูกขจัดตามปฏิกิริยาดังนี้



จากปฏิกิริยาดังกล่าว เป็นปฏิกิริยาระหว่างก๊าซและของแข็ง ดังนั้นปฏิกิริยาจะเกิดดีหรือไม่ขึ้นกับพื้นที่ผิวและการสัมผัสของสารทั้งสอง ส่วนแคลเซียมซัลเฟต ( $\text{CaSO}_4$ ) ที่เกิดขึ้นสามารถกำจัดออกได้ง่ายโดยใช้เครื่องตกตะกอนไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic precipitator) หรือถุงกรอง (bag filter) เป็นต้น

### 3. วิธีการขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้

วิธีนี้เป็นการดึงเอาก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกจากฟลูอิดก๊าซ (flue gas) โดยมีกระบวนการดูดซับก๊าซที่เกิดขึ้น ซึ่งมีได้หลายวิธีต่างกันออกไป และมีประสิทธิภาพในการจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์แตกต่างกันไป



กระบวนการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกจากฟลูเก๊าส (เกริกชัย , 2529)

มีการวิจัยอย่างกว้างขวางเพื่อที่จะหาวิธีที่เหมาะสมในการดึงเอาก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกจากฟลูเก๊าสแต่ก็ยังไม่มียุติวิธีใดที่ให้ผลอย่างสมบูรณ์ อุปสรรคแรกเนื่องจาก ปกติก๊าซที่ปล่อยนั้นจะมีปริมาณมากแต่กลับมีซัลเฟอร์ไดออกไซด์ปะปนอยู่น้อย ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายสูงมาก และสอง by product ที่เกิดขึ้นนั้นมักเป็นของไม่มีคุณค่า และไม่สามารถนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ นอกจากนี้การที่ต้องดึงก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกจากฟลูเก๊าสซึ่งปกติจะมีอุณหภูมิสูงและความดันต่ำ ทำให้กระบวนการจัดจำเป็นต้องกระทำในสภาวะดังกล่าว และในฟลูเก๊าสเองนั้นก็ยังมียิ่งสิ่งสกปรกต่างๆ เจือปนอยู่ ซึ่งจะเป็นอุปสรรคต่อการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในฟลูเก๊าส ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายต่างๆ เพิ่มขึ้นไปอีก

สำหรับในปัจจุบันกรรมวิธีที่ใช้ในการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ อาจจะจัดแบ่งออกได้เป็น 4 กระบวนการดังต่อไปนี้คือ

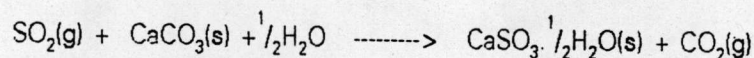
- ก. wet absorption process
- ข. catalytic oxidation process
- ค. wet and dry adsorption process
- ง. dry absorption process

ซึ่งรายละเอียดของกระบวนการแต่ละชนิดมีดังต่อไปนี้

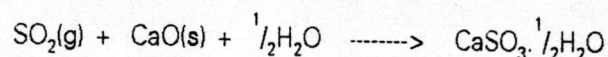
1. กระบวนการแบบ Wet Absorption Process

เป็นวิธีที่นิยมมากในระบบการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้มีการพัฒนาและศึกษาอย่างกว้างขวางทั่วโลก โดยมากเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้จะเป็นแบบ spray column reactor โดยให้ก๊าซกับของแข็งพ่นสวนทางกันลงมา กระบวนการต่างๆ มักแบ่งตามชนิดของสารเคมีที่ใช้ เช่น

1.1 Wet limestone process สารเคมีที่ใช้ใน wet scrubber คือ หินปูน ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นใน limestone scrubbing เป็นปฏิกิริยา



1.2 Lime process ระบบนี้ใช้ปูนขาว (lime) ในการทำปฏิกริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ปฏิกริยารวมของ lime scrubbing เป็นปฏิกิริยา





1.3 Magnesium oxide process มีลักษณะเดียวกับ calcium oxide และยังมีกระบวนการอื่นๆ อีกที่มีการศึกษา เช่น Aqueous sodium, Double alkali sulfuric acid เป็นต้น

