หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

หฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชนิดและคุณสมบัติของถ่านหิน

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงธรรมชาติชนิดหนึ่ง เกิดจากการสะสมตัวของซากพืชเป็นระยะเวลานานนับล้านปี ในสภาพแวดล้อมที่เหมาะสม ผ่านการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมีในกระบวนการธรณีวิทยา โดยได้รับอิทธิพลจากความร้อนและความดันของพื้นผิวโลก ทำให้ซากพืชที่ทับถมกันนี้แปรสภาพเป็นถ่านหินชนิดต่าง ๆ โดยมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ คาร์บอน (C) และไฮโดรเจน (H) อาจจะมีแร่ธาตุอื่น ๆ เจือปนอยู่บ้าง เช่น กำมะถัน (S) ออกซิเจน (O) ไนโตรเจน (N) เป็นต้น ถ่านหินที่มีอายุมากที่สุดประมาณว่ามากกว่า 250 ล้านปี ส่วนอายุน้อยที่สุดประมาณ 20 ล้านปี

นักธรณีวิทยาได้จัดแบ่งถ่านหินโดยคำนึงถึงคุณภาพในการให้พลังงาน ดังนี้

ก. พีท (peat) ประกอบด้วยซากพืชบางส่วน ซึ่งได้สลายตัวไปแล้ว ยังปรากฏให้เห็นร่องรอยของเนื้อไม้อยู่ ลักษณะเป็นสีน้ำตาลมัน มีรูพรุนคล้ายฟองน้ำ มีปริมาณออกซิเจนและน้ำค่อนข้างสูง ให้ค่าความร้อนน้อย เมื่อติดไฟจะมีควันมาก

ข. ลิกไนท์ (lignite) หรือถ่านหินสีน้ำตาล (brown coal) เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำที่สุด วิวัฒนาการมาจากพีท และยังปรากฏร่องรอยของเนื้อไม้อยู่ มีสีน้ำตาล มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง (อาจถึง 30%) มีความชื้นสูง ให้ค่าความร้อนต่ำ ไม่สามารถขนส่งเป็นระยะทางไกล ๆ หรือกองเก็บเป็นเวลานานได้ เพราะมีโอกาสเกิดการติดไฟได้เอง (spontaneous combustion)

ค. ซับบิทูมินัส (subbituminous) เป็นถ่านหินที่มีสีดำคล้ายขี้ผึ้ง ให้ค่าความร้อนสูงกว่าลิกไนท์ สามารถนำไปแปรสภาพเป็นเชื้อเพลิงเหลว หรือก๊าซ

ง. บิทูมินัส (bituminous) เป็นถ่านหินคุณภาพสูง ใช้เวลาในการแปรสภาพยาวนานกว่าลิกไนท์ เนื้อแน่นแข็ง มีสีดำ มักประกอบด้วยถ่านหินที่มีลักษณะมันวาว ไม่มีร่องรอยของเนื้อไม้ปรากฏอยู่ มีเถ้าต่ำ ให้ควันน้อย ให้ค่าความร้อนสูง เหมาะสำหรับผลิตเป็นถ่านโค้ก นิยม

ใช้กันแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ

จ. แอนทราไซต์ (anthracite) เป็นถ่านหินคุณภาพดีที่สุด มีสีดำสนิท เป็นมันวาว มีความแข็งมาก และมีคาร์บอนสูงมาก อาจถึง 90% ในขณะที่มีความชื้นต่ำ ติดไฟยากแต่ให้ค่าความร้อนสูง ให้ระยะเวลาในการเผาไหม้ยาวนาน

นอกจากนี้ยังมีการแบ่งถ่านหินตามศักดิ์ (rank) (3) โดยวิธีมาตรฐาน ASTM ได้เป็น 4 ชั้นใหญ่ ๆ คือ ลิกไนท์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัส และแอนทราไซต์ โดยเรียงจากคุณภาพต่ำถึงสูง พิจารณาจากองค์ประกอบที่สำคัญ คิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก เช่น คาร์บอนคงตัว สารระเหย ความชื้น เถ้า กำมะถัน และค่าความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 การแบ่งถ่านหินตามศักดิ์ โดยวิธี ASTM D 388 (4)

Classification of Coals by Rank[A]

Class	Group	Fixed Carbon Limits, percent (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Volatile Matter Limits, percent (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Calorific Value Limits, Btu per pound (Moist,[B] Mineral-Matter-Free Basis)		Agglomerating Character
		Equal or Greater Than	Less Than	Greater Than	Equal or Less Than	Equal or Greater Than	Less Than	
I. Anthracitic	1. Meta-anthracite	98	...	...	2	...	...	nonagglomerating
	2. Anthracite	92	98	2	8	...	...	
	3. Semianthracite[C]	86	92	8	14	...	...	
II. Bituminous	1. Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	...	...	commonly agglomerating[D]
	2. Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	...	...	
	3. High volatile *A* bituminous coal	...	69	31	...	14 000[D]	...	
	4. High volatile *B* bituminous coal	...	...	...	...	13 000[D]	14 000	
	5. High volatile *C* bituminous coal	...	...	...	...	11 500	13 000	
						10 500	11 500	agglomerating
III. Subbituminous	1. Subbituminous *A* coal	...	...	...	...	10 500	11 500	nonagglomerating
	2. Subbituminous *B* coal	...	...	...	...	9 500	10 500	
	3. Subbituminous *C* coal	...	...	...	...	8 300	9 500	
IV. Lignitic	1. Lignite *A*	...	...	...	...	6 300	8 300	
	2. Lignite *B*	...	...	...	...	...	6 300	

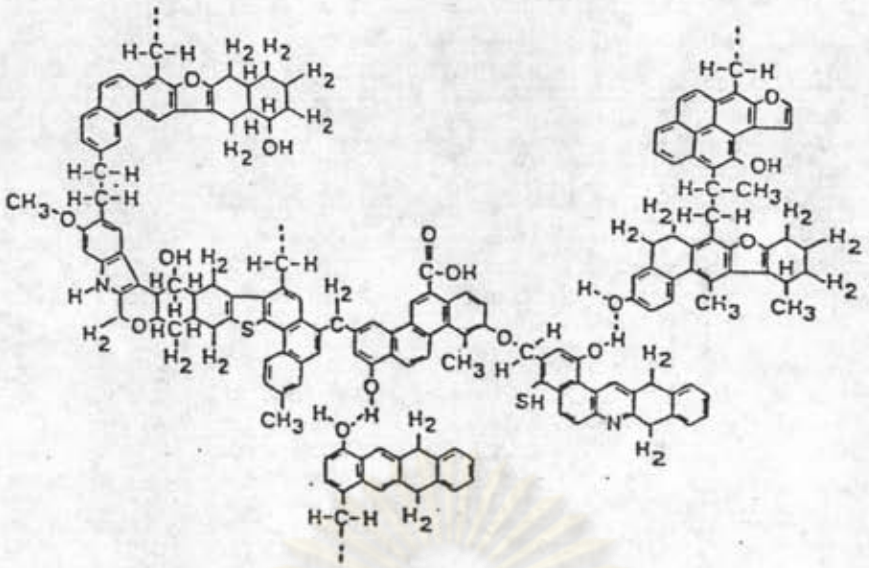
[A] This classification does not apply to certain coals, as discussed in Note 1.
[B] Moist refers to coal containing its natural inherent moisture but not including visible water on the surface of the coal.
[C] If agglomerating, classify in low-volatile group of the bituminous class.
[D] Coals having 69 % or more fixed carbon on the dry, mineral-matter-free basis shall be classified according to fixed carbon, regardless of calorific value.
[E] It is recognized that there may be nonagglomerating varieties in these groups of the bituminous class, and that there are notable exceptions in high volatile *C* bituminous group.

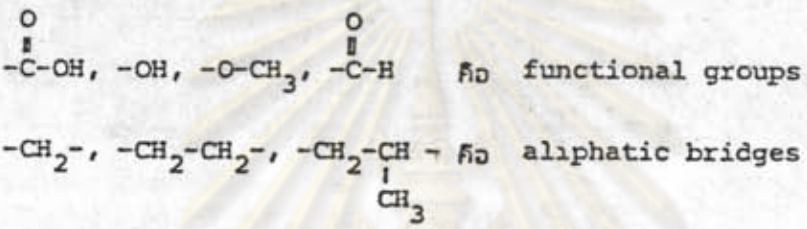
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 โครงสร้างและองค์ประกอบของถ่านหิน

ธาตุส่วนใหญ่ที่เป็นองค์ประกอบของถ่านหิน คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ธาตุที่มีปริมาณน้อย คือ กำมะถัน ไนโตรเจน ซิลิกอน อลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และติตาเนียม นอกจากนี้ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของดินจะเป็นธาตุที่พบในถ่านหินด้วย คาร์บอนเป็นธาตุที่มีมากที่สุด และอยู่ในโครงสร้างถ่านหินที่เป็นส่วนอินทรีย์ (organic coal matrix) ซึ่งเป็นส่วนที่ให้พลังงานของถ่านหิน ในส่วนนี้จะมีธาตุไฮโดรเจน กำมะถัน ออกซิเจน ไนโตรเจน ประกอบอยู่ด้วยเล็กน้อย เรียกส่วนนี้ทั้งหมดว่า maceral สำหรับธาตุอื่น ๆ ที่เป็นสารประกอบอนินทรีย์อยู่กระจัดกระจายทั่วไปในถ่านหิน เรียกว่า mineral matter (crystalline inorganic compound) (5)

เมื่อนำถ่านหินไปเผาไหม้เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิง ส่วน maceral จะกลายเป็นก๊าซ และส่วน mineral matter จะยังคงเหลือจากการเผาไหม้เป็นเถ้า (ash) แต่จะมีสารประกอบแร่ธาตุบางตัวไม่เปลี่ยนเป็นเถ้า เช่น ที่อุณหภูมิสูง ๆ คาร์บอเนตจะสลายตัวกลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ กำมะถันสลายตัวเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไพไรต์ถูกออกซิไดซ์ ส่วนเหล็กเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ของเหล็กซึ่งเป็นส่วนประกอบของเถ้า ปริมาณธาตุต่าง ๆ ที่มีในถ่านหินขึ้นอยู่กับกระบวนการเกิดถ่านหิน (coalification) โดยเริ่มจากซากพืชจนเป็นถ่านหินตามที่กล่าวแล้วในหัวข้อ 2.1 พบว่า เมื่อศักดิ์ (rank) หรือคุณภาพของถ่านหินสูงขึ้น จะมีปริมาณคาร์บอนมากขึ้น เนื่องจากในกระบวนการเกิดถ่านหินมีการขจัดไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน ออกไปเป็นปริมาณมากในรูปก๊าซมีเทน (methane) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในกระบวนการ pyrolysis จะมีการขจัดไฮโดรเจนและออกซิเจนอย่างสมบูรณ์ คาร์บอนยังคงอยู่ ส่วนไนโตรเจนและกำมะถันเหลือในปริมาณน้อยมาก แม้ว่าถ่านหินจะเป็นที่รู้จักนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในระยะเวลายาวนานแล้ว แต่โครงสร้างทางเคมี หรือสูตรโมเลกุลนั้น ยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด ตามความเข้าใจของนักวิทยาศาสตร์คิดว่าโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินประกอบด้วยโมเลกุลของวงแหวนอะโรมาติก (aromatic) และไฮโดรอะโรมาติก (hydroaromatic) เกาะกันอยู่เป็นกลุ่ม ๆ แต่ละกลุ่มอาจเชื่อมกันด้วยแขนของโมเลกุลอะลิฟาติก (aliphatic) ภายในกลุ่มแต่ละกลุ่มยังมีวงแหวนที่มีอะตอมของธาตุออกซิเจน กำมะถัน หรือไนโตรเจน ประกอบอยู่กับคาร์บอน รวมทั้งกลุ่มที่ทำหน้าที่เป็นกรด ด่าง อีเทอร์ หรือ functional group อื่น ๆ (6) ซึ่งแสดงเป็นโมเลกุลสมมติในรูปที่ 2.1





รูปที่ 2.1 โมเลกุลสมมติของถ่านหิน (6)

เมื่อพิจารณาสมบัติทางเคมี พบว่าโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนโครงสร้างอินทรีย์ (organic structure) และส่วนที่เป็นแร่ธาตุ

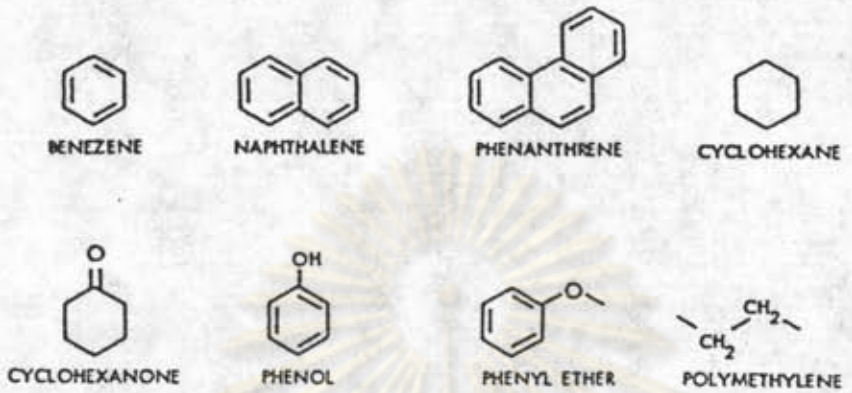
ก. โครงสร้างอินทรีย์ (organic structure) พิจารณาปริมาณธาตุโดยน้ำหนักเมื่อไม่คิดความชื้น (dry mineral matter free element) ในถ่านหิน พบว่ามีคาร์บอนประมาณ 90-97 ส่วน ไฮโดรเจน 3-5 ส่วน ออกซิเจน 1-2 ส่วน และมีกำมะถันกับไนโตรเจนในส่วนโครงสร้างอินทรีย์ 1-2 ส่วน เมื่อคิดเทียบจากอัตราส่วนโดยน้ำหนักอะตอมของธาตุ (atomic ratio) ไฮโดรเจนจะเป็นองค์ประกอบหนึ่งที่สำคัญของโครงสร้างถ่านหิน ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 อัตราส่วนโดยน้ำหนักอะตอมของธาตุในถ่านหินศักดิ์ต่าง ๆ (5)