## 2. กระบวนการแบบ Catalytic oxidation process

เป็นกระบวนการที่อาศัย catalytic oxidation เป็นพื้นฐาน ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ปะปนอยู่ในฟลูเกียส จะถูกผ่านไบน catalyst bed และถูกออกซิไดซ์ไปเป็น  $SO_3$  จึงทำปฏิกิริยากับน้ำได้กรดซัลฟูริก ซึ่งเป็น by product ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ ตัวอย่างของกระบวนการแบบนี้ ได้แก่ Monsanto catalytic oxidation and other process

## 3. กระบวนการแบบ Wet and dry absorption process

กระบวนการนี้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะถูกดึงออกจากกระแสของฟลูเกียส โดยการดูดซับ (adsorption) ไว้บนผิวของ Activated solid ซึ่งเป็นวิธีที่น่าสนใจมากเพราะสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ จากการวิจัยก็ได้สารดูดซับหลายชนิด เช่น Zeolite, Silica gel, และ Ion exchange resins ส่วนสารดูดซับที่มักใช้เชิงพาณิชย์มักจะใช้คาร์บอน

## 4. กระบวนการแบบ Dry absorption process (Hokkaido electric power plant, 1992)

กระบวนการในการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยวิธีการ dry absorption with reaction นี้เป็นกระบวนการที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีข้อดีกว่าระบบแบบ aqueous absorption คือสามารถใช้ในการบำบัดฟลูเกียสได้ในขณะที่มีอุณหภูมิสูง ทำให้ไม่ต้องมีระบบทำความเย็นเพื่อลดอุณหภูมิของฟลูเกียสลงมา ในระบบแบบนี้จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของก๊าซกับ absorbent ซึ่งปกติควรจะเป็นวัสดุที่มีราคาต่ำ เช่น หินปูน ปูนขาว เป็นต้น กระบวนการแบบนี้นิยมกันมากที่สุดได้แก่ แบบ limestone dry injection process แม้ว่าจะเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จำกัดก็ตาม สำหรับกระบวนการแบบที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ หรือ regenerable dry processes นั้นมีความยุ่งยากจากการที่ต้องมีการสูญเสียสารดูดซับไปบ้าง และจะต้องเสียค่าใช้จ่ายในการลงทุนสูง เพราะความซับซ้อนของระบบ regeneration แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการแบบนี้กำลังได้รับการพัฒนาอยู่

ลักษณะของสารดูดซับ (absorbent) ที่ใช้ในกระบวนการแบบนี้จะต้องมีพื้นที่ผิวสูง (high surface area) มีความพรุนสูง (high porosity) ซึ่งสามารถทำได้ด้วยวิธีกระตุ้นโดยวิธีต่างๆ เช่น การกระตุ้นด้วยไอน้ำ (steam curing) เพื่อให้ได้ activated solid หรือการทำ calcination เป็นต้น ตัวอย่างของกระบวนการแบบนี้คือ



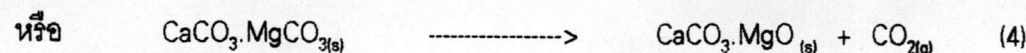
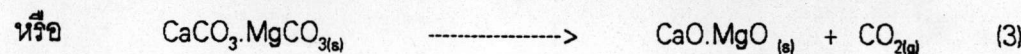
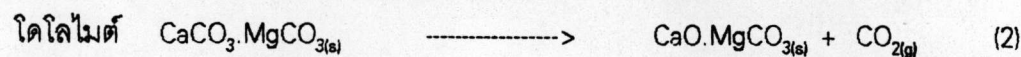
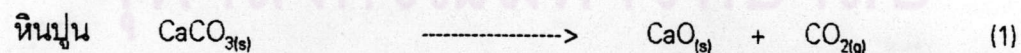
## 1. Injection of alkaline solid