Coal rank	Atomic ratio				
	C	H	O	N	S
Anthracite	100	50	2-5	1-2	1/2-1
Bituminous	100	70	4-8	1-2	1/2-1
Subbituminous	100	80	10-20	1-2	1/2-1
Lignite	100	80	20-25	1-2	1/2-1

เมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอน และออกซิเจนต่อคาร์บอนจะลดลง ส่วนกำมะถันและไนโตรเจนมีค่าน้อยมาก จนไม่มีความสำคัญ สารประกอบอินทรีย์ที่พบในโครงสร้างถ่านหินที่สำคัญ ๆ ได้แก่ benzene, cyclohexane, cyclohexanone, methylene, napthalene, phenol, phenylether, polymethylene, phenanthrene และสารประกอบพวก dihydroaromatic เช่น carbazol benzathiophene และ pyridine ส่วน functional group ต่าง ๆ ที่มีคือ hydroxy, carboxy, amino และ thiol ดังแสดงในรูปที่ 2.2

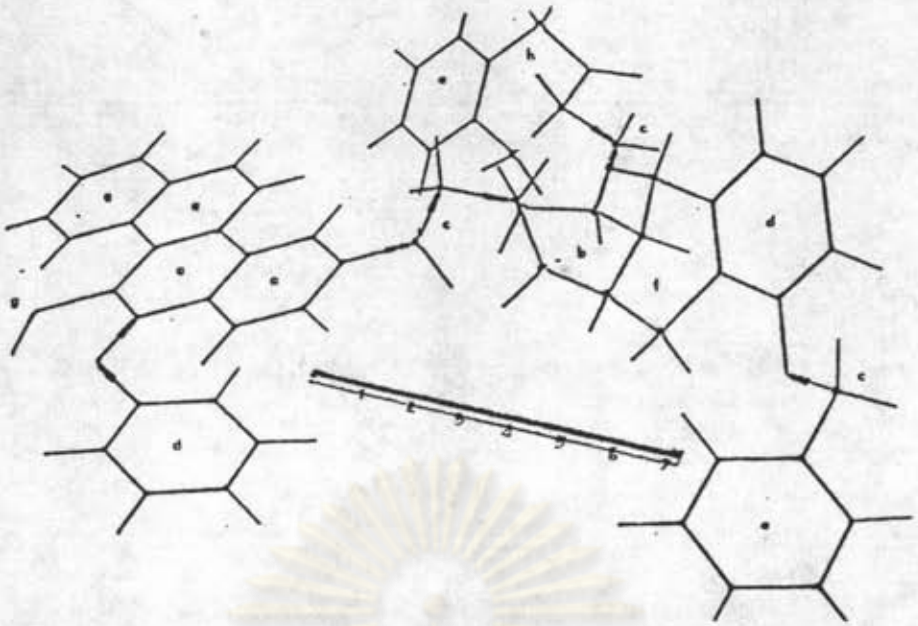
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างสารประกอบอินทรีย์ในถ่านหิน (5)

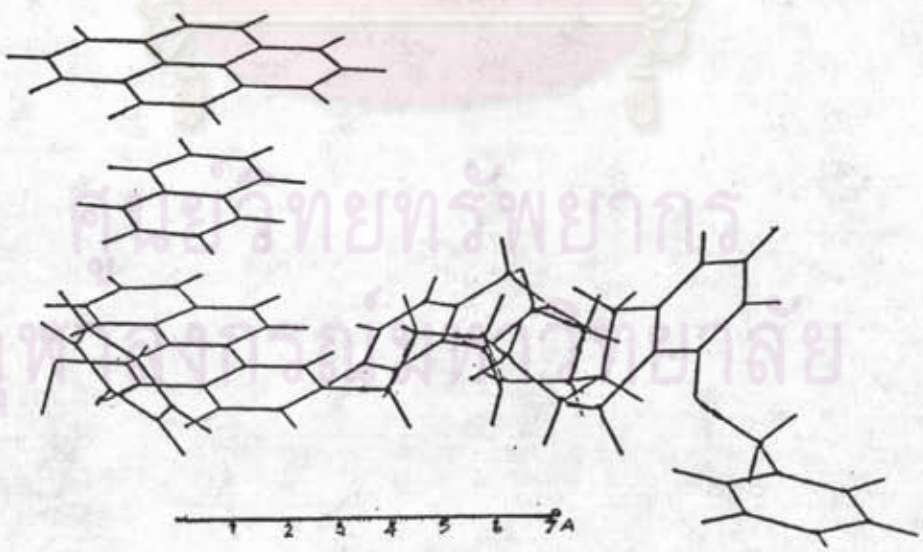
โครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ จะเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเคมีเป็น cross-linked polymer และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างแบบโพลิเมอร์ (5) polymer chain ที่พบในถ่านหินบิทูมินัส แสดงในรูปที่ 2.3 เมื่อใช้ X-ray scattering technique วัดความเป็นผลึก (crystallinity) ของถ่านหิน พบว่าเมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น วงแหวนอะโรมาติก (aromatic) จะเชื่อมต่อกันมากขึ้น และผลึกมีลักษณะคล้ายกราไฟต์ (5) รูปแบบจำลองแสดงในรูปที่ 2.4

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



a. condensed aromatic ring
b. cyclohexane
c. methylene หรือ polymethylene
d. phenylether
e. benzene
f. cyclohexane
g. thiol
h. cyclohexanone

รูปที่ 2.3 โครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหิน (5)



รูปที่ 2.4 รูปแบบจำลองโครงสร้างผลึกของสารประกอบอินทรีย์ในถ่านหิน (5)

ข. สารประกอบแร่ธาตุ ซิลิกอนเป็นแร่ธาตุที่พบมากที่สุด นอกจากนี้ยังมีอลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และโปตัสเซียม เป็นต้น ธาตุเหล่านี้รวมตัวกันเป็นสารประกอบ หรือรวมกับอะตอมของธาตุอื่น ๆ ให้สารประกอบต่าง ๆ มากมาย แร่ธาตุในถ่านหินจะแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ ประเภทที่มีโครงสร้างเป็น "ส่วนหนึ่ง" ของถ่านหินเลย ซึ่งส่วนนี้ไม่สามารถแยกออกมาได้โดยวิธีทางกายภาพ อีกประเภทหนึ่งเป็นอนินทรีย์สาร (inorganic) สามารถแยกกำจัดโดยการบดให้ละเอียด (crushing) หรือโดยวิธีทางกายภาพอื่น ๆ สำหรับเถ้าของถ่านหินจะเป็นแร่ธาตุประเภทแรกคือไม่สามารถแยกด้วยวิธีทางกายภาพได้ มีส่วนประกอบดังนี้ (7)

- ซิลิกา (silica) อยู่ในรูป SiO_2
- อลูมินา (alumina) อยู่ในรูป Al_2O_3 มาจากทราย, ดิน, กรวดต่าง ๆ
- แมกนีเซียม (magnesium) อยู่ในรูป MgO
- แคลเซียม (calcium) อยู่ในรูป CaO มาจากหินปูนหรือยิบซั่ม (gypsum)
- สารประกอบอัลคาไล (alkali) เช่น Na_2O และ K_2O
- ฟอสฟอรัสเพนตอกไซด์ (phosphorous pentoxide) อยู่ในรูป P_2O_5

หมู่แร่ธาตุส่วนใหญ่พร้อมทั้งรูปแบบต่าง ๆ ที่มีในถ่านหิน แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน (5)

Mineral group	Mineral	Formula
Aluminosilicate (clay)	Illite	$(OH)_4K_2(Si_6 \cdot Al_2)Al_4O_{20}$
	Kaolinite	$(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$
Sulfide	Pyrite	FeS_2
Carbonates	Dolomite	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
	Ankerite	$2CaCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot FeCO_3$
	Calcite	$CaCO_3$
Silica	Quartz	SiO_2

ดินเหนียว (clay) เป็นหมู่แร่ธาตุที่มากที่สุดในถ่านหิน (5) ดินเหนียวเป็นปัญหาอย่างหนึ่งในการเตรียมถ่านหินเพื่อนำมาใช้งาน เนื่องจากดินเหนียวเกิดการพองตัวทำให้ความถ่วงจำเพาะของดินเหนียวลดลงเหลือ 1.6 (7) ซึ่งใกล้เคียงกับถ่านหินมาก ดังนั้นเมื่อทำการล้างถ่านหิน ดินเหนียวจะแยกจากถ่านหินได้ยากมาก ปัญหาที่เกิดขึ้นจากดินเหนียวนี้มีความสัมพันธ์กับศักดิ์ของถ่านหิน กล่าวคือถ่านหินศักดิ์สูง เช่น แอนทราไซต์จะไม่ค่อยเกิดปัญหา แต่จะพบปัญหามากกับถ่านหินศักดิ์ต่ำ เช่น ลิกไนท์, ซับบิทูมินัส นอกจากนี้ความชื้นของถ่านหินถือเป็นสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการ เพราะเป็นตัวลดพลังงาน หรือค่าความร้อนที่ควรได้จากถ่านหิน ความชื้นของถ่านหินบิทูมินัสอยู่ในช่วง 1-3% และอาจสูงถึง 45% สำหรับถ่านหินลิกไนท์ (7)

2.3 กำมะถันในถ่านหิน

ปริมาณกำมะถันรวมที่มีอยู่ในถ่านหิน พบตั้งแต่ 0.1-10% โดยน้ำหนัก (7) แต่ส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 1-3% สามารถแบ่งกำมะถันในถ่านหินออกเป็นประเภทใหญ่ ๆ ได้ 2 ประเภทคือ

ก. กำมะถันอนินทรีย์ (inorganic sulfur) ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบคือ

- กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulfur)
- กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur)

ข. กำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur)

แต่ละรูปแบบของกำมะถันที่ปรากฏอยู่ในถ่านหินมีปริมาณมากน้อยแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับลักษณะของการเกิดการทับถมของอนินทรีย์สาร และระยะเวลาในการเปลี่ยนแปลงไปเป็นถ่านหิน รายละเอียดของกำมะถันแต่ละรูปแบบ มีดังต่อไปนี้

1. กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulfur)

พบว่ามีอยู่ในถ่านหินในลักษณะของโลหะซัลเฟต เช่น สารประกอบของเกลือแคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4$), สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก ($FeSO_4$), ของทองแดง ($CuSO_4$) ของมักนีเซียม ($MgSO_4$) เป็นต้น หรืออาจจะพบในลักษณะแร่ เช่น ยิบซั่ม (gypsum) แต่ส่วนใหญ่แล้วจะอยู่ในรูป $CaSO_4$ และ $FeSO_4$ สารประกอบซัลเฟตดังกล่าวนี้ละลายน้ำได้เป็นส่วนมาก และสามารถถูกสกัดโดยกรดไฮโดรคลอริค

โดยปกติกำมะถันซัลเฟตมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับรูปแบบกำมะถันชนิดอื่น คือประมาณร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก แต่ปริมาณกำมะถันซัลเฟตในถ่านหินจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อถูกทิ้งไว้ในอากาศ มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหลือกซัลไฟด์ (FeS_2) ไปเป็นเหล็กซัลเฟต ทำให้ปริมาณกำมะถันซัลเฟตเพิ่มขึ้น

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ FeS_2 เขียนได้เป็นสมการเคมี ดังนี้

$$FeS_2 + 3\,O_2 \longrightarrow FeSO_4 + SO_2$$

ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิปกติ

และในกรณีที่มีน้ำจะเกิดปฏิกิริยา

$$FeS_2 + H_2O + 3\tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

ซัลเฟตทั้ง 2 ชนิดคือ $FeSO_4$ และ $Fe_2(SO_4)_3$ สามารถละลายน้ำได้

2. กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur) (1,7,8)

พบในถ่านหินในลักษณะของสารประกอบเหล็กซัลไฟด์ โดยพบในลักษณะเป็นแร่ คือ แร่ไพไรต์ (pyrite) และแร่มาร์คาไซต์ (marcasite) แร่ทั้ง 2 ชนิดนี้มีสูตรทางเคมีเหมือนกันคือ "FeS_2" แต่มีความแตกต่างกันเล็กน้อยที่คุณสมบัติทางกายภาพ คือ

- ไพไรต์ มีโครงสร้างผลึกแบบ isomeric หรือ cubic มีความถ่วงจำเพาะ = 5
- มาร์คาไซต์ มีโครงสร้างผลึกแบบ rhombic มีความถ่วงจำเพาะ = 4.87

มาร์คาไซต์จะเริ่มเปลี่ยนรูปเป็นไพไรต์ และสลายตัวให้ FeS และ S ที่อุณหภูมิสูงกว่า 420°ซ โดยปกติมักเรียกแร่ทั้งสองชนิดรวมกันว่า "ไพไรต์"

กำมะถันไพไรต์พบในถ่านหินในลักษณะตั้งแต่เป็นอนุภาคขนาดเล็กมาก (microscopic size) จนถึงขนาดใหญ่มาก ในลักษณะของผลึกหรือกลุ่มของผลึก (fromboid) นอกจากนี้ยังมีหลายรูปแบบแตกต่างกันไป อาทิเช่น

- Veins : มีลักษณะเป็นแผ่นบางเหมือนฟิล์มไปตามแนวตั้งของรอยต่อ
- Lens : มีหลายแบบหลายขนาด แต่โดยทั่วไปจะเป็นรูปแบนราบและยาวตามแนวตัดขวาง

013025

- Nodules or Balls : เป็นทรงกลมขรุขระ มีตั้งแต่ขนาดเล็กจนใหญ่มาก ในรูปแบบนี้จะไม่ใช่ไพไรต์ล้วน ๆ แต่มีองค์ประกอบอื่นอยู่ด้วย เช่น calcite, siderite, clay mineral, organic matter

- Pyritized plant tissue : ส่วนมากจะอยู่รวมกับพวกคาร์บอเนต

สำหรับขนาดของไพไรต์ที่ปรากฏในถ่านหินมีหลายขนาด ดังนี้ (5)

- Epigenetic : ขนาดใหญ่มากกว่า 50 ไมครอน

- Syngenetic : เป็นผลึกขนาดเล็กประมาณ 5-50 ไมครอน

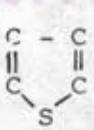
- Finely intergrown และ Ultrafine pyrite: ผลึกขนาดเล็กมากมีขนาดน้อยกว่า 5 ไมครอน

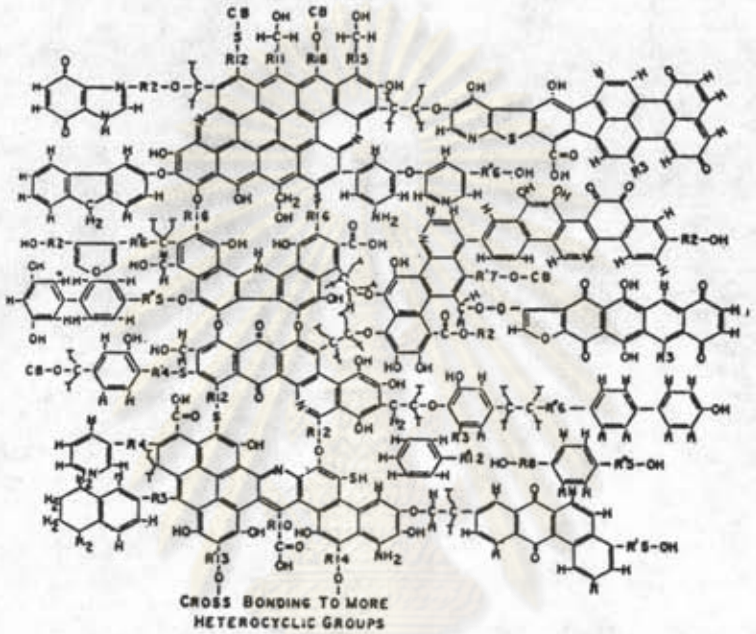
กำมะถันไพไรต์จะมีคุณสมบัติเหมือนถ่านหินตรงที่ไม่ละลายน้ำ แต่ไพไรต์มีความหนาแน่นแตกต่างจากถ่านหินมาก (ถ่านหินมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.3-1.8) ดังนั้นจึงสามารถแยกออกจากถ่านหินได้โดยวิธีทางกายภาพ ยกเว้นกำมะถันไพไรต์ขนาดเล็กมาก ๆ

3. <u>กำมะถันอินทรีย์</u> (organic sulfur) (5,7,8)

พบกระจัดกระจายทั่วไปในถ่านหิน กำมะถันอินทรีย์จะอยู่ในถ่านหินในลักษณะเป็น "ส่วนหนึ่ง" (integral part) ในเนื้อถ่านหินเลย โดยมีพันธะเคมีต่อกันจึงไม่สามารถขจัดกำมะถันอินทรีย์โดยวิธีทางกายภาพ ต้องใช้วิธีทางเคมีในการขจัด

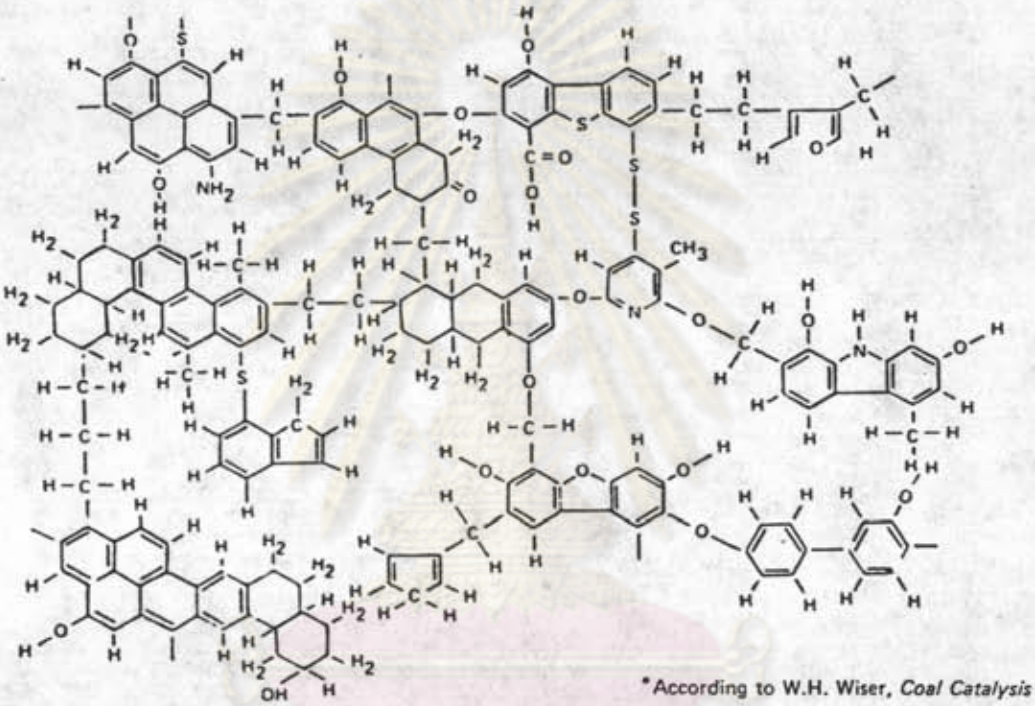
กำมะถันอินทรีย์มีประมาณร้อยละ 30-70 ของกำมะถันรวมในถ่านหิน ส่วนที่เหลือจะเป็นกำมะถันไพไรต์เกือบทั้งหมด โดยปกติเมื่อกำมะถันรวมในถ่านหินเพิ่มขึ้น ร้อยละของกำมะถันอินทรีย์จะลดลง และอัตราส่วนกำมะถันอินทรีย์ต่อกำมะถันรวมจะมีค่าสูงสุดในถ่านหินที่มีปริมาณกำมะถันต่ำ

กำมะถันอินทรีย์จะอยู่ในโครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหิน ส่วนมากอยู่ในรูปสารประกอบ heterocyclic ring (), thioether (= CH - S - CH =), sulfide (R - S - R'), mercaptan (R - S - H) และ thiophenol สารประกอบพวกนี้มีพันธะที่เสถียรมาก ตัวอย่างลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ แสดงในรูปที่ 2.5 นอกจากนี้ยังมีผู้เสนอแนวความคิดแสดงโมเลกุลของถ่านหินในรูปที่ 2.6 ซึ่งชี้ให้เห็นถึงกลุ่มกำมะถันที่เพิ่มขึ้นจากรูปที่ 2.5 คือ disulfide (R-S-S-R') โดยที่ R และ R' คือสารประกอบวง-แหวน (cyclic compound) (7)



R°N = Alicyclic rings of N carbons.
RN = Alkyl side chain of N carbons.
R'N = Unsaturated alkyl side chain of N carbons.
CB = Cross bonding by O or S to new heterocyclic groups with side chains.
1 = Tetrahedral 3 dimensional C—C bonds, C—O bonds and C—S bonds.

รูปที่ 2.5 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ซึ่งมีสารประกอบพวก mercaptan, sulfide และ heterocyclic ring ในโครงสร้างของถ่านหิน (7)



*According to W.H. Wiser, *Coal Catalysis*

รูปที่ 2.6 ลักษณะโครงสร้างของถ่านอินทรีย์ตามแนวความคิดของ W.H. Wiser มีสารประกอบ disulfide ในโครงสร้างถ่านหิน (7)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ในถ่านหินบิทูมินัสจะมี heterocyclic ring ประมาณ 40-70% ที่เหลือจะเป็น aryl sulfide, cyclic sulfide และ aliphatic sulfide ในอัตราส่วน 3:2:1 แทบจะไม่มี disulfide และ mercaptan เลย สรุปได้ว่าในกำมะถันอินทรีย์จะพบรูปแบบเป็น heterocyclic ring มากที่สุด ทั้งยังเป็นสารประกอบที่มีพันธะเสถียรมาก เนื่องจากกำมะถันมีการ resonance ในวงแหวนซึ่งเป็นการทำให้พันธะคาร์บอนและกำมะถันที่จับกันเสถียรมากขึ้น การทำลายหรือขจัดสารประกอบพวกนี้ต้องใช้ปฏิกิริยารุนแรงและเฉพาะเจาะจง เช่น akyl thiophene จะสลายmethyl group ที่อุณหภูมิประมาณ 500°ซ , dibenzo-thiophene จะเสถียรจนถึงอุณหภูมิ 550°ซ และมี alumina หรือ alumina silicate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัว สำหรับ thiophenic ring นั้นจะสลายตัวเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 800°ซ (35) นอกจากนี้ปฏิกิริยาเคมีที่เหมาะสมในการขจัดกำมะถันไพไรต์ใช้ไม่ได้กับกำมะถันอินทรีย์ เนื่องจากกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างเสถียรและไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาเท่ากับกำมะถันไพไรต์ (9) รูปแบบของกำมะถันในตัวอย่างถ่านหินบิทูมินัสที่เลือกจากประเทศต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 รูปแบบกำมะถันในถ่านหินบิทูมินัสจากแหล่งต่าง ๆ ในโลก (18)

Region and country	Location or mine	Sulfur (% w/w)[a]			Ratio pyritic to organic sulfur
		Total	Pyritic	Organic	
Asia					
USSR	Shakhtersky [5]	0.38	0.09	0.29	0.031
China	Taitung [5]	1.19	0.87	0.32	2.7
India	Tipong [5]	3.63	1.59	2.04	0.78
Japan	Miike [5]	2.61	0.81	1.80	0.45
Malaysia	Sarawak [5]	5.32	3.97	1.35	2.9
North America					
United States	Eagle No. 2 [6]	4.29	2.68	1.61	1.7
Canada	Fernie [5]	0.60	0.03	0.57	0.053
Europe					
Germany	— [7]	1.78	0.92	0.76	1.2
United Kingdom	Derbyshire [8]	2.61	1.55	0.87	1.8
Poland	— [5]	0.81	0.30	0.51	0.59
Africa					
South Africa	Transvaal [9]	1.39	0.59	0.70	0.84
Australia	Lower Newcastle [10]	0.94	0.15	0.79	0.19
South America					
Brazil	Santa Caterina [11]	1.32	0.80	0.53	1.5

[a]Moisture-free basis, pyrite + sulfate reported as pyrite.