แนวคิดของกระบวนการแบบนี้คือ การพ่นฝุ่นผงที่แห้งของโลหะอัลคาไลน์เข้าไปใน boiler firebox หรือพ่นเข้าไปในฟลูเก๊าส ให้ทำปฏิกิริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์แล้วจึงเก็บรวบรวมเอาผงที่ใช้แล้วเหล่านั้นออกมาพร้อมกับเถ้าลอย ซึ่งวิธีนี้นิยมทำกันมาก กระบวนการแบบหนึ่งที่ใช้วิธีนี้คือ กระบวนการแบบ Limestone หรือ Dolomite Injection ซึ่งใช้หินปูนหรือโดโลไมต์บดละเอียดพ่นเข้าไปในถ่านหินหรือเตาเผา ปัญหาหนึ่งของกระบวนการแบบนี้คือ ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของหินปูนและการกระจายตัวของหินปูน ซึ่งเป็นปัญหาทางด้านเทคนิค เพราะการเกิดการดูดซึ่มก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะปรากฏในช่วงสั้นๆ ในก๊าซที่ร้อน และจะเกิดเมื่อก๊าซมีการสัมผัสกับปูนขาวเท่านั้น การเกิด calcination นั้นปกติจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ  $2000^{\circ}\text{F}$  ทำให้ในการพ่นต้องมีการเลือกตำแหน่งที่มีความร้อนอยู่ในระดับดังกล่าว ซึ่งอุณหภูมิที่อยู่ในช่วง  $3000^{\circ}\text{F}$  นั้นมักจะอยู่บริเวณกันเตา ถ้าหากพ่นลงไปไม่ดีก็อาจจะทำให้ไฟดับได้ ส่วนการที่จะพ่นลงไปในเรื่องเพลิงก็จะทำให้อุณหภูมิในการเผาไหม้ตกลง

ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับหินปูนที่เกิดการ calcination แล้ว ประสิทธิภาพในการกำจัดขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายชนิด เช่นปริมาณของหินปูนที่ใช้โดยปกติใช้หินปูนในปริมาณที่ได้จากการคำนวณทาง stoichiometric จะสามารถกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในก๊าซร้อนได้ประมาณ 20 % และหากเพิ่มหินปูนเกินพอ 75% ก็จะสามารถลดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ถึง 40-50% เช่นเดียวกัน ถ้าหากลดปริมาณหินปูนลงก็จะทำให้ประสิทธิภาพลดลง ข้อดีของระบบนี้คือ สามารถที่จะประยุกต์ใช้กับโรงไฟฟ้าที่ใช้ถ่านหินหรือน้ำมัน ง่ายในการติดตั้ง ใช้งานและลงทุนน้อย แต่ข้อเสียก็คือโดยทั่วไปมักมีประสิทธิผลต่ำคือประมาณ 25-35% ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นดังนี้

ปฏิกิริยาแคลซิเนชัน (Calcination)(อรุณรัตน์ , 2528)

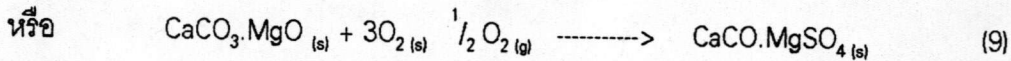
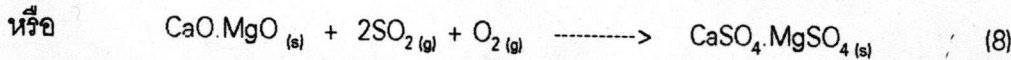
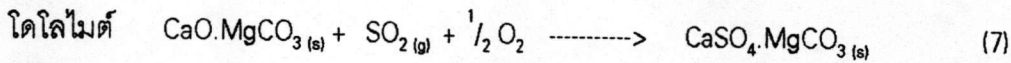
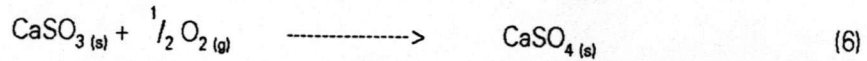
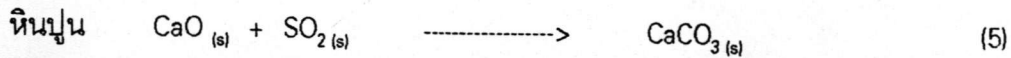
เป็นปฏิกิริยาการสลายตัวของตัวดูดจับ (sorbent) เมื่อได้รับพลังงานความร้อนเกิดขึ้นเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีความพรุนและว่างไวต่อปฏิกิริยา