2.4 การอัดก้อนถ่านหิน (Briquetting) (10)

เชื้อเพลิงอัดก้อนเป็นที่นิยมทำกันอย่างแพร่หลายในประเทศที่มีการทำเหมืองถ่านหิน และในบางประเทศ เช่น เยอรมัน ถ่านหินอัดก้อนจะถูกผลิตออกมาเป็นปริมาณมากโดยประมาณว่าในแต่ละปีถ่านหินลิกไนท์ 70 ล้านตัน และถ่านบิทูมินัส , ถ่านแอนทราไซต์อย่างละ 25 ล้านตัน ถูกนำมาผลิตเป็นถ่านหินอัดก้อน ส่วนถ่านพีทและเชื้อเพลิงแข็งบางประเภทก็มีการนำมาอัดก้อน แต่ปริมาณการผลิตยังไม่มากพอ

กระบวนการอัดก้อนถ่านหินเป็นการรวมเอาผงถ่านหินหรือเศษถ่านหินมาอัดให้เป็นก้อนในแบบพิมพ์ โดยใช้ความดัน ซึ่งจุดประสงค์ในการอัดก้อนถ่านหินคือ

1. เพื่อนำถ่านหินที่มีขนาดเล็กเกินไปในการนำไปใช้งานมาทำให้เป็นก้อนที่มีขนาดพอเหมาะแก่การใช้งาน

2. เพื่อผลิตเชื้อเพลิงแข็งที่มีคุณสมบัติตามต้องการในระหว่างการเผาไหม้ เช่น ถ่านหินที่ไม่มีควัน หรือถ่านหินคงรูปแม้เผาไหม้หมดแล้ว เป็นต้น

3. เพื่อความสะดวกในการใช้งาน เช่น การขนส่ง การควบคุมปริมาณที่ใช้ เป็นต้น

กล่าวโดยสรุป จุดประสงค์ในการอัดก้อนถ่านหินคือ ต้องการเปลี่ยนคุณภาพของถ่านหินจากระดับต่ำไปยัง ระดับที่สูงขึ้น เมื่อผ่านการอัดก้อนแล้วถ่านหินจะมีการเปลี่ยนแปลงจากสภาพที่เปราะ มีปริมาณน้ำอยู่มาก กลายเป็นถ่านหินที่มีความแข็งแรงมากขึ้น ให้ค่าความร้อนสูง นอกจากนี้ถ่านหินที่อัดเป็นก้อนแล้วยังสามารถนำไปคาร์บอไนซ์ให้มีคุณภาพสูงขึ้นอีกด้วย

หลักการในการอัดก้อน คือ การใช้แรงกดต่ออนุภาคถ่านหิน ทำให้เกิดการอัดแน่นพอเหมาะที่จะรวมกันเป็นก้อนโดย Kegel (11) ได้สรุปหลักการไว้ว่า สสารทั้งหมดถูกล้อมรอบด้วยสนามของแรงดึงดูด (attractive force) ความแข็งแรง (strength) เป็นสัดส่วนกับกำลังสองของระยะห่างระหว่างอนุภาค การเชื่อมติดกัน (cohesion) ของอนุภาคถ่านหินเป็นไปได้ 2 แบบคือ การเชื่อมติดกันจริง ๆ (true cohesion) และการเชื่อมติดกันแบบปรากฏ (apparent cohesion) ซึ่งการเชื่อมติดกันแบบหลังนี้เกิดขึ้นในการอัดก้อนถ่านหินมากกว่าแบบแรก สิ่งที่ควรพิจารณาอีกอย่างหนึ่งในการอัดก้อนถ่านหินคือ ความเปียก (wettability) เพราะถ้ามีของเหลวมากเกินไปจะทำให้แรงประสานกัน (binding force) ต่ำลง ดังนั้นการอัดก้อนที่ปริมาณความชื้นพอเหมาะจะให้ความแข็งแรงสูงสุด และการขยายตัวโดยปริมาตรต่ำสุด นั่นคือ แรงเชื่อมติดกันมากที่สุดด้วย อย่างไรก็ตามความชื้นในการอัดก้อนนี้ขึ้นอยู่กับศักย์ของ

ถ่านหิน และตัวประสาน เช่น การใช้น้ำมันทาร์ และพิทช์เป็นตัวประสานกับถ่านหินศักดิ์สูง ๆ เช่น แอนทราไซต์ ตัวประสานจะทำให้ถ่านหินเปียกเอง แต่ถ้าใช้ตัวประสานกับถ่านหินลิกไนท์ต้องทำให้ถ่านหินลิกไนท์แห้ง ตัวประสานจึงทำงานได้ดี นอกจากนี้ยังมีวิธีการอีกหลายวิธีที่ใช้ และมีผลต่อความเปียก เช่น การให้ความร้อน ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือรีดักชัน การทิ้งไว้ในบรรยากาศของก๊าซหรือไอ และการใช้สารเคมีปรับสภาพผิว เป็นต้น

2.4.1 <u>กระบวนการอัดก้อนถ่านหิน</u> ที่สำคัญมี 2 แบบคือ

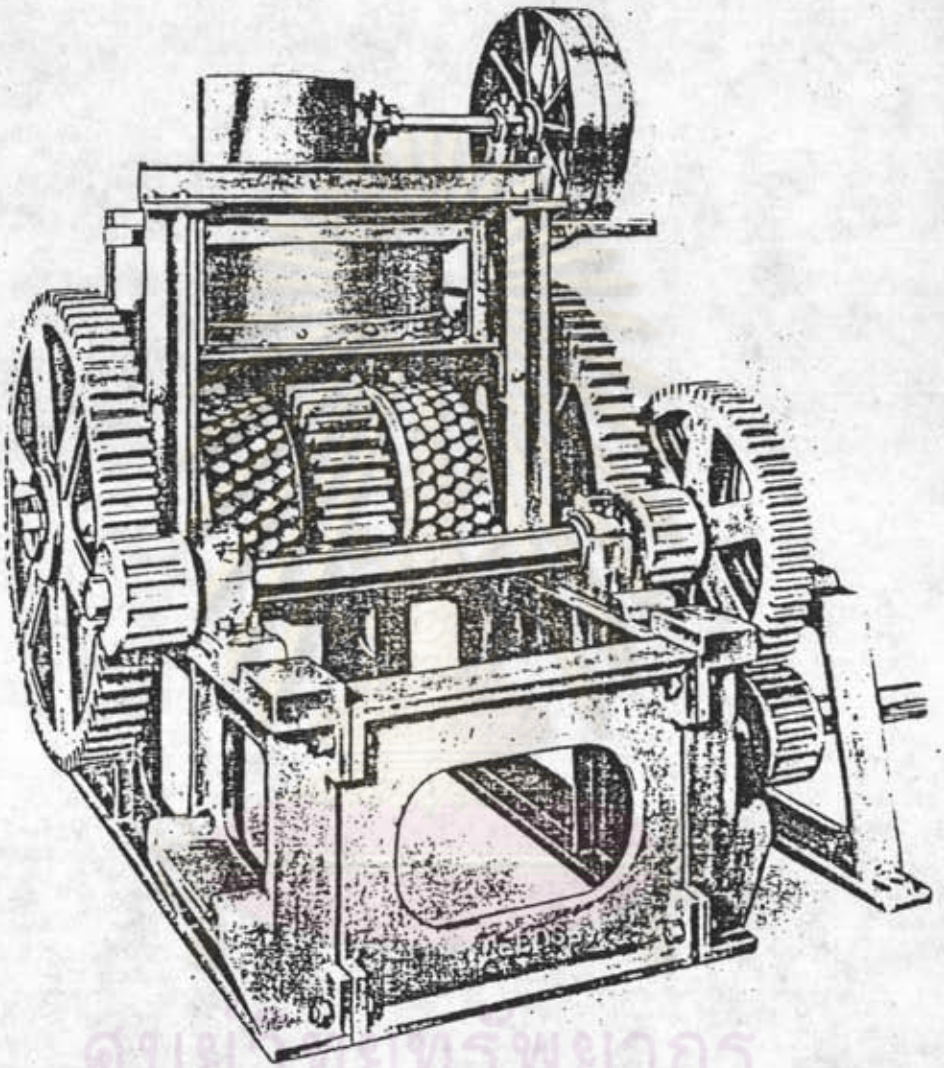
ก) การอัดก้อนถ่านหินโดยไม่ต้องมีตัวประสาน (12) ใช้ได้กับถ่านหินชนิดซับบิทูมินัส ลิกไนท์ และพีท ส่วนการอัดก้อนถ่านหินสีน้ำตาลโดยไม่ต้องมีตัวประสาน มีการพัฒนาอย่างมากในประเทศเยอรมันและออสเตรเลีย เครื่องอัดก้อนที่เหมาะสมกับการอัดก้อนชนิดนี้คือ plunger-type presses ซึ่งทำงานคล้ายกับการอัดแบบเกลียวหมุน (extrusion press) สามารถอัดก้อนได้หลายรูปแบบ เช่น รูปสี่เหลี่ยม (rectangular), รูปวงกลม (circular), รูป dumb-bell เป็นต้น นอกจากนี้อาจใช้เครื่องอัดก้อนชนิด ring-roll press ได้เช่นกัน

ข) การอัดก้อนถ่านหินชนิดมีตัวประสาน จำเป็นสำหรับถ่านหินบิทูมินัส และแอนทราไซต์ ตัวอย่างการทำถ่านหินบิทูมินัสอัดก้อนนั้น มีหลักการที่สำคัญคือ จะต้องพยายามทำให้ตัวประสานคลุกเคล้ากับอนุภาคถ่านหินทั่วถึงที่สุด แล้วจึงทำการอัดให้เป็นก้อน วิธีการนี้เริ่มต้นด้วย การทำให้ถ่านหินแห้ง (drying) เพราะน้ำมีผลต่อการอัดก้อน และความแข็งแรงของถ่านหินอัดก้อน ดังนั้นความชื้นในถ่านหินควรมีน้อย และถ้าเป็นไปได้ไม่ควรเกินร้อยละ 4 จากนั้นจะไปผ่านการบดถ่านหินให้มีขนาดเล็กลง (grinding) โดย Cage disintegrator หรือ Swing-hammer crusher ให้ได้ถ่านหินขนาดเล็กกว่า 0.88 มม. ร้อยละ 93 และขนาดเล็กกว่า 0.5 มม. ร้อยละ 80 ต่อจากนั้นนำถ่านหินบดมาผสมเข้ากับตัวประสานแล้วให้ความร้อน (mixing and heating) ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในการทำถ่านหินอัดก้อน จากนั้นก็ทำการอัดให้เป็นก้อน (pressing) เครื่องอัดก้อนที่นิยมใช้สำหรับถ่านหินอัดก้อนประเภทนี้ คือ

แบบที่ 1 Rotary-table press ใช้ครั้งแรกในประเทศฝรั่งเศส ในปี ค.ศ. 1845

แบบที่ 2 Double-roll press ใช้ในประเทศสหรัฐอเมริกา ในปี ค.ศ. 1878

ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 A double roll press (13)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4.2 แบบของถ่านหินอัดก้อน (Types of briquettes)

เชื้อเพลิงอัดก้อนนิยมใช้ในเครื่องจักรไอน้ำ ใช้ให้ความร้อนตามบ้านพักอาศัย และเป็นเชื้อเพลิงในการเผาหม้อต้มน้ำตามโรงงานอุตสาหกรรม

ถ่านหินอัดก้อนขนาดใหญ่ หรือ Fuel block จะมีน้ำหนักตั้งแต่ 23 ปอนด์ ขึ้นไป ทำขึ้นเพื่อใช้ในรถจักรหรือโรงงานอุตสาหกรรม มีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าเพื่อให้เหมาะสำหรับบรรจุและเก็บไว้ในโกดังแต่ไม่เหมาะในการใช้งานเพราะจะเกิดการแตกหักก่อนการใช้งาน

ถ่านหินอัดก้อนขนาดเล็กที่ใช้ในบ้านพักอาศัยและในอุตสาหกรรมบางประเภท จะทำได้โดยใช้เครื่องอัดแบบ Double-roll press ถ่านหินอัดก้อนที่ได้จะมีรูปร่างแตกต่างกัน เช่นรูป rational , รูปไข่ (ovoid) , หรือรูป phurnacite ดังแสดงในรูปที่ 2.8

รูปที่ 2.8 รูปร่างของถ่านหินอัดก้อนแบบต่าง ๆ (13)

2.4.3 คุณภาพของถ่านหินอัดก้อน (Quality of briquettes) (10)

คุณภาพของถ่านหินอัดก้อนขึ้นอยู่กับประเภทของถ่านหิน คุณสมบัติของตัวประสานที่ใช้ และขั้นตอนในการทำถ่านหินอัดก้อน ค่า crushing strength ของถ่านหินอัดก้อนรูปไข่สามารถหาได้โดยการวางถ่านหินอัดก้อน 1 ก้อนอยู่ระหว่างแผ่นโลหะ 2 อันที่ขนานกัน และให้น้ำหนักกดลงบนแผ่นโลหะบน บันทึกน้ำหนักที่ใช้ในการทำให้ถ่านหินอัดก้อนแตกไว้ ทำการทดสอบ

เช่นนี้กับตัวอย่าง 12 ตัวอย่าง ตัดค่าสูงสุด และต่ำสุดออก นำค่าที่เหลือทั้ง 10 ค่ามาเฉลี่ยเป็นค่า crushing strength นอกจากนี้ยังมีการทดสอบการขัดสี (abrasion test) หรือการทดสอบการยึดเกาะ (cohesion test) ซึ่งเป็นการทดสอบเกี่ยวกับความสามารถของถ่านหินอัดก้อนในการคงรูปอยู่ไม่แตกหักในระหว่างการขนส่ง คุณสมบัตินี้สำคัญมากสำหรับถ่านหินอัดก้อนขนาดใหญ่ที่มีน้ำหนักมาก

2.4.4 ตัวประสาน (Binder)

ตัวประสานที่ใช้ผสมในถ่านหินเพื่อทำเป็นถ่านหินอัดก้อน โดยทั่วไปจะมีราคาสูงกว่าราคาถ่านหิน ดังนั้นจึงต้องคำนึงถึงค่าใช้จ่าย โดยพยายามใช้ปริมาณตัวประสานให้น้อยที่สุด แต่ยังคงให้ถ่านหินอัดก้อนมีคุณภาพดี จุดสำคัญในการพิจารณาคุณภาพของถ่านหินอัดก้อนอีกประการหนึ่งคือ จะต้องทนน้ำ (waterproof) โดยไม่เกิดการแตกร่วนออก ในยุโรปนิยมใช้ coal-tar pitch เป็นตัวประสาน ส่วนในสหรัฐอเมริกานิยมใช้บิทูเมน (bitumen หรือ petroleum pitch) เป็นตัวประสาน