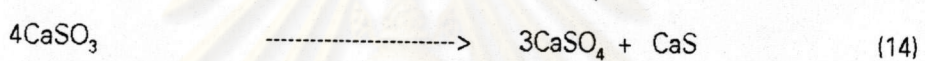
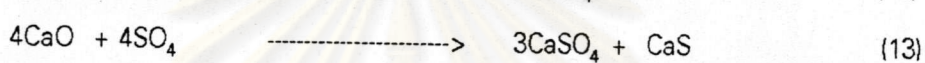
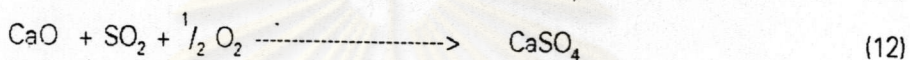
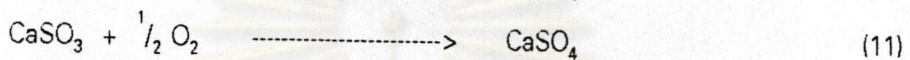
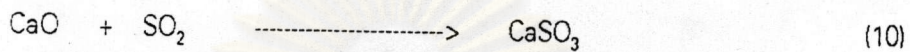
ปฏิกิริยาซัลเฟชัน (Sulfation)

ปฏิกิริยาคำคัญระหว่างก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์และสารประกอบออกไซด์ ในบรรยากาศที่มีออกซิเจนมากเกินพอ เกิดเป็นสารประกอบซัลเฟต มีสีน้ำตาล ภายในรูปพูนบริเวณผิวของอนุภาคจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้





ในกรณีที่ใช้ปูนขาว (Lime) เป็นสารดูดซับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นและรายละเอียดกลไกของปฏิกิริยาระหว่างปูนขาวกับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ มีรายละเอียดดังนี้

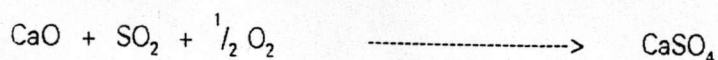


#### รายละเอียดในการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ปฏิกิริยาเคมีระหว่างปูนขาวกับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จะไม่เกิดที่อุณหภูมิบรรยากาศ (Atmospheric temperature) ปฏิกิริยาซัลเฟชันอาจดำเนินไปตามปฏิกิริยาที่ (10) หรือ (12) ก็ได้แล้วแต่อุณหภูมิ การเกิดแคลเซียมซัลไฟต์ ( $\text{CaSO}_3$ ) จะเป็นไปตามปฏิกิริยาที่ (10) ได้ต่อเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า  $650^\circ\text{C}$  อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ (10) จะช้ามาก ซึ่งเป็นข้อสนับสนุนว่าพบแคลเซียมซัลไฟต์ ( $\text{CaSO}_3$ ) น้อยมาก ปฏิกิริยาออกซิเดชันตามสมการที่ (12) มีความเป็นไปได้มากเมื่อมีก๊าซออกซิเจนประมาณ 3% ในวัฏภาคก๊าซ

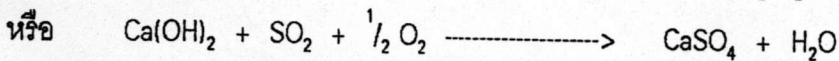
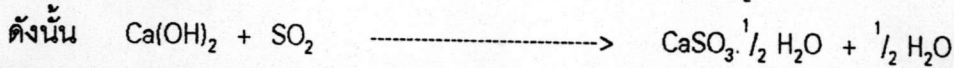
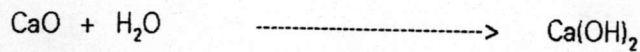
โดยปกติถ้ามีก๊าซออกซิเจนในวัฏภาคก๊าซ ซัลไฟต์จะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นซัลเฟตซึ่งเป็นรูปแบบที่เสถียรมากกว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ จะเกิดปฏิกิริยาเคมีตามสมการ (13) และ (14) ปฏิกิริยาตามสมการที่ (14) เกิดจากความไม่ได้ส่วนของซัลไฟต์จึงสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์ คือ แคลเซียมซัลไฟด์ ( $\text{CaS}$ ) แทนที่จะเกิดตามสมการที่ (11) แต่ถ้ามีก๊าซออกซิเจนอยู่ในวัฏภาคก๊าซตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์ความเป็นไปได้ที่จะเกิดซัลเฟต ( $\text{CaSO}_4$ ) ตามสมการที่ (11) มากกว่าเกิดซัลไฟด์ ( $\text{CaS}$ ) ตามสมการที่ (14) ที่อุณหภูมิปฏิบัติการ

สำหรับในงานวิจัยนี้ จะใช้แก๊สที่มีส่วนประกอบของ  $\text{CaO}$  และปูนขาว ( $\text{CaO}$ ) เป็นตัวดูดซับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{CaO}$  กับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เป็นไปตามปฏิกิริยาดังนี้คือ (Hsia, 1993)



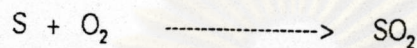


หรือจากงานวิจัยใช้อุณหภูมิในช่วงต่ำ ดังนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาระหว่างปูนขาวกับไอน้ำได้ด้วย ดังนี้



โดยมีกลไกของการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ (พัชรีย์ , 2533)

1. การเกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในห้องเผาไหม้



2. การเกิดออกซิเดชันของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ไปเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ในวัฏภาคก๊าซ

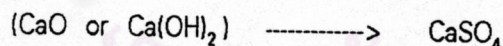


การเกิดปฏิกิริยาในขั้นนี้ อาจถูกเร่งให้เกิดโดยอาศัยคะตาลิสต์ ซึ่งคะตาลิสต์นั้นอาจเป็นสารพวกสารเจือปน (impurity) ที่มีอยู่ในถ่านหิน เช่น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  เป็นต้น ซึ่งจะมีในปริมาณที่แตกต่างออกไป

3. การแพร่ผ่านของก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ไปยังผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับอนุภาคของแข็ง

4. การแพร่ผ่านของก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ผ่านชั้นของแคลเซียมซัลเฟต ( $\text{CaSO}_4$ ) ที่เกิดอยู่บริเวณด้านนอกของอนุภาคไปยังส่วนของแคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา

5. ปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{CaO}$  หรือ  $\text{Ca(OH)}_2$  กับ  $\text{SO}_3$  เป็นไปดังนี้



การนำเถ้าลอยมาใช้ในการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Ferraiolo , 1990)

ในรอบหลายสิบปีที่ผ่านมาได้มีผู้สนใจที่จะนำเอาเถ้าลอยมาประยุกต์ในการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์อยู่เป็นจำนวนมากไม่น้อย เนื่องจากเถ้าลอยมีสารประกอบอินทรีย์อยู่หลายชนิดที่มีคุณสมบัติที่จะทำปฏิกิริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ และขณะเดียวกันปัญหาจากฝุ่นละอองของเถ้าลอยเองก็เป็นปัญหาสำคัญประการหนึ่ง กระบวนการที่ถูกนำมาใช้ในการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยทั่วไปมักเป็นกระบวนการแบบ Wet absorption process และ Dry absorption process ซึ่งในที่นี้จะยกตัวอย่างกระบวนการที่ทำการศึกษาวិชา



### 1. Dry process flue gas desulphurizer utilizing fly ash

เป็นกระบวนการดูดซึ่มแบบแห้ง โดยนำเอาเถ้าลอยมาเป็นส่วนประกอบในการผลิตสารดูดซึ่ม (absorbent) ร่วมกับปูนขาว (CaO) ที่จะใช้ในการดูดซึ่มก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งมีข้อดีดังนี้