ลักษณะของตัวประสานที่ดีนั้น นอกจากจะต้องมีแรงยึดเหนี่ยว (adhesive force) ระหว่างอนุภาคมากแล้วที่อุณหภูมิใช้งานต้องเปียกและเป็นฟิล์มปกคลุมพื้นผิวหน้าของถ่านหินบดได้อย่างทั่วถึง เพื่อให้การยึดเหนี่ยวเป็นไปได้ดียิ่งขึ้น (13) ตัวประสานที่ใช้กันแบ่งออกเป็น 3 พวก คือ

1) ตัวประสานที่เป็นอนินทรียสาร (inorganic binders) เช่น โซเดียมซิลิเกต (sodium silicate), ซัลไฟท์ไล (sulphite lye), ไลม์-ซิลิกา (lime-silica), แมกนีเซียม ออกซีคลอไรด์ (magnesium oxychloride), ดินเหนียว และซีเมนต์ (cement) เป็นต้น

2) ตัวประสานที่ได้จากธัญพืช (cereal binders) เช่น แป้ง (starch)

3) ไฮโดรคาร์บอนหนัก หรือแอสฟัลต์ (heavy hydrocarbons or asphalts) เช่น coal-tar pitch หรือ บิทูเมน (bitumen)

ตัวประสานที่เป็นอนินทรีย์ มีข้อเสียคือ เพิ่มปริมาณเถ้าของถ่านหินอัดก้อน ดังนั้นซีเมนต์จึงไม่นิยมใช้ในโรงงานทำถ่านหินอัดก้อน แต่ซีเมนต์และโซเดียมซิลิเกตจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เมื่อเผาแล้ว ไม่มีควัน (smokeless) และซีเมนต์จะทนสภาพอากาศได้ดี ข้อเสียที่พบอีกอย่างหนึ่งคือก่อให้เกิดปัญหาด้านมลภาวะ เช่น ซัลไฟท์ไล (sulphite lye) หรือซัลไฟท์

พิทช์ (sulphite pitch) จะให้ถ่านหินอัดก้อนที่มีความแข็งแกร่งสูง แต่มีปริมาณกำมะถันสูง และไม่สามารถกันน้ำได้ดีนัก ซึ่งอาจแก้ไขโดยการอบถ่านหินอัดก้อน ที่อุณหภูมิ 600 °F ก่อนนำไปใช้ นอกจากนี้อาจมีตัวเติม (additive) ที่เป็นสารเคมีต่าง ๆ เพื่อทำให้คุณภาพของถ่านหินอัดก้อนดีขึ้น เช่น เติมออกไซด์ของเหล็กเพื่อกำจัดกลิ่นของกำมะถัน (14), เติมแอมโมเนียม-ซัลไฟต์ (ammonium sulphite) เพื่อเพิ่มความต้านทานต่อสภาพอากาศ (weathering-resistant) (15) และเติมอะบิเซล (abicel, fine crystal cellulose) เพื่อเพิ่มความแข็งแรง (16) เป็นต้น

2.5 การขจัดกำมะถันในถ่านหิน

กำมะถันที่อยู่ในถ่านหินจะทำให้เกิดปัญหาเมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิง กล่าวคือ ในระหว่างการเผาไหม้ กำมะถันจะทำปฏิกิริยารวมตัวกับออกซิเจนในอากาศให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ และถ้ารวมตัวกับไฮโดรเจนจะได้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ เมื่อก๊าซเหล่านี้ถูกปล่อยสู่บรรยากาศจะทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ก๊าซซัลเฟอร์-ไดออกไซด์และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ จะรวมตัวกับไอน้ำในบรรยากาศกลายเป็นกรดซัลฟูรัส และกรดซัลฟูริค กรดทั้งสองจะกัดกร่อนอุปกรณ์ต่าง ๆ ก่อให้เกิดความเสียหายได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องขจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน เพื่อไม่ให้เกิดปัญหาต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้น กระบวนการขจัดกำมะถันอาจแบ่งออกเป็น 3 ประเภทใหญ่ ๆ คือ (10)

ก) วิธีทางกายภาพ (physical method) เป็นวิธีการที่อาศัยคุณสมบัติทางฟิสิกส์ (physical properties) ในการแยกกำมะถันออกจากถ่านหิน เช่น magnetic seperation, electrophoretic seperation, centrifugation เป็นต้น

ข) วิธีทางเคมี (chemical method) เป็นวิธีการที่ใช้ปฏิกิริยาเคมีในการขจัดกำมะถัน เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไฮโดรจีเนชัน เป็นต้น

ค) วิธีทางชีวภาพ (microbiological method) วิธีการนี้ใช้เชื้อจุลินทรีย์ในการย่อยสลายกำมะถันให้ลดน้อยลง

โดยทั่ว ๆ ไป กำมะถันไพไรต์สามารถถูกกำจัดได้ด้วยวิธีการทั้ง 3 แต่กำมะถันอินทรีย์ต้องใช้วิธีการทางเคมีเท่านั้น สำหรับกำมะถันซัลเฟต เนื่องจากเป็นรูปแบบกำมะถันที่เสถียรและไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา จึงเป็นกำมะถันที่ไม่มีปัญหาในการขจัดแต่อย่างใด ส่วนใหญ่กำมะถันซัลเฟตจะคงอยู่ในเถ้าของถ่านหินหลังการเผาไหม้

วิธีการขจัดกำมะถันในถ่านหินอาจแบ่งออกเป็น 3 วิธีตามช่วงเวลาที่ทำการขจัดได้ดังนี้

1. วิธีการขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้ (7)

- วิธีทางกายภาพ : เป็นวิธีที่ง่ายไม่สลับซับซ้อน ค่าใช้จ่ายค่อนข้างต่ำ แต่ขจัดได้เฉพาะกำมะถันไพไรต์เท่านั้น หลักการของการขจัดคือ "ความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะของถ่านหินและกำมะถันไพไรต์" กล่าวคือ กำมะถันไพไรต์มีความถ่วงจำเพาะสูงมากคือ 4.8-5.0 แต่ถ่านหินมีความถ่วงจำเพาะ 1.3-1.8 เท่านั้น ดังนั้นการแยกกำมะถันไพไรต์ออกจากถ่านหินทำได้โดย ลดขนาดถ่านหินลง ซึ่งอาจทำโดยบดเป็นขั้น ๆ เรียกว่า stage crushing จากนั้นใช้เทคนิค float-sink, froth-flotation หรือ centrifugation เนื่องจากกำมะถันไพไรต์อยู่ในถ่านหินหลายรูปแบบ และกระจัดกระจายไปทั่วอนุภาค พบว่าขนาดและการกระจายตัวของกำมะถันไพไรต์จะมีผลต่อการขจัดกำมะถัน นั่นคือ การบดหยาบจะขจัดกำมะถันไพไรต์ในรูปแบบ lenses, bands, cleats และ joints ประสิทธิภาพการขจัดกำมะถันโดยวิธีทางกายภาพนี้จะสูงเมื่ออนุภาคถ่านหินละเอียดมาก แต่การที่ถ่านหินมีขนาดเล็กมาก ๆ ก็เป็นการลดประสิทธิภาพการใช้งาน รวมทั้งเกิดปัญหาและการสูญเสียระหว่างการขนย้ายถ่ายเทถ่านหินเนื่องจากการขนส่ง การเก็บรักษา และการใช้งานของถ่านหินถูกออกแบบสำหรับถ่านหินที่เป็นก้อน (lump) (19) จึงเป็นผลให้การขจัดกำมะถันโดยวิธีนี้ไม่เหมาะสมนัก

- วิธีทางเคมี : เป็นวิธีการขจัดกำมะถันโดยให้ถ่านหินทำปฏิกิริยากับสารเคมีภายใต้อิทธิพลทางกายภาพต่าง ๆ เช่น ความร้อนและความดัน ปฏิกิริยาที่ใช้ต้องเลือกทำปฏิกิริยาเฉพาะกับกำมะถันเท่านั้น และความร้อนที่ใช้ในกระบวนการต้องไม่ทำลายโครงสร้างอินทรีย์ซึ่งเป็นส่วนที่ให้พลังงานของถ่านหิน เช่น ถ่านหินบิทูมินัสสลายตัวที่อุณหภูมิ 325-350°ซ ดังนั้นอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการขจัดกำมะถันในถ่านหินบิทูมินัสไม่ควรเกิน 300°ซ (17) สิ่งสำคัญที่สุดที่ควรพิจารณาและต้องการให้เกิดคือตัวทำปฏิกิริยา (reactant) แพร่ซึมเข้าทำปฏิกิริยากับอนุภาคถ่านหินและผลิตภัณฑ์ที่ได้แพร่ซึมออกมาหลังเกิดปฏิกิริยาแล้ว อัตราเร็วของการแพร่ซึมนี้ช้ามาก ปฏิกิริยาส่วนใหญ่จึงเป็นแบบ diffusion control เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานี้ลดลงได้โดยการใช้ถ่านหินขนาดเล็ก และให้อัตราเร็วในการกวนสูง (9)

ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการขจัดกำมะถันนี้ได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน , ไฮโดรจีเนชัน, ปฏิกิริยาการสลายตัว หรือการทำปฏิกิริยากับสารละลายด่าง เป็นต้น (7)

2. วิธีการขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้ (10)

เป็นวิธีการจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกมากับฟลูก๊าซ (flue gas) หลังการเผาไหม้ โดยมีกระบวนการดูดซึมก๊าซที่เกิดขึ้นหลายวิธี ใช้สารเคมีแตกต่างกันไป และประสิทธิภาพในการจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ก็แตกต่างกันไปด้วย เช่น Wet Scrubbing Process สารที่ใช้ดูดซึมก๊าซคือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีประสิทธิภาพสูงถึง 95% นอกจากนี้อาจใช้สารละลายปูนขาว (CaO) หรือหินปูน ($CaCO_3$) ปัญหาสำหรับวิธีการในข้อนี้คือ ค่าใช้จ่ายสูงมาก อีกวิธีหนึ่งที่ทำได้ก็คือ สร้างปล่องไฟสูง ๆ เพื่อลดความเข้มข้นของก๊าซที่เป็นมลภาวะ แต่ปริมาณก๊าซก็คงเท่าเดิม วิธีการนี้จึงไม่มีประโยชน์เท่าใดนัก

3. วิธีการขจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้ (10)

วิธีการนี้ทำโดยการเติมสารเคมีบางชนิดลงไปในระหว่างเกิดการเผาไหม้ สารเคมีที่เติมลงไปจะรวมตัวกับกำมะถันที่สลายตัวจากการเผาไหม้ เป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่ที่สามารถแยกออกจากการเผาไหม้ได้ ตัวอย่างเช่น การเติมปูนขาว (lime), หินปูน (lime-stone) หรือโดโลไมต์ (dolomite) ลงไปในระหว่างการเผาไหม้ใน Fluidized Bed ถ่านหินที่ใช้มีขนาด 1 นิ้ว หรือเล็กกว่า เมื่อเผาไหม้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะถูกกำจัดตามปฏิกิริยานี้

สำหรับปูนขาว $$CaO_{(s)} + SO_{2(g)} + \tfrac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CaSO_{4(s)}$$

สำหรับหินปูน $$CaCO_{3(s)} + SO_{2(g)} + \tfrac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CaSO_{4(s)} + CO_{2(g)}$$

จากปฏิกิริยาดังกล่าว เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างก๊าซและของแข็ง ดังนั้นพื้นที่ผิวสัมผัสของสารทั้งสองจะเป็นตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยานี้ สำหรับแคลเซียมซัลเฟตที่เกิดขึ้นนั้น สามารถกำจัดออกได้ง่าย โดยใช้เครื่องตกตะกอนไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic precipitator) หรือถุงกรอง (Filter bag)

นอกจากวิธีการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินดังกล่าวมาข้างต้นทั้งหมดแล้ว ยังมีวิธีการเปลี่ยนแปลงถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดก่อนการเผาไหม้ เช่น กระบวนการทำให้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงก๊าซ (gasification), หรือเชื้อเพลิงเหลว (liquefraction) เป็นต้น การจะเลือกใช้วิธีใดนั้น ต้องคำนึงถึงความเหมาะสมในด้านต่าง ๆ ประกอบกัน

2.6 การขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้ปูนขาว

เทคนิคการขจัดกำมะถันโดยใช้หินปูน ($CaCO_3$), ปูนขาว (CaO) หรือโดโลไมต์ (dolomite, $MgCO_3.CaCO_3$) เป็นเทคนิคที่รู้จักแพร่หลายเป็นเวลาหลายสิบปีแล้ว (ประมาณตั้งแต่ ค.ศ. 1960-1970) (19) โดยเฉพาะในประเทศเยอรมัน เชคโกสโลวาเกีย ญี่ปุ่น และสหรัฐอเมริกา ส่วนมากจะใช้กับระบบการเผาไหม้แบบฟลูอิไดซ์เบด หรือการเผาไหม้ถ่านหินบดละเอียด (pulverized coal) เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า การศึกษารายละเอียดในการขจัดกำมะถันโดยวิธีนี้ต้องทำการทดลองในระดับสเกลใหญ่ เช่น pilot plant หรือ prototype เนื่องจากการศึกษาในระดับสเกลเล็ก ๆ จะทำได้ยากมาก (20) การพัฒนาระบบนี้จะเน้นในด้านการเลือกสภาวะปฏิบัติการที่เหมาะสม หรือปรับปรุงให้ระบบมีประสิทธิภาพดีขึ้น มีงานวิจัยน้อยมากที่ศึกษาถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยา หรือปฏิกิริยาเคมีพื้นฐาน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างปูนขาวกับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับก๊าซนั้นมีความซับซ้อนมาก ทั้งยังขึ้นกับตัวแปรหลายตัว ดังนั้นกลไกและขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ถูกต้องแน่นอนจึงยังไม่มีหลักฐานแน่ชัด (25)