1.1 เถ้าลอยมีพวกร alkalinity อยู่สูง โดยจะประกอบด้วยแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ประมาณ 15% ซึ่งกว่า 40% สามารถจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ (หรือ 6% ของเถ้าลอยทั้งหมด) แต่ก็ต้องมีการเติมปูนขาวลงไปอีกเพื่อให้ประสิทธิภาพการจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์อยู่ในเกณฑ์สูง

1.2 เถ้าลอยเป็นของไม่มีค่าทางเศรษฐกิจ ดังนั้นถ้าสามารถพัฒนานำมาใช้จะเป็นการลดต้นทุนในการจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์

1.3 เถ้าที่ใช้แล้วสามารถนำมาถมที่ทำทาง เนื่องจากมีส่วนประกอบของยิปซัมจากปฏิกิริยาการดูดซึ่ม ทำให้มีความแข็งแรงมากขึ้น ไม่ก่อให้เกิดปัญหามลพิษและเสียค่าใช้จ่ายไม่มาก

1.4 ในกระบวนการแบบแห้งสามารถทำปฏิกิริยาได้ในอุณหภูมิที่สูง ดังนั้นไม่จำเป็นต้องลดอุณหภูมิของฟลูก๊าสลงมา จึงประหยัดค่าใช้จ่ายในการสร้างระบบทำความเย็น

1.5 ในกระบวนการแบบแห้งเป็นกระบวนการระหว่างก๊าซกับของแข็งซึ่งปกติจะใช้วัสดุที่มีราคาถูกอยู่แล้ว

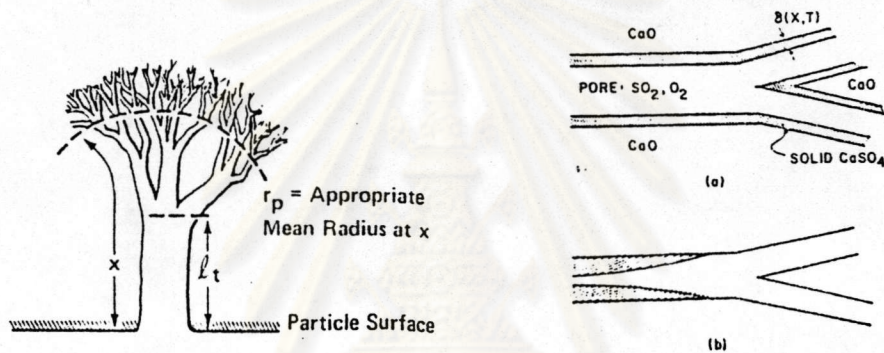
### ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาเคมี (Slack, 1971)

1. คุณสมบัติทางกายภาพของปูนขาว (CaO) คุณสมบัตินี้คือ ขนาดและปริมาตรของรูพรุน (pore size and pore volume) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (pore size distribution) พื้นที่ผิวสัมผัส (surface area) ตลอดจนสิ่งเจือปนที่มีในปูนขาว

รูพรุนของ CaO ต้องมีขนาดพอเหมาะ ไม่เล็กหรือใหญ่จนเกินไป และมีปริมาตรรูพรุนมากพอให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์แพร่ผ่านจากวัฏภาคก๊าซเข้าไปในอนุภาคของ CaO ด้วยอัตราเร็วที่สุด กล่าวคือมีก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่จะทำปฏิกิริยากับ CaO ได้ตลอดเวลา ถ้าขนาดของรูพรุนเล็กไปจะทำให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ไม่สามารถแพร่ผ่านเข้าไปถึงพื้นผิวของ CaO ในส่วนที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา เนื่องจากมีการอุดตันจากแคลเซียมซัลเฟต (CaSO<sub>4</sub>) อย่างรวดเร็ว ลักษณะการเข้าทำปฏิกิริยาของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับปูนขาวแสดงได้ดังภาพที่ 2.6 ถ้าขนาดรูพรุนใหญ่เกินไปจะทำให้พื้นที่ผิวส่วนที่มีประโยชน์ในการทำปฏิกิริยา (reactive site) ของ CaO มีน้อยหรือกล่าวได้ว่ามีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อย มีผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้น้อยลง แต่ขนาดรูพรุนใหญ่ทำประสิทธิภาพการดูดซึ่มก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ดีกว่ารูพรุนเล็ก เพราะก๊าซซัลเฟอร์ได



ไดออกไซด์แพร่ผ่านสะดวก ขนาดรูพรุนในอุดมคติมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.2-0.3 ไมโครเมตร ถ้ารูพรุนขนาดเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร จะถูกอุดตันโดย  $\text{CaSO}_4$  อย่างรวดเร็ว แต่ถ้าใหญ่กว่า 0.3 ไมโครเมตร พื้นที่ผิวที่ใช้ทำปฏิกิริยาจะลดลงอย่างรวดเร็วเช่นกัน พบว่าขนาดของอนุภาคที่เหมาะสมที่สุดประมาณ 3-8 ไมโครเมตร



รูปที่ 2.6 แสดงถึงลักษณะการเข้าทำปฏิกิริยาของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับปูนขาว (CaO)  
ที่มา : Simon (1987)

2. อัตราส่วนของ CaO ต่อก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยโมล ตามสมการเคมีพบว่า CaO ทำปฏิกิริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 แต่ความเป็นจริงจะต้องใช้ CaO มากกว่า เนื่องจากไม่สามารถใช้ CaO ได้เต็มประสิทธิภาพ เป็นผลมาจาก  $\text{CaSO}_4$  จะเข้าไปอุดตันในรูพรุนของ CaO ทำให้ CaO บางส่วนไม่ถูกทำปฏิกิริยา ส่วนมากต้องใช้อัตราส่วนนี้มากกว่า 3 จึงจะให้ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นที่น่าพอใจ

3. อุณหภูมิ จะต้องพิจารณาตัวแปรอื่นประกอบด้วย เช่นความเข้มข้นของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เป็นต้น

4. เวลาในการทำปฏิกิริยา (residence time)



5. ความเข้มข้นของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อพิจารณาทางด้านจลนศาสตร์ พบว่าปฏิกิริยาระหว่างปูนขาวเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จึงเป็นตัวแปรสำคัญเมื่อปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยารวม (reaction control) ถ้าความเข้มข้นของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์สูงจะทำให้ปฏิกิริยาในตอนต้นเร็วมาก มีผลให้เกิด  $\text{CaSO}_4$  เข้าไปอุดตันรูพรุนของ  $\text{CaO}$  อย่างรวดเร็ว ปฏิกิริยาจึงช้าลงตามลำดับ ตามทฤษฎีอัตราเร็วปฏิกิริยา (reaction rate theory) กล่าวว่าปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาการแพร่ (diffusion control)

6. ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) excess air ในวัฏภาคก๊าซจะเป็นผลดีในการผลักดันให้ปฏิกิริยา  $\text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CaSO}_4$  ดำเนินไปข้างหน้า

7. ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ปฏิกิริยาออกซิเดชันและซัลเฟชันเป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญในการควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาทั้งหมด ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซึ่มก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ F. Gioia และ G. Mura พบว่า  $\text{V}_2\text{O}_5$  ประมาณ 0.1% ที่เติมลงในปูนขาวจะช่วยให้เกิดการดูดซึ่มก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ดีมาก นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อมี  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ประมาณ 1% จะทำให้ประสิทธิภาพการดูดซึ่มก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ดีขึ้นกว่าเดิม 50% นอกเหนือจาก  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  แล้ว สารประกอบอื่นที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งคือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  เป็นต้น ส่วนตัวยับยั้งปฏิกิริยาซัลเฟชัน (inhibition effect on sulfation reaction) เช่น  $\text{SnCl}_2$