จากแนวความคิดดังกล่าวข้างต้นจึงนำหลักพื้นฐานมาใช้กับการขจัดกำมะถันในถ่านหินอัดก้อน โดยปูนขาวที่ใส่ลงไปจะทำหน้าที่ 2 ประการคือ ประการแรก เป็นตัวดูดจับ (sorbent) ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ที่ได้จากการเผาไหม้ถ่านหิน ตามสมการ

$$CaO + SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow CaSO_4$$

แคลเซียมซัลเฟตที่เกิดขึ้นจะอยู่ในเถ้าที่คงรูปของถ่านหินอัดก้อน และไม่ก่อให้เกิดปัญหาในการกำจัดแต่อย่างใด นอกจากนี้การทำหน้าที่เป็นตัวดูดจับ SO_2 ของปูนขาวในถ่านหินอัดก้อนจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก และกระจายไปทั่วถึงในก้อนถ่านหิน จึงทำให้ประสิทธิภาพการจับ SO_2 ระหว่างการเผาไหม้เป็นไปได้ดีกว่าในระบบฟลูอิไดซ์เบด

ประการที่สอง ปูนขาวจะทำหน้าที่เป็นตัวประสาน (binder) เพื่อให้ถ่านหินสามารถอัดก้อนเป็นรูปแบบต่าง ๆ ตามต้องการได้ง่ายขึ้น (21)

การที่ปูนขาวทำหน้าที่เป็นตัวประสานไปพร้อม ๆ กับตัวลดก๊าซ SO_2 ทำให้วิธีการขจัดกำมะถันในถ่านหินอัดก้อนด้วยวิธีนี้เหมาะสม เสียค่าใช้จ่ายต่ำ และมีประสิทธิภาพสูงมาก รวมทั้งไม่ทำให้เกิดปัญหาระหว่างขบวนการด้วย

2.6.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Mechanism of reaction)

รายละเอียดต่าง ๆ ในการศึกษาการจับก๊าซ SO_2 โดยใช้ปูนขาวขณะเผาไหม้ เช่น ปฏิกิริยาเคมี กลไกและขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยา ตลอดจนอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ทำการศึกษาในห้องเผาไหม้แบบฟลูอิไดซ์เบด หรือในเตาเผาเกือบทั้งหมด สำหรับปฏิกิริยารวม (overall reaction) ของการเผาไหม้ถ่านหินอัดก้อนที่ผสมปูนขาวจะเหมือนกับกรณีการเผาไหม้ในฟลูอิไดซ์เบด แต่แตกต่างกันที่กลไกขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยา เนื่องจากยังไม่มีผู้ศึกษารายละเอียดในกรณีถ่านหินอัดก้อน ดังนั้นจึงต้องอ้างอิงกลไกของปฏิกิริยาจากรูปแบบต่าง ๆ ที่มีผู้ศึกษาไว้กับระบบฟลูอิไดซ์เบด ซึ่งควรจะมีความคล้ายคลึงกัน

F. Gioia และ G. Mura ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของปูนขาว (CaO) กับก๊าซ SO_2 โดยตั้งสมมติฐานว่า SO_2 จะเปลี่ยนเป็น SO_3 ก่อน แล้ว SO_3 จึงแพร่ผ่านเข้าไปในอนุภาค CaO เกิดปฏิกิริยากลายเป็น $CaSO_4$ (22, 23)

ปฏิกิริยารวม (overall-reaction)

$$CaO + SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow CaSO_4$$

ปฏิกิริยาย่อย (elementary Step)

$$S \text{ (ในถ่านหิน)} + O_2 \longrightarrow SO_2 \qquad (1)$$

$$SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3 \qquad (2)$$

ปฏิกิริยาที่ (2) นี้ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) สามารถถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยคะตะลิสต์ (catalyst) หลายประเภทคือ

- สิ่งเจือปนในถ่านหิน เช่น Fe_2O_3, V_2O_5, Cr_2O_3
- สารประกอบที่เกิดขึ้นระหว่างการเผาไหม้ เช่น ออกซิเจนอะตอม (O), อนุภาค coke, และเขม่า (22)
- สารประกอบที่เติมเข้าไป เช่น Fe_2O_3, SnO_2, K_2O, CuO (26)

ในกรณีที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ สมดุลเคมี ไม่เหมาะสม ปฏิกิริยาที่ (2) อาจเกิดย้อนกลับได้ (reversible reaction)

(3) SO_3 ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่ (2) จะแพร่ผ่านฟิล์มรอบ ๆ อนุภาค CaO ไปสู่ gas-solid interface

(4) SO_3 แพร่ผ่าน $CaSO_4$ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์อยู่ในรูพรุนของ CaO ไปสู่ CaO ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา

(5) $CaO + SO_3 \longrightarrow CaSO_4$

ปฏิกิริยาที่ (5) เป็นปฏิกิริยาในวัฏภาคของแข็งและก๊าซ (solid-gas reaction)

ปฏิกิริยารวมจะถูกควบคุมด้วยปฏิกิริยาที่ (2), (3) และ (4) เนื่องจากปฏิกิริยาที่ (1) และ (5) สามารถเกิดได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นถ้าต้องการจะให้ปฏิกิริยารวมเกิดขึ้นเร็ว ต้องศึกษาถึงปฏิกิริยาที่ (2), (3) และ (4) เพื่อหาทางเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาดังกล่าว

สาเหตุที่ตั้งสมมติฐานว่า SO_2 จะเปลี่ยนเป็น SO_3 ก่อนแล้วจึงไปทำปฏิกิริยากับ CaO นั้น เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง SO_3 กับ CaO จะเกิดขึ้นเร็วกว่าปฏิกิริยาโดยตรงระหว่าง SO_2, O_2 และ CaO นอกจากนี้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ SO_2 ยังสามารถถูกเร่งได้โดย catalyst เช่น Fe_2O_3, V_2O_5 ดังกล่าวแล้วในตอนต้น ถึงแม้ว่าตามปกติ SO_3 จะเกิดขึ้นได้น้อย เพราะสลายตัวที่อุณหภูมิการเผาไหม้ถ่านหิน แต่เนื่องจากเมื่อเกิด SO_3 ขึ้นมาในระบบก็จะแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยากับ CaO ทันที จึงแทบไม่มี SO_3 เหลือในระบบ ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของ SO_2 เป็น SO_3 จึงดำเนินไปข้างหน้าตามสมดุลเคมี จากการทดลองให้ผลที่สอดคล้องกับกลไกปฏิกิริยาข้างต้น และพบว่าประสิทธิภาพการขจัดกำมะถันจะลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 850°ซ ซึ่งอาจเนื่องมาจากสมดุลระหว่าง SO_2 และ SO_3 ในระบบไม่เหมาะสม จึงทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ SO_2 ช้าลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (23)

ปฏิกิริยาที่ (3) และ (4) เป็นปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion control) ดังนั้นการเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จะต้องศึกษาถึงคุณสมบัติทางกายภาพของปูนขาวหรือ CaO อาทิเช่น pore size distribution porosity, pore volume, grain size, surface area เป็นต้น คุณสมบัติทางกายภาพของ CaO นี้จะต้องเหมาะสมจึงจะทำให้ปฏิกิริยาที่ (3) และ (4) ดำเนินไปได้ด้วยดี

นอกจากรูปแบบกลไกปฏิกิริยาตามความคิดของ F. Gioia และ G. Mura แล้ว ยังมีรูปแบบการทำปฏิกิริยาของ SO_2 กับปูนขาว เสนอโดย A.V. Slack (20) ซึ่งกลไกปฏิกิริยานี้คล้ายคลึงกับปฏิกิริยาเคมีพื้นฐานของปูนขาวตามข้อเขียนของ Robert S. Boynton (24)

มีรายละเอียดดังนี้

$$CaO + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 \quad (1)$$

$$CaSO_3 + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow CaSO_4 \quad (2)$$

$$CaO + SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow CaSO_4 \quad (3)$$

$$4\ CaO + 4\ SO_2 \longrightarrow 3\ CaSO_4 + CaS \quad (4)$$

$$4\ CaSO_3 \longrightarrow 3\ CaSO_4 + CaS \quad (5)$$

$$CaSO_3 \longrightarrow CaO + SO_2 \quad (6)$$

$$CaSO_4 \longrightarrow CaO + SO_3 \quad (7)$$

$$CaS + 2\ SO_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2\ S \quad (8)$$

รายละเอียดในการเกิดปฏิกิริยา

- ปฏิกิริยาซัลเฟชัน (sulfation reaction) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) :

ปฏิกิริยาเคมีระหว่างปูนขาวกับก๊าซ SO_2 จะไม่เกิดที่อุณหภูมิบรรยากาศ (atmospheric temperature) แต่จะเกิดช่วงอุณหภูมิสูงตั้งแต่ 300-400°ซ ปฏิกิริยาซัลเฟชันอาจดำเนินไปตามปฏิกิริยาที่ (1) หรือ (3) ก็ได้ แล้วแต่อุณหภูมิ การเกิดแคลเซียมซัลไฟท์ ($CaSO_3$) จะเป็นไปตามปฏิกิริยาที่ (1) ได้ ต่อเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 650°ซ มิฉะนั้นจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับตามสมการที่ (6) อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ (1) จะช้ามาก ซึ่งเป็นข้อสนับสนุนว่าพบแคลเซียมซัลไฟท์ ($CaSO_3$) น้อยมาก หรือแทบไม่มีเลยในผลิตภัณฑ์ที่สภาวะการเผาไหม้จริง การที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต้องต่ำกว่า 650°ซ นี้เป็นเพราะความเข้มข้นของ SO_2 ที่สมดุลวัฏภาคก๊าซจะต่ำพอ สำหรับเกิดปฏิกิริยากำจัด SO_2 ได้ ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันตามสมการที่ (3)มีความเป็นไปได้มาก เมื่อมี O_2 ประมาณ 3% ในวัฏภาคก๊าซในขณะที่ความเข้มข้นของ SO_2 ที่สมดุลน้อยกว่า 100 ppm. (20) และอุณหภูมิอาจสูงได้ถึง 1000°ซ แต่ถ้าให้เวลาในการทำปฏิกิริยายาวนานขึ้นที่อุณหภูมิต่ำช่วง 480-500°ซ ปฏิกิริยาเคมีที่ (3) จะเกิดช้ามาก ส่วนปฏิกิริยาที่ (1) จะเกิดได้ดี และพบซัลไฟท์ในผลิตภัณฑ์หลังการเผาไหม้ จากการทดสอบใน pilot plant ที่อุณหภูมิสูง เวลาทำปฏิกิริยา 1 วินาที หรือมากกว่าพบว่าซัลไฟท์ลดลงจนไม่มีเลย นั่นคืออาจเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวตามสมการ (6) หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไปเป็นซัลเฟตตามสมการ (3)

โดยปกติถ้ามี O_2 ในวัฏภาคก๊าซ ซัลไฟท์จะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นซัลเฟตซึ่งเป็นรูปแบบที่เสถียรมากกว่าตามสมการที่ (2) แต่ในกรณีที่ไม่มี O_2 เช่น ไม่มีอากาศส่วนเกิน (excess air) CO_2 อาจออกซิไดซ์ซัลไฟท์ที่อุณหภูมิสูงได้ ตามสมการ

$$CaSO_3 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + SO_2$$

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อย ๆ จะเกิดปฏิกิริยาเคมีตามสมการ (4) และ (5) ปฏิกิริยาตามสมการ (5) เกิดจากความไม่ได้ส่วนของซัลไฟท์จึงสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์คือแคลเซียมซัลไฟด์ (CaS) แทนที่จะเกิดสมการ (2) แต่ถ้ามีก๊าซ O_2 อยู่ในวัฏภาคก๊าซ ตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดซัลเฟต ($CaSO_4$) ตามสมการ (2) มากกว่าเกิดซัลไฟด์ (CaS) ตามสมการ (5) ณ อุณหภูมิปฏิบัติการ

- <u>ปฏิกิริยาการสลายตัว</u> (decomposition reaction) :

การสลายตัวของซัลไฟท์ ($CaSO_3$) ตามสมการ (6) และการสลายตัวของซัลเฟต ($CaSO_4$) ตามสมการ (7) เป็นการทำให้ปูนขาวใช้ประโยชน์ไม่เต็มที่ ปฏิกิริยาเคมีตามสมการ (6) เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของสมการ (1) เกิดได้เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 650°ซ และไม่มี O_2 อยู่ในวัฏภาคก๊าซ แต่ในการเผาไหม้จริงจะมี O_2 เหลืออยู่ ทำให้ปฏิกิริยาที่ (6) เกิดได้น้อย สำหรับสมการที่ (7) นั้นได้ SO_3 เป็นผลิตภัณฑ์แต่การเกิด SO_3 ที่อุณหภูมิสูงกว่า 850°ซ นั้นเป็นไปได้น้อยมาก เพราะเกิดการสลายตัวของ SO_3 เป็น SO_2 ตามสมการ $SO_3 \longrightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ ปฏิกิริยาการสลายตัวของซัลเฟตตามสมการ (7) จึงเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของสมการที่ (3)