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Desal และ Yang (1983) ศึกษาอิทธิพลของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟชัน (sulfation reaction) ในห้องเผาไหม้แบบฟลูอิโดซ์เบด พบว่า  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  แม้ปริมาณเพียงเล็กน้อย (ประมาณ 1.08%) ที่เคลือบลงบนผิวของ  $\text{CaO}$  จะช่วยให้ประสิทธิภาพในการดูดซึ่มก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ดีกว่าเมื่อไม่มีการเคลือบ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ถึง 65% และความต้องการ  $\text{CaO}$  ลดลงประมาณ 40% แต่เมื่อเพิ่ม  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เป็น 3.2% ผลการจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะดีขึ้นในช่วงแรก เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 1 ชั่วโมงประสิทธิภาพการดูดซึ่มก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะลดลง ซึ่งอธิบายได้ว่าการที่  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เป็น n-type semiconductor ที่มีอิเล็กตรอนมากเกินพอ นั่นคือมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง ดังนั้นจึงมีผลทำให้  $\text{CaO}$  มีความสามารถในการทำปฏิกิริยา (activity) สูงขึ้น นอกจากนี้พบว่าสารประกอบ  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  และ  $\text{SnO}_2$  ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซึ่มก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้เล็กน้อย



Hartman และ Conghlin (1976) ศึกษาปฏิกิริยาของ  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  และ  $\text{CaO}$  โดยอาศัย Grain theory มาอ้างอิงเพื่อใช้สร้างสมการคณิตศาสตร์อธิบายการถ่ายเทมวลสารและปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นพบว่าอัตราการเปลี่ยน  $\text{CaO}$  เป็น  $\text{CaSO}_4$  ขึ้นอยู่กับอิทธิพลของตัวแปรหลายตัว อาทิ ความพรุน (porosity) ของ  $\text{CaO}$  ขนาดรูพรุนในอนุภาค  $\text{CaO}$  ความเข้มข้นของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์และอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเป็นต้น

Gioin และ Mura (1980) ได้แสดงสมการทางคณิตศาสตร์ โดยอ้างกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ตั้งสมมุติฐานว่า  $\text{SO}_2$  ถูกออกซิไดซ์กลายเป็น  $\text{SO}_3$  ก่อน จากนั้น  $\text{SO}_3$  จึงแพร่ผ่านเข้าไปในชั้นของรูพรุนของ  $\text{CaO}$  ทำปฏิกิริยาเป็น  $\text{CaSO}_4$  ซึ่งผลของสมการที่แสดงนี้สอดคล้องกับข้อมูลการทดลอง ตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการขจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ อาทิ เวลาในการทำปฏิกิริยา (residence time) อุณหภูมิ โครงสร้างของรูพรุน เป็นต้น

ในปีต่อมา (1980) ทั้งสองได้เสนอผลงานวิจัยที่เกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เช่น การเติม  $\text{V}_2\text{O}_5$  น้อยกว่า 0.1% จะทำให้การขจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ดีมาก

Simon G.A. (1987) ศึกษาการดูดซับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยปูนขาว โดยเสนอแบบจำลองเพื่ออธิบายการเกิดซัลเฟตไว้ว่า มีโครงสร้างของรูพรุนเป็นรูปต้นไม้ รูพรุนที่ขนาดเล็กเส้นผ่านศูนย์กลาง 1-10 ไมโครเมตร ถูกควบคุมทางจลนศาสตร์และมีแนวโน้มว่าจะเติมรูพรุนที่มีขนาดเล็กที่สุดก่อน อนุภาคปูนขาวสูญเสียพื้นที่ผิวภายใน ทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาลดลง ส่วนรูพรุนที่มีขนาดใหญ่เส้นผ่านศูนย์กลาง 100 ไมโครเมตรถึง 1 มิลลิเมตร ถูกควบคุมด้วยการแพร่ผ่าน  $\text{CaSO}_4$  เกิดการอุดตันทำให้ผิวสัมผัสลดลง มีความต้านทานการแพร่มากขึ้น  $\text{CaO}$  ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา จึงมีโอกาสทำปฏิกิริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์น้อยลง

Smith และคณะ (1980) ศึกษาสารที่ระเหยได้จากถ่านลอย พบว่าเมื่อให้ความร้อนแก่ถ่านลอยจนถึงอุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  สารที่สามารถระเหยได้จะระเหยออกมาอย่างสมบูรณ์ เช่น  $\text{Hg}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  เป็นต้น และพบว่าก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์สามารถระเหยได้เมื่ออุณหภูมิสูงถึง  $300^\circ\text{C}$  และจะเพิ่มปริมาณมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น