นอกจากนี้ถ้าอุณหภูมิสูงถึง 1150°ซ จะทำให้แคลเซียมซัลไฟด์ (CaS) สลายตัวกลายเป็นแคลเซียมซัลเฟต และก้ามะถันตามสมการเคมีที่ (8)

ปฏิกิริยาการสลายตัวของซัลไฟท์และซัลเฟต เป็นปฏิกิริยาสำคัญ เนื่องจากเป็นตัวกำหนดประสิทธิภาพการดูดจับก๊าซ SO_2 และยังทำให้เกิดการนำ CaO กลับมาใช้ใหม่ (regenerate) การทำปฏิกิริยาสลายตัวในการ regenerate อุณหภูมิต้องสูงมากประมาณ 1500°ซ การสลายตัวของ $CaSO_4$ จึงเป็นไปอย่างสมบูรณ์ สำหรับ $CaSO_3$ ซึ่งเสถียรน้อยกว่า การสลายตัวอย่างสมบูรณ์ทำได้ที่อุณหภูมิประมาณ 1000°ซ

2.6.2 ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาเคมี (20)

ก) คุณสมบัติทางกายภาพของปูนขาว (CaO) คุณสมบัตินี้คือ ขนาดและปริมาตรของรูพรุน (pore size and pore volume), การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (pore size distribution), พื้นที่ผิวสัมผัส (surface area) ตลอดจนสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในปูนขาว

รูพรุนของ CaO ต้องมีขนาดพอเหมาะ ไม่เล็กหรือใหญ่จนเกินไป และมีปริมาณรูพรุนมากพอให้ SO_2 แพร่ผ่านจากวัฏภาคก๊าซเข้าไปในอนุภาคของ CaO ด้วยอัตราเร็วที่สุด กล่าวคือ มี SO_2 ที่จะทำปฏิกิริยากับ CaO ได้ตลอดเวลา ถ้าขนาดของรูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้ SO_2 ไม่สามารถแพร่เข้าไปถึงพื้นผิวของ CaO ในส่วนที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา เนื่องจากมีการอุดตันจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ $CaSO_4$ อย่างรวดเร็ว แต่โดยส่วนมาก CaO ไม่ค่อยมีปัญหาในเรื่องขนาดรูพรุนเล็ก และถ้าขนาดของรูพรุนใหญ่เกินไป จะทำให้พื้นที่ผิวส่วนที่มีประโยชน์ในการทำปฏิกิริยา (reactive site) ของ CaO มีน้อย หรือกล่าวได้ว่าพื้นที่ผิวสัมผัสน้อย มีผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้น้อยลง แต่ขนาดรูพรุนใหญ่จะทำให้ประสิทธิภาพในการจับ SO_2 ดีกว่ารูพรุนเล็ก เพราะ SO_2 แพร่ผ่าน CaO ได้โดยสะดวก และระยะทางระหว่างรูพรุนจะสั้นกว่า ขนาดรูพรุนในอุดมคติมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.2-0.3 μ ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กกว่า 0.1 μ จะถูกอุดตันโดย $CaSO_4$ อย่างรวดเร็ว แต่ถ้ารูพรุนมีขนาดใหญ่กว่า 0.3 μ พื้นที่ผิวที่ใช้ทำปฏิกิริยาจะลดลงอย่างรวดเร็วเช่นกัน

เนื่องจากขนาดรูพรุนของ CaO ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติเริ่มต้นของหินปูน (limestone) และสภาวะในการทำปฏิกิริยา Calcination [$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$] ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะประมาณค่าเฉลี่ยของขนาดรูพรุนได้อย่างละเอียดถูกต้อง โดยเฉลี่ยแล้วขนาดของรูพรุนจะอยู่ในช่วง 0.07 ถึง 4 μ และพื้นที่ผิวสัมผัสอยู่ในช่วง 0.6-10 m^2/g

การทำให้อนุภาค CaO มีขนาดเล็ก ควรจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้น แต่เนื่องจากพื้นที่ผิวสัมผัสสำคัญของปฏิกิริยาเป็นพื้นที่ผิวภายใน ดังนั้นขนาดของอนุภาค CaO จึงมีผลต่อปฏิกิริยาเคมีน้อยมาก พบว่าขนาดของอนุภาคที่เหมาะสมที่สุดประมาณ 3-8 μ

ข) อัตราส่วน CaO ต่อกำมะถันในถ่านหินเริ่มต้นโดยโมล (CaO/S by mole) : ตามสมการเคมีพบว่า CaO ทำปฏิกิริยากับกำมะถันในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 แต่ในความเป็นจริงจะต้องใช้ CaO มากกว่า เนื่องจากไม่สามารถใช้ CaO ได้เต็มประสิทธิภาพเป็นผลมาจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ $CaSO_4$ จะเข้าไปอุดตันในรูพรุนของ CaO ทำให้ CaO บางส่วนไม่ถูกทำปฏิกิริยา ใน

ระบบฟลูอิไดซ์เบดส่วนมากต้องใช้อัตราส่วนนี้มากกว่า 3 จึงจะให้ประสิทธิภาพการขจัด SO_2 เป็นที่น่าพอใจ

ค) อุณหภูมิ : ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมประมาณ 800-900°C ทั้งนี้ต้องพิจารณาตัวแปรอื่นประกอบด้วย เช่น ความเข้มข้นของ SO_2, ขนาดของถ่านหิน เป็นต้น

ง) เวลาในการทำปฏิกิริยา (residence time) : เวลาในการสัมผัสกันของก๊าซและของแข็งเป็นอิทธิพลสำคัญตัวหนึ่งสำหรับการเผาไหม้ในฟลูอิไดซ์เบด แต่ในกรณีถ่านหินอัดก้อน ปูนขาวสัมผัสกับถ่านหินตลอดเวลา SO_2 ที่เกิดขึ้นจึงมีโอกาสและเวลาในการทำปฏิกิริยากับปูนขาวอย่างเต็มที่ เวลาในการทำปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยที่ไม่สำคัญ

จ) ความเข้มข้นของก๊าซ SO_2 : เมื่อพิจารณาทางด้านจลนศาสตร์ พบว่าปฏิกิริยาระหว่าง SO_2 กับปูนขาว เป็นปฏิกิริยาเคมีอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ SO_2 ดังนั้นความเข้มข้นของ SO_2 จึงเป็นตัวแปรสำคัญเมื่อปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยารวม (reaction control) ถ้าความเข้มข้นของ SO_2 สูง จะทำให้ปฏิกิริยาในตอนต้นเร็วมาก มีผลให้เกิด $CaSO_4$ เข้าไปอุดตันรูพรุนของ CaO อย่างรวดเร็ว ปฏิกิริยาจึงช้าลง ตามลำดับ ตามทฤษฎีอัตราเร็วของปฏิกิริยา (reaction rate theory) กล่าวว่าปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาการแพร่ (diffusion control) เมื่อความเข้มข้นของ SO_2 น้อยกว่า 2,000 ppm (20)

ฉ) ความเข้มข้นของก๊าซ O_2 : ในฟลูอิไดซ์เบด O_2 ที่เหลือจาก excess air ในวัฏภาคก๊าซจะเป็นผลดีในการผลักดันให้ปฏิกิริยา $CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CaSO_4$ ดำเนินไปข้างหน้า แต่อิทธิพลนี้ยังไม่มีผู้ยืนยัน สิ่งที่ควรพิจารณาคือ การเพิ่ม excess air เป็นการเพิ่มความร้อนสูญเสียจากฟลูก๊าซด้วย จึงต้องพยายามให้ excess air อยู่ในปริมาณที่เหมาะสม สำหรับกรณีถ่านหินอัดก้อน O_2 ในการเผาไหม้มีเกินพอ จึงทำให้ความเข้มข้นของ O_2 ไม่ใช่ตัวแปรที่สำคัญ

ช) ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) : ปฏิกิริยาออกซิเดชันและซัลเฟชันเป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญในการควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาทั้งหมด ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเพิ่มประสิทธิภาพการจับ SO_2 พบว่าหินปูน (limestone) ที่มี Fe_2O_3 1% หรือมากกว่า ช่วยให้ประสิทธิภาพการจับ SO_2 ดีขึ้นกว่าเดิม 50% (20) Nirav J. Desal และ Ralph T. Yang ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลการทดลองสอดคล้องกัน กล่าวคือ เมื่อใช้ Fe_2O_3 1.08% เคลือบลงบนหินปูน จะทำให้ประสิทธิภาพการจับ SO_2 ดีกว่าเมื่อไม่มีการเคลือบ

ถึง 65% (26) นอกจากนี้ F. Gioia และ G. Mura ยังพบว่า V_2O_5 ประมาณ 0.1% ที่เติมลงไปในปูนขาวจะช่วยให้เกิดการจับ SO_2 ดีมาก (22) นอกเหนือจาก Fe_2O_3, V_2O_5 แล้ว สารประกอบอื่นที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Cr_2O_3 (22), SnO_2, K_2O, CuO (26) เป็นต้น ส่วนตัวที่จะยับยั้งปฏิกิริยาซัลเฟชัน (inhibition effect on sulfation reaction) เช่น $SnCl_2$

2.6.3 การพัฒนาวิธีการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้ปูนขาว

การที่ปูนขาวจะทำหน้าที่จับ SO_2 ได้ดีที่สุดนั้น จะต้องให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นได้ตลอดเวลา โดยไม่ต้องรอให้ SO_2 แพร่ผ่านเข้ามาในรูพรุนของ CaO ในตอนแรกปฏิกิริยาจะดำเนินไปอย่างรวดเร็วมาก ได้ผลิตภัณฑ์คือ $CaSO_4$ ซึ่ง $CaSO_4$ นี้จะอุดตันอยู่ในรูพรุนของ CaO ทำให้ความพรุน (porosity) และพื้นที่ผิวสัมผัส (surface area) ของ CaO ลดลงอย่างมาก นั่นคือความต้านทานการแพร่ (diffusion resistance) เพิ่มขึ้น SO_2 ต้องเสียเวลาในการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของ $CaSO_4$ ที่อยู่รอบ ๆ CaO มากขึ้น CaO ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาจึงมีโอกาสทำปฏิกิริยากับ SO_2 น้อยลง เป็นผลให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาในเวลาต่อมาลดลงอย่างรวดเร็ว การใช้ CaO จึงเป็นไปอย่างไม่เต็มที่ ผลต่อเนื่องคือ ค่าใช้จ่ายของกระบวนการนี้จะสูงขึ้น ตามผลการวิจัยของ Miloslav Hartman และ Robert W. Coughlin (27) พบว่าปฏิกิริยาของปูนขาวกับ SO_2 ได้รับอิทธิพลอย่างมากจากการลดลงของความพรุนและพื้นที่ผิวสัมผัสของ CaO อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะช้ามากที่อัตราการใช้ CaO (% conversion of CaO) ประมาณ 50% และประสิทธิภาพในการดูดจับ SO_2 แปรผกผันกับอัตราการใช้ CaO ข้อมูลจาก IFRF (International Flame Research Foundation) (19) สำหรับเตาเผาระดับ pilot plant เป็นข้อมูลที่สอดคล้องกับงานวิจัยที่กล่าวข้างต้น คือ ประสิทธิภาพในการกำจัด SO_2 ที่ทำได้อยู่ในระดับต่ำ คือจาก 33% ถึง 40% เมื่อใช้อัตราส่วน Ca ต่อ S เพิ่มจาก 2 ถึง 3 และสำหรับเตาเผาที่ใหญ่กว่านี้ ประสิทธิภาพจะยิ่งต่ำลง ถ้าใช้อัตราส่วน Ca ต่อ S เท่ากับ 2 ประสิทธิภาพการกำจัด SO_2 เป็น 35% ในขณะที่อัตราการใช้ CaO เพียง 17.5% จากเหตุผลดังกล่าวนี้ทำให้มีผู้พัฒนาปรับปรุงการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้ปูนขาวให้ดีขึ้น อาทิเช่น การนำเอา $CaSO_4$ หรือ CaS ที่เกิดขึ้นมาทำปฏิกิริยาเคมีให้กลายเป็น CaO เพื่อใช้งานใหม่ได้ เรียกขบวนการนี้ว่า regeneration of lime sorbent ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นตามสมการ

$$CaSO_4 \longrightarrow CaO + SO_3$$

$$CaS + 3SO_3 \longrightarrow CaO + 4SO_2$$

I 10299488

การศึกษาจะเน้นถึงรายละเอียดของสภาวะและตัวแปรต่าง ๆ ในปฏิกิริยา ตลอดจนค่าใช้จ่ายและความเป็นไปได้ในการดำเนินกระบวนการนี้ (28)

J. David Mobley และ John C. S. Chang (29, 30) ได้ศึกษาการเติม adipic acid และ organic dibasic acid (DBA) ไปในระบบการกำจัด SO_2 โดยใช้หินปูนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของระบบ ตัวเติมนี้จะทำหน้าที่เป็น buffer ในปฏิกิริยา ช่วยทำให้ประสิทธิภาพการกำจัด SO_2 และการใช้ CaO เป็นประโยชน์มากขึ้น รวมทั้งไม่ก่อให้เกิดปัญหาในการปฏิบัติการ หรือผลกระทบทางเคมีและชีวภาพต่อสิ่งแวดล้อม นอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้ว การปรับปรุงพัฒนาจะเป็นไปในด้านการหาตัวเติม (additive) อื่น ๆ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นและทำให้เกิดการสูญเสีย CaO น้อยที่สุด สิ่งที่ต้องพิจารณาต่อไปก็คือ ค่าใช้จ่ายและความเหมาะสมเพื่อใช้ในการเลือกวิธีที่จะนำมาใช้กับระบบการกำจัด SO_2 โดยใช้ CaO ต่อไป

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานค้นคว้าและวิจัยที่เป็นผลงานในประเทศไทยเพื่อศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินอัดก้อนได้แก่

งานวิจัย Senior Project ของสุพจน์ ตั้งมณีพิทักษ์ และอดินันท์ เหล่าวงศ์สิน (31) ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของกำมะถันในถ่านหินหลังการเผาไหม้ โดยทดลองนำถ่านหินผสมปูนขาวอัดเป็นเม็ดมาเผา ในเตา muffle ที่อุณหภูมิ 800° ซ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าเถ้าที่ได้จากการเผาไหม้ถ่านหินที่ยังไม่ได้เติมปูนขาว จะมีปริมาณกำมะถันรวมเหลืออยู่ในเถ้าน้อยลง เนื่องจากกลายเป็นก๊าซ SO_2 แต่เมื่อใส่ปูนขาวในถ่านหินมากขึ้นปริมาณกำมะถันรวมและกำมะถันซัลเฟตในเถ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ในขณะที่กำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์ลดลงเหลือปริมาณน้อยมาก เมื่อเปรียบเทียบระหว่างถ่านหินที่มีกำมะถันมากกับถ่านหินที่มีกำมะถันน้อย การใช้ปูนขาวจับ SO_2 ในกรณีถ่านหินกำมะถันมากเห็นผลชัดเจนกว่า และสรุปว่าอัตราส่วน CaO/S โดยโมลที่เหมาะสมในการขจัด SO_2 เท่ากับ 2

งานวิจัย Senior Project ของมีชัย สัณฐิติโกศล และ อติชาติ วงศ์กอบลาภ (32) เป็นงานวิจัยต่อเนื่องจากงานวิจัยข้างต้น โดยทดลองกับถ่านหินแหล่งบ้านปู จ.ลำพูน 2 ตัวอย่าง และถ่านหินแหล่งกระบี่ 1 ตัวอย่าง อัตราส่วน CaO/S โดยโมลที่ทดลองอยู่ในช่วง 0 ถึง 3 ทดลองนำถ่านหินผสมปูนขาวมาอัดเป็นเม็ดโดยใช้ดินเหนียวเป็นตัวประสาน 20% เผาในเตา

muffle ที่อุณหภูมิ 800° ซ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่ากำมะถันรวม และกำมะถันซัลเฟตในเถ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อปริมาณปูนขาวที่ผสมในถ่านหินอัดก้อนมีอัตราส่วน CaO/S น้อยกว่า 1 และเมื่อเพิ่มอัตราส่วน CaO/S ต่อไป กำมะถันรวม และกำมะถันซัลเฟตจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนเกือบคงที่ที่อัตราส่วน CaO/S เท่ากับ 1.5 แต่สำหรับถ่านหินจากแหล่งกระบี่ปริมาณปูนขาวที่ผสมไม่ค่อยมีผลมากนัก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในถ่านหินมีออกไซด์ของโลหะหรือธาตุหมู่ที่ 2 เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย ดังนั้นประสิทธิภาพการจับ SO_2 จึงเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ สำหรับถ่านหินอัดก้อนผสมดิน 20% อัตราการเกิดกำมะถันซัลเฟตในเถ้ามากกว่าถ่านหินอัดก้อนที่ไม่ได้ผสมดินเลย นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ กับผลการทดลองที่สภาวะการเผาไหม้จริงในเตาอั้งโล่ อัดก้อนถ่านหินเป็นรูปไข่ ใช้ปริมาณดิน 35% พบว่าประสิทธิภาพในการจับก๊าซ SO_2 เมื่อเผาไหม้ในเตาอั่งโล่ดีกว่าเมื่อเผาไหม้ในเตา muffle ที่อุณหภูมิ 800°ซ โดยเฉลี่ยแล้วที่อัตราส่วน CaO/S เหมาะสมคือ 1.5 สามารถจับ SO_2 ได้ประมาณ 80%

งานวิจัยวิทยานิพนธ์ของอรุณรัตน์ วุฒิมงคลชัย (10) ศึกษาผลของปูนขาวที่มีต่อคุณภาพถ่านหินอัดก้อน โดยทดลองผสมปูนขาวลงในถ่านหินอัดก้อนที่อัตราส่วน CaO/S ตั้งแต่ 0 ถึง 5 หรือคิดเป็นร้อยละต่อน้ำหนักถ่านหินแห้งประมาณ 0-30% พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณปูนขาวมากขึ้นความแข็งแรงของถ่านหินอัดก้อนจะลดลง และเมื่อถึงจุด ๆ หนึ่ง ที่มีปริมาณปูนขาวมากพอ ความแข็งแรงจะเพิ่มขึ้น ในกรณีที่ไม่มีการเติมปูนขาว ประสิทธิภาพการใช้งานต่ำประมาณร้อยละ 25 และเมื่อเติมปูนขาวมากขึ้น ประสิทธิภาพในการใช้งานมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น เพราะถ่านหินอัดก้อนมีความพรุนมากขึ้น อากาศแพร่เข้าไปในเนื้อถ่านหินได้เร็วและมากกว่าช่วงเวลาควันหมดจึงสั้นกว่า อัตราการเผาไหม้จะดีขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงค่า ๆ หนึ่ง ที่เมื่อเพิ่มปริมาณปูนขาวอีกประสิทธิภาพการใช้งานจะต่ำลง โดยสรุปปริมาณปูนขาวที่เหมาะสมที่ทำให้ถ่านหินอัดก้อนมีประสิทธิภาพการใช้งานสูงพอควรในขณะที่ค่าน้ำหนักที่ทำให้ก้อนถ่านแตกไม่ต่ำเกินไป (ประมาณ 4-6 กิโลกรัม) คือ อัตราส่วน CaO/S เท่ากับ 1.5-3.0

งานค้นคว้าวิจัยที่เป็นผลงานในต่างประเทศได้แก่

Maust (21) ศึกษาวิธีการนำเศษผงถ่านหินมาใช้ให้เป็นประโยชน์โดยเติมปูนขาว (lime), หินปูน (limestone) หรือโดโลไมต์ (Dolomite) ลงไปในถ่านหินเพื่อใช้เป็นตัวประสานทำให้ถ่านหินคงรูปอยู่เป็นก้อนได้ อีกทั้งยังทำหน้าที่เป็นตัวจับก๊าซ SO_2 อีกด้วย ในการทำถ่านหินอัดก้อนจะผสมผงถ่านหินกับปูนขาวซึ่งเป็นตัวประสานราคาถูกกับน้ำ จนส่วนผสมเข้า

กันเป็นเนื้อเดียวแล้วจึงนำไปอัดในเครื่องอัด เพื่อให้ได้ถ่านหินอัดก้อนรูปแบบต่าง ๆ ตามต้องการ และทิ้งไว้จนความชื้นเข้าสู่สมดุลก่อนการนำไปใช้งาน

Hartman และ Coughlin (25) ได้ศึกษาปฏิกิริยาของ SO_2, O_2 และ CaO โดยอาศัย Grain Theory มาอ้างอิงเพื่อใช้สร้างสมการคณิตศาสตร์อธิบายการถ่ายเทมวลสารและปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น พบว่าอัตราการเปลี่ยน CaO เป็น $CaSO_4$ ขึ้นอยู่กับอิทธิพลของตัวแปรหลายตัว อาทิเช่น ความพรุน (porosity) ของ CaO , ขนาดของรูพรุนในอนุภาค CaO , ความเข้มข้นของ SO_2 และอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา เป็นต้น

Simons และ Rawlins (33) ศึกษาถึงทฤษฎีพื้นฐานเพื่ออธิบายการถ่ายเทมวลสารและปฏิกิริยาเคมี เมื่อ H_2S หรือ SO_2 ทำปฏิกิริยากับ CaO สรุปผลได้ว่าก๊าซที่เป็นตัวทำปฏิกิริยาจะแพร่เข้าไปในรูพรุนของ CaO และปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่พื้นผิวภายในรูพรุน ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (rate constant) สามารถหาได้จากข้อมูลในการทดลอง เมื่อคำนวณอัตราเร็วแล้วพบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาระหว่าง H_2S กับ CaO เท่ากับอัตราเร็วของปฏิกิริยาระหว่าง SO_2 กับ CaO

Desal และ Yang (26) ศึกษาถึงอิทธิพลของ Fe_2O_3 ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟชัน (sulfation reaction) ในห้องเผาไหม้แบบฟลูอิไดซ์เบด พบว่า Fe_2O_3 แม้ปริมาณเพียงเล็กน้อย (ประมาณ 1.08%) ที่เคลือบลงบนผิวของ CaO จะช่วยให้ประสิทธิภาพในการจับ SO_2 ดีกว่าเมื่อไม่มีการเคลือบ Fe_2O_3 ถึง 65% และความต้องการ CaO ลดลงประมาณ 40% แต่เมื่อเพิ่ม Fe_2O_3 เป็น 3.2% ผลการจับ SO_2 จะดีขึ้นในช่วงแรก เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 1 ชั่วโมง ประสิทธิภาพการจับ SO_2 จะลดลง ซึ่งอธิบายได้ว่า การที่ Fe_2O_3 ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก Fe_2O_3 เป็น n-type semiconductor ที่มีอิเล็คตรอนมากเกินพอ นั่นคือมีความหนาแน่นของอิเล็คตรอนสูง ดังนั้นจึงมีผลทำให้ CaO มีความสามารถในการทำปฏิกิริยา (activity) สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า สารประกอบ K_2O, CuO และ SnO_2 ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัด SO_2 ได้เล็กน้อย

Gioia และ Mura (22, 23) ได้แสดงสมการทางคณิตศาสตร์เพื่อหาประสิทธิภาพการขจัดกำมะถันในถ่านหินเมื่อใช้หินปูนเป็นตัวดูดจับก๊าซ SO_2 โดยอ้างอิงกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ตั้งสมมติฐานว่า SO_2 ถูกออกซิไดซ์กลายเป็น SO_3 ก่อน จากนั้น SO_3 จึงแพร่ผ่านเข้าไปในชั้นรูพรุนของ CaO ทำปฏิกิริยาเป็น $CaSO_4$ ซึ่งผลของสมการที่แสดงนี้สอดคล้องกับข้อมูลในการทดลองตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการขจัด SO_2 โดยใช้หินปูน อาทิเช่น เวลาในการทำปฏิกิริยา

(residence time), อุณหภูมิ , โครงสร้างของรูพรุนของหินปูน เป็นต้น ในปีต่อมา (1980) เขาทั้งสองได้เสนองานวิจัยที่เกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการนี้ พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาและประสิทธิภาพการขจัด SO_2 จะสูงขึ้น โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เช่น การเติม V_2O_5 น้อยกว่า 0.1% จะทำให้การขจัด SO_2 ดีมาก (22)

นอกจากนี้ยังมีนักวิทยาศาสตร์ที่ศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติทางกายภาพที่มีผลต่อปฏิกิริยาระหว่าง SO_2 กับ CaO อีกหลายท่าน เช่น Borgwardt และ Bruce (34) พบว่า ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของ CaO แปรผันตามกำลังสองของพื้นที่ผิวสัมผัสซึ่งหาโดยวิธีของเบท (BET surface area) แสดงให้เห็นว่าความต้านทานการแพร่ (diffusion resistance) มีผลอย่างมากต่อปฏิกิริยาเคมี Ciambelli, Lucarelli และ Valentino (35) ทั้ง 3 ท่านได้ร่วมกันศึกษาถึงอิทธิพลของความพรุนและสิ่งเจือปนใน CaO ที่มีผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของ CaO พบว่าความพรุนและสิ่งเจือปนที่มีอยู่ใน CaO เริ่มต้น มีความสำคัญต่อการดูดจับ SO_2 มาก สิ่งเจือปนที่เป็น non-porous crystalline quartz จะทำให้ความพรุนลดลง ในขณะที่สิ่งเจือปนบางประเภทให้ผลตรงข้ามคือ ความพรุนสูงขึ้น และรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น เช่น สารประกอบ phyllosilicate นอกจากนี้ขนาดและลักษณะของผลึก CaO เริ่มต้น ก็มีผลต่อความพรุนเช่นกัน ตัวดูดจับ (sorbent) ที่ทำหน้าที่จับ SO_2 ได้ดีนั้นจะต้องมีรูพรุนที่ใหญ่และสามารถปล่อยให้เกิด $CaSO_4$ ได้ในจำนวนมาก ก่อนเกิดการอุดตันในรูพรุน (pore plugging) ดังนั้นเราจึงต้องพิจารณาปริมาตรของรูพรุน (pore volume) ประกอบด้วย

Hartmen, Pata และ Coughlin (25) ได้นำเอา Grain Theory มาอธิบายความสัมพันธ์ของความพรุนของ CaO กับประสิทธิภาพในการจับ SO_2 ปรากฏว่าสอดคล้องกับผลการทดลองเป็นอย่างดี และถ้า CaO มีความพรุนมากจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาซัลเฟชันสูงกว่า CaO ที่มีความพรุนน้อย (dense lime)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย