

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

1. แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (sulphur)(Kenneth , 1976)

แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นแก๊สไม่มีสีแต่มีรส ที่ระดับความเข้มข้นสูงมากพอจะมีกลิ่นฉุน ระคายจมูก แสบแสบและมลพิษอื่นๆ เช่นไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์และกรดกำมะถันในที่สุด นอกจากนั้นหากอยู่ร่วมกับอนุภาคมลสารซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แอมโมเนีย เกล็ด และ วาตาเคียม จะเกิดมีปฏิกิริยาเติมออกซิเจนเกิดเป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์และกรดกำมะถันเช่นเดียวกัน หรือไม่เช่นนั้นละอองน้ำในอากาศซึ่งมีแอมโมเนียเจือปนอยู่ด้วยก็อาจทำปฏิกิริยากับแก๊สนี้ เกิดเป็นกรดกำมะถันได้อีก

การสันดาปเชื้อเพลิงเพื่อใช้พลังงานในการดำเนินชีวิตของมนุษย์ และการอุตสาหกรรมทำให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังเกิดจากการผลิตปิโตรเลียม การถลุงโลหะ การทำเยื่อกระดาษ และการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง

1) สมบัติทางกายภาพของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นแก๊สไม่ติดไฟ ไม่เกิดการระเบิดและไม่มีสี ที่ระดับความเข้มข้นสูงกว่า 0.3 - 1.0 ppm ในอากาศจะรับรู้ได้โดยประสาทสัมผัส ที่ความเข้มข้นสูงกว่า 3.0 ppm จะมีกลิ่นฉุน รุ้สที่ระคายเคืองต่อจมูกและเยื่อเมือก เป็นแก๊สที่ละลายน้ำได้ดี โดยมีค่าการละลายอยู่ที่ 11.29 g/ 100 ml ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สอื่นคือ ออกซิเจน ไนตริกออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งมีค่าการละลาย 0.004 , 0.006 , 0.003 และ 0.169 g/100 ml ตามลำดับที่อุณหภูมิเดียวกัน แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์มีค่าคงที่ทางกายภาพแสดงได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงค่าคงที่ทางกายภาพของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

Physical constant of SO ₂	
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 temperature (°C)	157.2
Critical pressure (atm)	77.7
Heat of fusion (kcal/mol)	1.769
Heat of vaporisation (kcal/mol)	5.96
Dielectric constant (E)	13.8 at 14.5 °C
Viscosity (dyne.sec/cm ²)	0.0039 at 0 °C
Molecular boiling point constant (°C/1000g)	1.45
Dipole moment (Debye unit)	1.61

ที่มา : เกริกชัย (2529)

2) ผลกระทบของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อสิ่งแวดล้อมและมนุษย์ (วงศ์พันธ์, 2536) ก็เป็นตัวที่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ ซึ่งมีผลต่อระบบทางเดินหายใจ ระคายเคืองต่อเยื่อเมือก อันตรายต่อปอดทำให้มีอาการแน่นหน้าอก หายใจถี่ ทำงานได้น้อยลง และยังมีผลต่อการเพาะปลูก เมื่อพืชได้รับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในปริมาณสูง ๆ จะมีผลทำให้เซลล์ตายในระหว่างขอบใบหรือระหว่างเส้นใบ ในขั้นนี้จะมีลักษณะบวมน้ำ ใบจะร่วงในไม่ช้าหรือหลุดร่วงเฉพาะเซลล์ตรงส่วนที่เขียวแห้งเท่านั้น ทำให้ใบขาดกระรุ่งกระริ่ง

ในปี ค.ศ. 1967 US. Public Health Service ได้ประมาณระดับของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ถึงมีชีวิตสามารถรับได้ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ระดับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่สิ่งมีชีวิตสามารถรับได้

Exposure time interval	Approximate SO ₂ Con ⁿ hazardous to human health (ppm)	Approximate SO ₂ Con ⁿ 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 : เกริกซ์(2529)

2. การกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้

ในการนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิง จะก่อให้เกิดปัญหาด้านการกัดกร่อนและภาวะเป็นพิษเนื่องจากในถ่านหินมีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ เมื่อเผาไหม้แล้วจะทำให้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ออกมา เมื่อแก๊สทั้งสองถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศจะกลายเป็นกรดซัลฟูริก(H₂SO₄)และกรดซัลฟูรัส(H₂SO₃) เพื่อไม่ให้เกิดปัญหาดังกล่าวจึงต้องมีการกำจัดกำมะถันในถ่านหิน ซึ่งกระบวนการกำจัดสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 วิธีใหญ่ๆ คือ

- 1) วิธีการทางฟิสิกส์ เช่น electropolitic separation , menatic separation
- 2) วิธีทางชีววิทยา วิธีการนี้ใช้เชื้อจุลินทรีย์ในการย่อยสลายกำมะถันให้ลดน้อยลง
- 3) วิธีทางเคมี คือใช้ปฏิกิริยาเคมีกำจัดกำมะถันให้ลดน้อยลง

นอกจากนี้ยังแบ่งวิธีการกำจัดกำมะถันออกเป็น 3 ลักษณะตามช่วงเวลาการกำจัด คือ

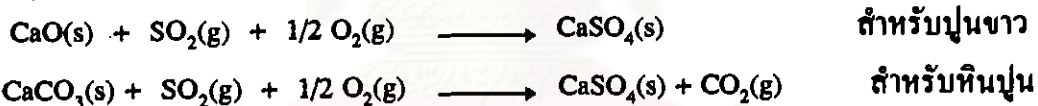
1) วิธีการกำจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้

(ก) วิธีทางกายภาพ เป็นวิธีหนึ่งที่ย่างและไม่สลับซับซ้อน แต่กำจัดได้เฉพาะกำมะถันอนินทรีย์ (inorganic sulphur) เท่านั้น โดยอาศัยหลักของความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะ

(ข) วิธีทางเคมี มีหลายวิธีด้วยกัน เช่น ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (hydrodesulphurization) และ ออกซิไดซ์ซัลเฟอร์ไรเซชัน (oxydesulphurization) โดยให้เกิดไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยา ซึ่งกำมะถันอนินทรีย์และกำมะถันไพไรต์เท่านั้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ส่วนกำมะถันซัลเฟตไม่ทำปฏิกิริยาและค้างอยู่ในเตา

2) วิธีการกำจัดกำมะถันขณะเผาไหม้

วิธีการนี้เป็นการเติมสารเคมีบางชนิดลงไปในช่วงที่เกิดการเผาไหม้ แล้วให้สารเคมีที่เติมลงไปรวมตัวกับกำมะถันที่สลายตัวจากการเผาไหม้ เป็นสารเคมีชนิดหนึ่งที่สามารถแยกออกจากการเผาไหม้ได้ ตัวอย่างเช่นการใช้ปูนขาว (lime) หินปูน (limestone) หรือ โดโลไมต์ (dolomite) ผสมลงไประหว่างการเผาไหม้ถ่านหินในฟลูอิดไชลด์เบด โดยถ่านหินที่ใช้มีขนาด 1 นิ้วหรือเล็กกว่า 1 นิ้ว เมื่อเผาไหม้ถ่านหินจะเกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งถูกกำจัดตามปฏิกิริยาดังนี้



จากปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาระหว่างแก๊สและของแข็ง ดังนั้นปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นหรือไม่ขึ้นกับพื้นที่ผิวและการสัมผัสของสารทั้งสอง ส่วนแคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) ที่เกิดขึ้นสามารถกำจัดออกได้ง่ายโดยใช้เครื่องตกตะกอนไฟฟ้าสถิต (electrostatic precipitation) หรือถุงกรอง (bag filter) เป็นต้น

3. ปฏิกิริยาในการกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

ทำได้โดยให้ SO_2 ทำปฏิกิริยากับสารประกอบคาร์บอนเนต เช่นหินปูนหรือโดโลไมต์ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบในสถานะของแข็งคือสารประกอบซัลเฟต ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นมี 2 ปฏิกิริยาหลัก ดังนี้

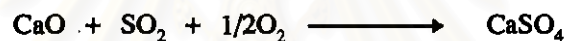
1) แคลซิเนชัน (Calcination)

เป็นปฏิกิริยาการสลายตัวของสารดูดซึม (Sorbent) เมื่อได้รับพลังงานความร้อนเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีความพรุนและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Barin and Knacke , 1973) เช่นในหินปูน



2) ซัลเฟชัน (Sulphation)

เป็นปฏิกิริยาสำคัญระหว่างซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และสารประกอบออกไซด์ในบรรยากาศที่มีออกซิเจนมากเกินพอเกิดเป็นสารประกอบซัลเฟต สีนํ้าตาล ภายในรูพรุนบริเวณผิวหน้าอนุภาคจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้ เช่นในหินปูน



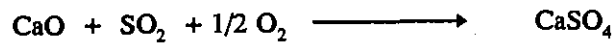
ในงานวิจัยนี้จะพิจารณาเฉพาะปฏิกิริยาซัลเฟชัน เนื่องจากศึกษาจลนพลศาสตร์เบื้องต้นระหว่างแคลเซียมออกไซด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยตรง

4. กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี

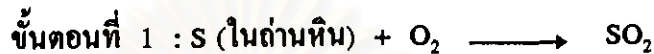
รายละเอียดต่างๆในการศึกษาการกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยใช้ปูนขาว ระยะเวลาไหม้และหลังเผาไหม้ เช่นปฏิกิริยาเคมี กลไกและขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาเคมี ตลอดจนอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ มักกระทำในห้องเผาไหม้แบบฟลูอิดไชน์เบดหรือในเตาเผาเกือบทั้งหมด สำหรับปฏิกิริยารวม (overall reaction) ของการเผาไหม้ถ่านหินในห้องเผาไหม้ทั่วไป ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับปูนขาวเหมือนกรณีการเผาไหม้ในฟลูอิดไชน์เบด แต่อาจแตกต่างกันที่กลไกขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยา เนื่องจากยังไม่มีผู้ศึกษารายละเอียดดังนั้นจึงต้องอ้างอิงของปฏิกิริยาจากรูปแบบต่างๆในระบบฟลูอิดไชน์เบดซึ่งควรมีความคล้ายคลึงกัน

Gioia and Mura (1980) ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของปูนขาว (CaO) กับแก๊ส SO_2 โดยตั้งสมมติฐานว่า SO_2 เปลี่ยนเป็น SO_3 ก่อนแล้วจึงแพร่ผ่านเข้าไปในอนุภาค CaO เกิดปฏิกิริยากลายเป็น CaSO_4

ปฏิกิริยารวม (Overall - reaction)



ปฏิกิริยาย่อย (Elementary step)



ปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่ 2 เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) สามารถถูกเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาหลายประเภท เช่น สิ่งเจือปนในถ่านหิน ได้แก่ Fe_2O_3 , SnO_2 , K_2O , V_2O_5 เป็นต้น (Desal and Yang, 1983)

ในกรณีที่ภาวะการเกิดปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ สมดุลเคมี ไม่เหมาะสมปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่ 2 อาจเกิดย้อนกลับได้ (Reversible reaction)

ขั้นตอนที่ 3 : SO_3 ที่เกิดปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่ 2 จะแพร่ผ่านฟิล์มรอบ ๆ อนุภาค CaO ไปสู่ผิวสัมผัสระหว่างแก๊สและของแข็ง (gas-solid interface)

ขั้นตอนที่ 4 : SO_3 แพร่ผ่าน CaSO_4 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์อยู่ภายในรูพรุน CaO ไปสู่ CaO ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา



ปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่ 5 เป็นปฏิกิริยาในวัฏภาคของของแข็งและแก๊ส (gas-solid reaction) ปฏิกิริยารวมจะถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่ 2, 3 และ 4 เนื่องจากปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่ 1 และ 5 สามารถเกิดได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นถ้าต้องการจะให้ปฏิกิริยารวมเกิดขึ้นเร็วต้องศึกษาถึงปฏิกิริยาขั้นตอนที่ 2, 3 และ 4 เพื่อหาวิธีเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาดังกล่าว

สาเหตุที่ดังกล่าวนั้นว่า SO_2 จะเปลี่ยนเป็น SO_3 ก่อนแล้วจึงทำปฏิกิริยากับ CaO นั้นเนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง SO_3 กับ CaO จะเกิดขึ้นเร็วกว่าปฏิกิริยาโดยตรงระหว่าง SO_2 , O_2 และ CaO นอกจากนี้ปฏิกิริยาระหว่าง SO_2 กับ SO_3 ยังสามารถถูกเร่งได้โดยตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Fe_2O_3 , V_2O_5 ดังกล่าวแล้วในตอนต้น ถึงแม้ว่าตามปกติ SO_3 จะเกิดได้น้อยเพราะสลายตัวที่อุณหภูมิการเผาไหม้ถ่านหิน แต่เนื่องจากเมื่อเกิด SO_3 ขึ้นมาภายในระบบก็จะแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยากับ CaO ทันทีจึงแทบไม่มี SO_3 เหลือในระบบ ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของ SO_2

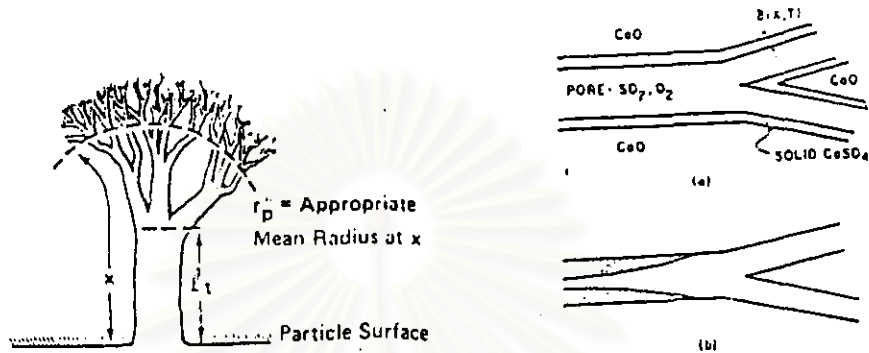
และ SO_3 จึงดำเนินไปข้างหน้าตามสมดุลเคมี จากการทดลองให้ผลสอดคล้องกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาข้างต้น และพบว่าประสิทธิภาพการกำจัดกำมะถันจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 850 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจเนื่องมาจากสมดุลระหว่าง SO_2 และ SO_3 ในระบบไม่เหมาะสม จึงทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันช้าลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (Lallai et al, 1979)

ปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่ 3 และ 4 เป็นปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมโดยการแพร่ (diffusion control) ดังนั้นการเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จะต้องศึกษาถึงสมบัติทางกายภาพของปูนขาวหรือ CaO อาทิเช่น การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (pore size distribution), ปริมาตรของรูพรุน (pore volume), ขนาดของเม็ด (grain size), พื้นที่ผิวสัมผัส (surface area) เป็นต้น สมบัติทางกายภาพเหล่านี้จะต้องเหมาะสม จึงจะทำให้ปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่ 3 และ 4 ดำเนินไปได้ด้วยดี

5. ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาเคมี (Slack, 1971)

1) สมบัติทางกายภาพของปูนขาว (CaO) คือ ขนาดและปริมาตรของรูพรุน (pore size and pore volume) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (pore size distribution) พื้นที่ผิวสัมผัส (surface area) ตลอดจนสิ่งเจือปนที่มีในปูนขาว

รูพรุนของ CaO ต้องมีขนาดเหมาะสม ไม่เล็กหรือใหญ่เกินไป และมีปริมาตรรูพรุนมากเกินไปให้เกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์แพร่ผ่านจากวฏภาคแก๊สเข้าไปในอนุภาคของ CaO ด้วยอัตราเร็วที่สุด กล่าวคือมีแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่จะทำปฏิกิริยากับ CaO ได้ตลอดเวลา ถ้าขนาดของรูพรุนเล็กไปจะทำให้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ไม่สามารถแพร่ผ่านเข้าไปถึงพื้นผิวของ CaO ในส่วนที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา เนื่องจากมีการอุดตันจากแคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) อย่างรวดเร็ว ลักษณะการเข้าทำปฏิกิริยาของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับปูนขาวแสดงได้ดังภาพที่ 2.1 ถ้าขนาดของรูพรุนใหญ่เกินไป จะทำให้พื้นที่ผิวส่วนที่มีประโยชน์ในการทำปฏิกิริยา (reactive site) ของ CaO มีน้อยหรือกล่าวได้ว่ามีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อย มีผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้น้อยลง แต่ขนาดรูพรุนใหญ่ทำให้ประสิทธิภาพการดูดซึมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ดีกว่ารูพรุนเล็ก เพราะแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์แพร่ผ่านสะดวก ขนาดรูพรุนในอุดมคติมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.2 - 0.3 ไมโครเมตร ถ้ารูพรุนขนาดเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร จะถูกอุดตันโดย CaSO_4 อย่างรวดเร็ว แต่ถ้าใหญ่กว่า 0.3 ไมโครเมตร พื้นที่ผิวที่ใช้ทำปฏิกิริยาจะลดลงอย่างรวดเร็วเช่นกัน



รูปที่ 2.1 แสดงถึงลักษณะการเข้าทำปฏิกิริยาของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับปูนขาว(CaO)
ที่มา : Simon(1987)

- 2) อัตราส่วนของ CaO ต่อ SO_2 โดยโมล ตามสมการเคมีพบว่า CaO ทำปฏิกิริยากับ SO_2 ในอัตราส่วน 1: 1 แต่ความเป็นจริงต้องใช้ CaO มากกว่า เนื่องจากไม่สามารถใช้ CaO ได้เต็มประสิทธิภาพ เป็นผลมาจาก $CaSO_4$ จะเข้าไปอุดตันในรูพรุนของ CaO ทำให้ CaO บางส่วนไม่ถูกทำปฏิกิริยา
- 3) อุณหภูมิ จะต้องพิจารณาตัวแปรอื่นประกอบด้วย เช่นความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เป็นต้น
- 4) เวลาในการทำปฏิกิริยา (residence time)
- 5) ความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อพิจารณาทางจลนพลศาสตร์พบว่าปฏิกิริยาระหว่างปูนขาวเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 เมื่อเทียบกับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จึงเป็นตัวแปรสำคัญเมื่อปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยารวม(reaction control) ถ้าความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์สูงจะทำให้ปฏิกิริยาในตอนต้นเร็วมาก มีผลให้เกิด $CaSO_4$ เข้าไปอุดตันรูพรุน CaO อย่างรวดเร็ว ปฏิกิริยาจึงช้าลงตามลำดับ ตามทฤษฎีอัตราเร็วปฏิกิริยา (reaction rate theory) กล่าวว่ปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยการแพร่(diffusion control)

6) ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจน (excess air) ในวิฏภาคแก๊สจะเป็นผลดีในการผลักดันให้เกิดปฏิกิริยา $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CaSO}_4$ ดำเนินไปข้างหน้า

7) ตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาออกซิเดชันและซัลเฟชันเป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญในการควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาทั้งหมด ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซึมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ F. Gioia และ G. Mura พบว่า V_2O_5 ประมาณ 0.1% ที่เติมในปูนขาวจะทำให้ดูดซึมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ดีมาก นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อมี Fe_2O_3 ประมาณ 1% จะทำให้ประสิทธิภาพการดูดซึมแก๊สดีขึ้นกว่าเดิม 50% สารประกอบอื่นที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Cr_2O_3 , SnO_2 , K_2O , CuO เป็นต้น ส่วนตัวยับยั้งปฏิกิริยาซัลเฟชัน (inhibition effect on sulphation reaction) เช่น SnCl_2 เป็นต้น

6. ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

เป็นสารที่มีอิทธิพลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยที่ไม่ได้เป็นทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเป็นของแข็งหรือของไหลก็ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง

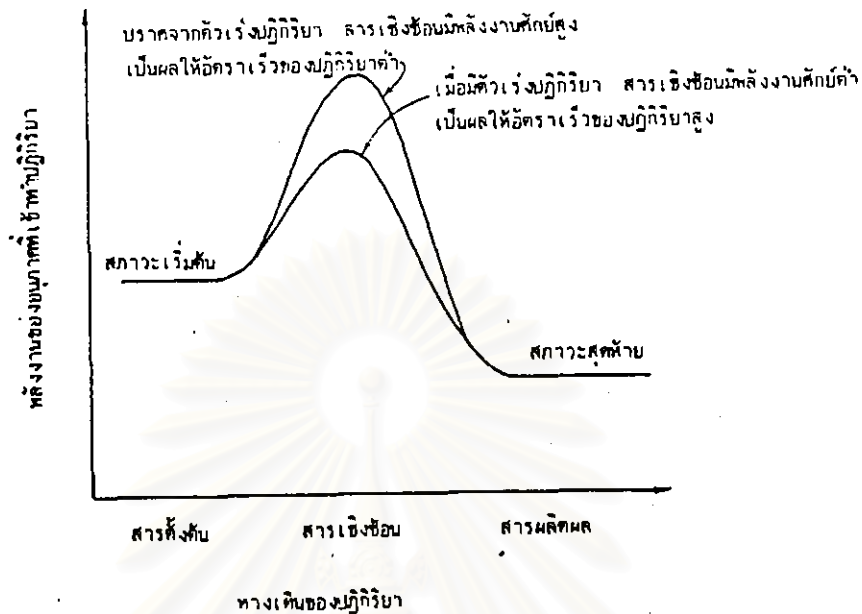
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา (สมชาย ,2532)

1) เนื่องจากการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาอย่างไม่เป็นที่เข้าใจแจ่มชัดนัก ดังนั้นในการผลิตและนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ยังต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลัก

2) ความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง

3) ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้น หรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) ในบริเวณใกล้เคียงกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวทฤษฎีหนึ่งกล่าวว่าสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยการรวมกันระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นเข้าไปอยู่ติดกับพื้นผิว และอยู่ภายใต้แรงดึงดูดของพื้นผิว คือโมเลกุลยังสามารถเคลื่อนที่ได้แต่ถูกเปลี่ยนสภาพไป

4) โดยทฤษฎีสถานะทรานซิชัน (Transition state theory) ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วยลดพลังงานกั้นขวาง (Potential energy barrier) ที่สารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือลดพลังงานกระตุ้นของสารผลิตภัณฑ์ให้ลดต่ำลง ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

- 5) ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยน ซึ่งถูกควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์อย่างเดียว
- 6) เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลโดยตรงต่อความไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงควรมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรมาก

7. จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics)(Levenspiel.1972)

จลนพลศาสตร์เคมี เป็นสาขาวิชาหนึ่งของวิชาเคมีที่ว่าด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกของปฏิกิริยาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาบอกให้ทราบว่าสารตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกใช้ไปและสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นเร็วเพียงใด การวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยานั้นโดยมากวัดเป็นความเข้มข้นของสารใดสารหนึ่งที่เปลี่ยนไปช่วงระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งถ้าสารที่ทำปฏิกิริยากันเป็นแก๊ส อาจวัดเป็นความดันย่อยที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยเวลาได้ จลนพลศาสตร์เคมีอธิบายให้ทราบถึง ปัจจัยต่างๆที่มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งได้แก่ สมบัติของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิของระบบ ความดันของระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และจำนวนวัฏภาคของระบบ เป็นต้น

ปฏิกิริยาเคมีจำแนกไว้หลายวิธี วิธีหนึ่งที่นิยมในทางจลนพลศาสตร์คือพิจารณาจากจำนวนและวิภาค(phase) ซึ่งแบ่งได้เป็น

ก) ปฏิกิริยาเอกพันธ์(Homogeneous reaction) คือปฏิกิริยาที่เกิดในวิภาคเดียว หรือที่เป็นเนื้อเดียวกัน ในระบบเอกพันธ์ อุณหภูมิ ความดันและองค์ประกอบ(composition) มีผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

ข) ปฏิกิริยาวิวิพันธ์(Heterogeneous reaction) คือปฏิกิริยาที่เกิดในหลายวิภาค หรือที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ในงานวิจัยนี้ปฏิกิริยาที่สนใจเป็นปฏิกิริยาวิวิพันธ์ ในระบบวิวิพันธ์ เช่น ปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง จะมีเรื่องการถ่ายโอนมวลและความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้องด้วยนอกเหนือไปจากความต้านทานที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยา ทำให้การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยายุ่งยากและซับซ้อนขึ้น ดังนั้นในการเขียนสมการอัตราเร็ว จะต้องรวมกระบวนการต่างๆ ที่ทำให้เกิดความต้านทานการเกิดปฏิกิริยา โดยพิจารณาให้อนุภาคของแข็งมีรูพรุน และความต้านทานต่างๆแบ่งได้ดังนี้(สมชาย, 2532)

- 1) ความต้านทานของชั้นฟิล์ม(gas film resistance) สารตั้งต้นแพร่ผ่านชั้นฟิล์มไปยังผิวชั้นนอกของของแข็ง
- 2) ความต้านทานของการแพร่ผ่านรูพรุน(pore diffusion resistance) สารตั้งต้นแพร่ผ่านผิวชั้นนอกของของแข็งผ่านรูพรุนไปยังผิวชั้นใน
- 3) ความต้านทานเนื่องจากปรากฏการณ์ที่ผิว(surface phenomena resistance) สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาที่พื้นผิวกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ และจะถูกปลดปล่อยออกมาภายในรูพรุน
- 4) ความต้านทานเนื่องจากการแพร่ผ่านรูพรุนของสารผลิตภัณฑ์(pore diffusion resistance for product) สารผลิตภัณฑ์แพร่ผ่านออกมายังผิวชั้นนอกของของแข็ง
- 5) ความต้านทานของชั้นฟิล์มของสารผลิตภัณฑ์ (gas film resistance for product) สารผลิตภัณฑ์เคลื่อนที่จากผิวชั้นนอกของของแข็งออกไปยังกลุ่มแก๊ส
- 6) ความต้านทานเนื่องจากการไหลของความร้อน (resistance for heat flow) สำหรับปฏิกิริยาที่มีอัตราการเกิดสูงอาจมีการดูดหรือปล่อยความร้อนเป็นปริมาณมากจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา ถ้าถ่ายโอนความร้อนไม่ทันจะทำให้อนุภาคของแข็งมีอุณหภูมิเปลี่ยนไป ซึ่งมีผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นความต้านทานเนื่องจากการไหลของความร้อนจึงมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

ความต้านทานทั้งหมดที่กล่าวมา อาจมีความสำคัญและความจำเป็นต้องนำมาพิจารณาเพียงบางกรณี เช่น ถ้าการถ่ายโอนความร้อนจากอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปได้ดีเพราะอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่สูงนัก ก็ไม่ต้องนำความต้านทานเนื่องจากการไหลมาพิจารณา หรืออัตรา

การไหลของของเหลวมีค่ามากพอจนขณะความดันทานของฟิล์มแก๊ส ก็ไม่ต้องนำความดันทานมาพิจารณา

สำหรับกรณีที่มีความดันทานเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเท่านั้นที่เป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา การเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ตัวแปรที่สำคัญ ผลของตัวแปรต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากไม่สามารถทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากทฤษฎีได้ ดังนั้นจึงต้องทำการทดลองซึ่งต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมี และความรู้ทั่วไปทางจลนพลศาสตร์เคมี

การหาสมการอัตราเร็วโดยทั่วไปมี 2 ขั้นตอน คือ หาเทอมที่ขึ้นกับความเข้มข้นโดยกำหนดอุณหภูมิคงที่ และหาเทอมที่ขึ้นกับอุณหภูมิ โดยกำหนดความเข้มข้นคงที่ ผลการทดลองที่ได้สามารถนำข้อมูลมาหาสมการอัตราเร็วได้ 2 วิธี คือ

ก) วิธีอินทิกรัล (integral method) มีวิธีการหาสมการโดยวิธีอินทิกรัลดังนี้ นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาแปลงให้เป็นความเข้มข้นที่เปลี่ยนไปกับเวลาขององค์ประกอบที่สนใจ แล้วมาดำเนินการตามขั้นตอนต่อไปนี้

- 1) สมมติว่าเป็นสมการเคมีแบบใด เช่น อันดับศูนย์ อันดับหนึ่ง หรืออันดับสองตามลำดับ
- 2) จัดรูปสมการตามวิธีคณิตศาสตร์ แล้วอินทิเกรต
- 3) ทำนายว่ากราฟความเข้มข้นกับเวลาควรเป็นเส้นตรง
- 4) นำข้อมูลการทดลองมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ดังกล่าว ถ้าหากได้เป็นเส้นตรงก็แสดงว่า สมการอัตราเร็วที่สมมตินั้นใช้ได้ แต่ถ้าไม่ได้ก็ต้องสมมติสมการอัตราเร็วใหม่ ขั้นตอนดังกล่าวแสดงเป็นวิธีการได้ดังนี้

1. ในระบบปริมาตรคงที่ อัตราการหายไปของสารตั้งต้น A เขียนได้เป็น

$$-r_A = -dC_A/dt = f(k, C) \quad (2.1)$$

สำหรับ k มีค่าคงที่เขียนได้เป็น

$$-r_A = -dC_A/dt = kf(C) \quad (2.2)$$

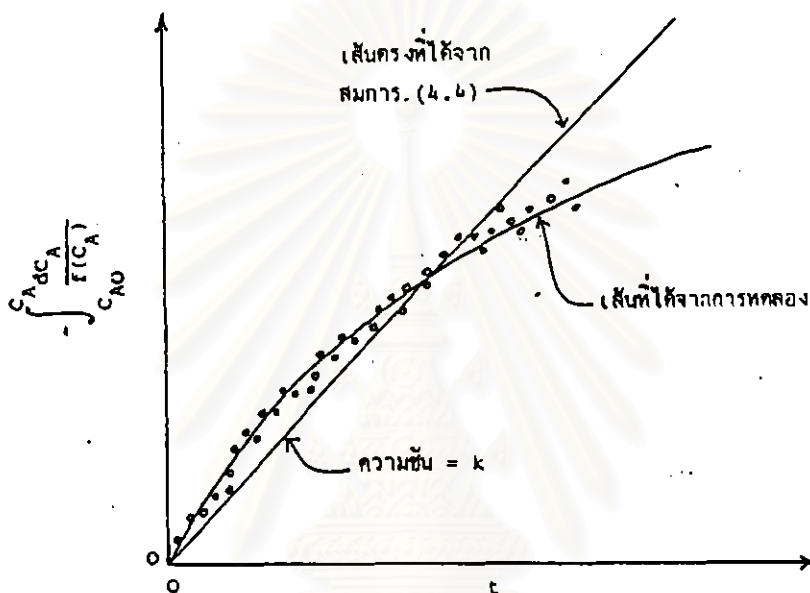
2. จัดรูปสมการ (2.2) ใหม่เป็น

$$-dC_A/f(C) = kdt \quad (2.3)$$

f(C) เกี่ยวข้องเฉพาะกับความเข้มข้น ซึ่งอาจแสดงในเทอมของ C_A ได้ ดังนั้นอินทิเกรตสมการ (2.3) จะได้

$$-\int_{C_{AO}}^{C_A} [1/f(C_A)] dC_A = k \int_0^t dt = kt \quad (2.4)$$

3. นำสมการ(2.4) ไปเขียนกราฟจะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ k
 ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การทดสอบสมการอัตราเร็วโดยวิธีอินทิกรัล

4. นำข้อมูลจากการทดลองมาหาค่าตามสมการ (2.4) แล้วนำไปเขียนกราฟในรูปที่ 2.3

5. ถ้าหากข้อมูลผลการทดลองอยู่บนเส้นตรงที่ผ่านจุดกำเนิด แสดงว่าสมการอัตราเร็วนั้นถูกต้อง แต่ถ้าไม่อยู่ต้องหาสมการอัตราเร็วใหม่

ข) วิธีดิฟเฟอเรนเชียล(differential method) โดยในงานวิจัยนี้จะหาสมการอัตราเร็วตามวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ซึ่งสามารถหาได้หลายแบบดังนี้

1.การวิเคราะห์หาสมการอัตราเร็วในรูปแบบเต็ม (Analysis of the Complete Rate Equation) ในวิธีดิฟเฟอเรนเชียล สรุปเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ได้ดังนี้



1.1 จากกลไกที่สมมติขึ้นสามารถเขียนสมการอัตราเร็ว เมื่อกำหนดอัตราเร็วมีค่าคงที่ได้เป็น

$$-r_A = -d[A]/dt = kf(C)$$

$$= kC_A^n$$

1.2 นำข้อมูลของความเข้มข้นกับเวลาที่ได้จากการทดลองมาเขียนลงในกระดาษกราฟ

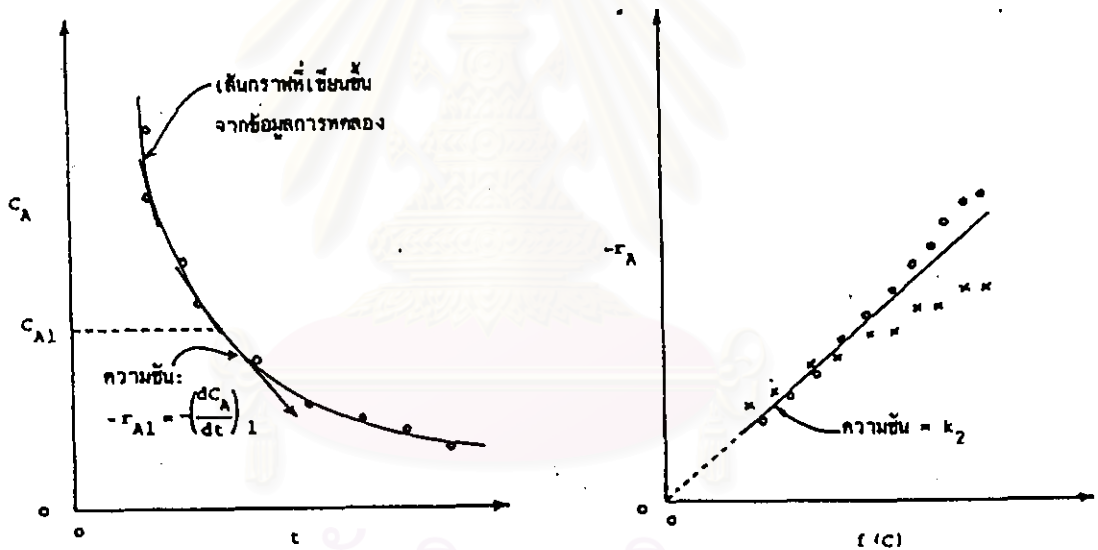
1.3 ลากเส้นผ่านข้อมูลที่ได้จากข้อ 1.2

1.4 หาความชันของเส้นกราฟที่ค่าความเข้มข้นต่างๆ ความชันต่างๆ ที่ได้ (dC_A/dt) คือ อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่างๆ

1.5 หาค่า $f(C)$ ในแต่ละความเข้มข้น

1.6 เขียนกราฟระหว่าง (dC_A/dt) กับ $f(C)$ ถ้าได้เส้นตรงที่ผ่านจุดกำเนิดแสดงว่าสมการอัตราเร็วนั้นถูกต้อง แต่ถ้าไม่ได้ ก็ให้หาสมการอัตราเร็วใหม่ รูปที่

2.4 แสดงถึงวิธีการดังกล่าว



รูปที่ 2.4 การทดสอบสมการอัตราเร็วโดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียล

2. วิธีกำลังสองน้อยที่สุด (method of least squares) วิธีการนี้มีประโยชน์อย่างมากสำหรับการหาสมการ (2.1)

$$-d[A]/dt = k[A]^a[B]^b \dots \quad (2.5)$$

เมื่อ a, b, \dots เป็นอันดับปฏิกิริยาที่ต้องการหาค่า โดยถ้าใส่ \log สมการ (2.5) จะได้

$$\log(-d[A]/dt) = \log k + a \log[A] + b \log[B] + \dots$$

เขียนได้ในรูป

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2$$

ซึ่งสามารถแก้สมการหาค่า $a_0 = \log k$, $a_1 = a$, $a_2 = b$ เป็นต้น

8. การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic analysis)

ในการศึกษาทางด้านจลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์กับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับแก๊ส โดยระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดชั้นผลิตภัณฑ์ของแคลเซียมซัลเฟต ซึ่งทำให้เกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต้องแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าไปทำปฏิกิริยากับแคลเซียมออกไซด์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา ซึ่งเป็นเหตุให้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาจะต้องนำส่วนของการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้ามาพิจารณาด้วย ซึ่งจะทำให้เกิดความยุ่งยากมาก ดังนั้นจึงทำการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาของซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับแคลเซียมออกไซด์ โดยจะหลีกเลี่ยงอิทธิพลของการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ ซึ่งทำได้โดยวิธีหาอัตราเร็วเริ่มต้น (initial rate method) เป็นวิธีที่ใช้อัตราการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาช่วงต้นๆ ในการคำนวณหาอัตราเร็วเริ่มต้นของปฏิกิริยา (initial reaction rate) อิทธิพลของการแพร่ยังไม่มามีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยา (Borwardt and Harvey, 1972) โดยจะหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา (Rate-Constant) อันดับของปฏิกิริยา (Order of reaction) และพลังงานกระตุ้น (Activated Energy) ซึ่งในการหาค่าต่างๆข้างต้นเพื่อที่จะได้สมการอัตราเร็วเบื้องต้นนี้สามารถทำได้ 2 วิธีคือ

1) วิธีมาตรฐาน (Standard method)



สมการอัตราเร็วเขียนได้เป็น

$$-r_{A,0} = k (C_A)_0^n (C_B)_0^m$$

อนุमानว่า $C_{B,0}$ ไม่เปลี่ยนแปลงหรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่อเทียบกับ $C_{A,0}$ ดังนั้นจึงได้ว่า

$$-r_{A,0} = k (C_A)_0^n \quad (2.6)$$

$$\ln (-r_{A,0}) = \ln k + n \ln (C_A)_0 \quad (2.7)$$

เขียนกราฟระหว่าง $\ln (-r_{A,0})$ กับ $\ln (C_A)_0$ จะได้เส้นตรงที่มีความชันคือ n และจุดตัดแกน y คือ $\ln k$ ของข้อมูลที่อุณหภูมิค่าหนึ่งๆ สามารถหาค่า n ต่างๆ ได้นำมาเฉลี่ยให้เป็นค่า n ค่าเดียวและย้อนกลับไปแทนค่าในสมการ (1) ใหม่จะได้ค่า k ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากสมการของอาร์เรเนียส $k = k_0 e^{-E_a/RT}$ (2.8)

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT \quad (2.9)$$

เขียนกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ซึ่งจะได้เส้นตรงที่มีความชันคือ $-E_a/RT$ และจุดตัดแกน y คือ $\ln k_0$ ดังนั้นก็จะสามารถหาสมการอัตราเร็วเริ่มต้นของปฏิกิริยาของซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับแคลเซียมออกไซด์ได้

2) วิธีหาพารามิเตอร์ของสมการ (Fit equation method)

จากสมการ (2.2) $-r_{A,0} = k (C_A)_0^n$

และจากสมการ (2.4) $k = k_0 e^{-E_a/RT}$

จัดสมการใหม่จะได้ $-r_{A,0} = k_0 e^{-E_a/RT} (C_A)_0^n$ (2.10)

$$\ln(-r_{A,0}) = \ln k_0 - E_a/RT + n \ln(C_A)_0 \quad (2.11)$$

เทียบกับสมการ $y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2$

จากนั้นหาพารามิเตอร์ต่างๆได้โดยวิธี multiple linear regression

โดย

$$y = \ln(-r_{A,0})$$

$$a_0 = \ln k_0$$

$$a_1 = -E_a/R$$

$$a_2 = n$$

$$x_1 = 1/T$$

$$x_2 = \ln(C_A)_0$$

จัดเข้าระบบเมทริกซ์

$$\begin{pmatrix} n & x_{11} & x_{21} & \dots & x_{m1} \\ x_{11} & x_{11}^2 & x_{11}x_{21} & \dots & x_{11}x_{m1} \\ x_{21} & x_{21}x_{11} & x_{21}^2 & \dots & x_{21}x_{m1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{m1} & x_{m1}x_{11} & x_{m1}x_{21} & \dots & x_{m1}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ x_{11}y_1 \\ x_{21}y_1 \\ \dots \\ x_{m1}y_1 \end{pmatrix}$$

จากนั้นแก้สมการเพื่อหาค่า a_0 , a_1 และ a_2 ซึ่งจะทำให้สามารถทราบค่า อันดับของปฏิกิริยา แฟกเตอร์ความถี่ และพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา สามารถหาสมการอัตราเร็วเริ่มต้นของปฏิกิริยาได้

9. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Gioin และ Mura (1980) ได้แสดงสมการทางคณิตศาสตร์ โดยอ้างอิงกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ตั้งสมมติฐานว่า SO_2 ถูกออกซิไดซ์กลายเป็น SO_3 ก่อน จากนั้น SO_3 จึงแพร่ผ่านเข้าไปในชั้นของรูพรุนของ CaO ทำปฏิกิริยาเป็น CaSO_4 ซึ่งผลของสมการนี้สอดคล้องกับข้อมูลการทดลองตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ อาทิ เวลาในการทำปฏิกิริยา (Retention time) อุณหภูมิ โครงสร้างของรูพรุน เป็นต้น ต่อมาทั้งสองได้เสนองานวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เช่น การเติม V_2O_5 น้อยกว่า 0.1% จะทำให้การกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ดีมาก

Desal และ Yang (1983) ศึกษาอิทธิพลของ Fe_2O_3 ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟชัน (Sulfation reaction) ในห้องเผาไหม้แบบฟลูอิดไคซ์เบด ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่า Fe_2O_3 แม้ปริมาณเพียงเล็กน้อย (ประมาณ 1.08%) ที่เคลือบลงบนผิวของ CaO จะช่วยให้ประสิทธิภาพในการดูดซึมซัลเฟอร์ไดออกไซด์ดีกว่าเมื่อไม่มีการเคลือบ Fe_2O_3 ถึง 65% และความต้องการ CaO ลดลงประมาณ 40% แต่เมื่อเพิ่ม Fe_2O_3 เป็น 3.2% ผลการจับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ดีขึ้นในช่วงแรกเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 1 ชั่วโมง ประสิทธิภาพการดูดซึมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะลดลง ซึ่งอธิบายได้ว่า การที่ Fe_2O_3 ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก Fe_2O_3 เป็น n-type-semiconductor ที่มีอิเล็กตรอนมากเกินพอ นั่นคือมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง ดังนั้นจึงมีผลทำให้ CaO มีความสามารถในการทำปฏิกิริยา (activity) สูงขึ้น นอกจากนี้พบว่า K_2O , CaO และ SnO_2 ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซึมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้เล็กน้อย

Simon G.A.(1987) ทำการศึกษาการดูดซึมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยปูนขาว และได้เสนอแบบจำลองการเกิดซัลเฟตว่าโครงสร้างของรูพรุนเป็นรูปคันทันไม้ รูพรุนของอนุภาคที่มีขนาดเล็กเส้นผ่านศูนย์กลาง 1-10 ไมโครเมตร จะถูกควบคุมการดูดซับทางจลนพลศาสตร์ และมีแนวโน้มว่าจะเต็มรูพรุนก่อนอนุภาคปูนขาวสูญเสียพื้นที่ผิวภายใน ทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาลดลง ส่วนรูพรุนของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 ไมโครเมตร - 1 มิลลิเมตร ถูกควบคุมด้วยการแพร่ผ่าน CaSO_4 แต่การอุดตันทำให้ผิวสัมผัสลดลง และมีความต้านทานการแพร่มาก

Borwardt และ Harvey (1972) ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบ ปรากฏว่าเมื่ออนุภาคแคลเซียมออกไซด์ทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไปประมาณร้อยละ 50 อนุภาคแคลเซียมออกไซด์จะถูกดูดคืนเต็มที่ด้วย CaSO_4 และกลไกที่จำกัดอัตราเร็วจะเปลี่ยนจากการเกิดปฏิกิริยาเคมี(chemical reaction) เป็นการแพร่ผ่านชั้นของแข็ง(solid diffusion)

Hartman และ Conghlin (1974) ทำการศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง SO_2 และ CaCO_3 ปรากฏว่า CaCO_3 จะเปลี่ยนเป็น CaO ก่อนแล้วจึงทำปฏิกิริยากับ SO_2 ซึ่งมีผลกระทบต่ออย่างมาก โดยจะทำให้ความพรุนลดลง ซึ่งเป็นสาเหตุมาจากปฏิกิริยาซัลเฟชันและทั้งอัตราเร็วของปฏิกิริยาและความพรุน จะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อ CaO ทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไปแล้ว 50% และการกระจายของรูพรุนของ CaO ที่ผ่านการแคลไซด์และยังไม่ผ่านการแคลไซด์นั้นต่างกันมาก

Hartman และ Conghlin (1976) ศึกษาปฏิกิริยาของ SO_2 , O_2 และ CaO โดยอาศัย grain theory มาอ้างอิงเพื่อใช้สมการคณิตศาสตร์อธิบายการถ่ายโอนมวลสารและปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นพบว่าอัตราการเปลี่ยน CaO เป็น CaSO_4 ขึ้นอยู่กับอิทธิพลของตัวแปรหลายตัว อาทิ ความพรุน(porosity) ของ CaO ขนาดรูพรุนในอนุภาค CaO ความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเป็นต้น

พูนศักดิ์ เทียนสว่าง(1995) ศึกษาถึงการนำถ้ำลอยถิกไนต์มาเป็นสารดูดซับ เพื่อกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ พบว่ากระบวนการกำจัดแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ การหาสารดูดซับที่เหมาะสมคือ อัตราส่วนของสารดูดซับมีปริมาณ ภูเขาหินขาว:ซีปซัม เป็น 6:7:2 โดยน้ำหนัก ขนาดของสารดูดซับที่เหมาะสมคือเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.95 เซนติเมตร อุณหภูมิเริ่มต้นที่เหมาะสมในการให้ออน้ำคือ 200 องศาเซลเซียส เวลาในการกระตุ้นสารดูดซับด้วยอน้ำที่เหมาะสมคือ 3-6 นาที และกระบวนการดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ พบว่าสารดูดซับที่มีปริมาณภูเขาหินขาวมากจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับ กรณีมีซีปซัมมากจะมีผลในทางตรงกันข้าม แต่ถ้ามีซีปซัม 2 ส่วน โดยน้ำหนักและถูกกระตุ้นด้วยอน้ำจะมีผลทำให้การดูดซับเพิ่มขึ้นได้

วัชรศักดิ์ ฤกษ์บุญทรัพย์(1995) ศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัด SO_2 โดยสารดูดซับแตกต่างกัน 4 ชนิด คือ lime (lab grade), lime (comm. grade), limestone และ dolomite โดยศึกษาถึงตัวแปรและภาวะที่เหมาะสมที่มีผลต่อการกำจัด และจลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาของซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับสารดูดซับ พบว่า lime (lab grade), lime (comm. grade) และ limestone ความสามารถในการกำจัดจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 850-900 องศาเซลเซียส สำหรับ dolomite ผลที่ได้จะตรงกันข้าม เพราะผลิตภัณฑ์ส่วนหนึ่งคือ แมงกานีสซัลเฟต จะไม่เสถียรโดยสลายตัวให้ SO_2 กลับคืน เรียงลำดับความสามารถในการดูดซับจากดีที่

สุดไปหาน้อยสุดในฟลูแก๊สเข้มข้น 1000 ppm คือ lime (lab grade), limestone, lime (comm. grade) และ dolomite และการศึกษาจลนพลศาสตร์เบื้องต้นแสดงผลดังตารางคือ

สารดูดซับ	อันดับของปฏิกิริยา	ค่าพลังงานกระตุ้น (kJ/mole)	ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเบื้องต้น (k)	สมการอัตราเร็วเริ่มต้น ($-r_{AO}$)
Lime (lab grade)	0.5 ± 0.05	16.38 ± 4.58	$5.714 \times 10^{-5} \exp(-16.38/RT)$	$5.714 \times 10^{-5} \exp(-16.38/RT) C_{AO}^{0.5}$
Lime (comm. grade)	0.5 ± 0.05	16.67 ± 5.89	$5.829 \times 10^{-5} \exp(-16.67/RT)$	$5.829 \times 10^{-5} \exp(-16.67/RT) C_{AO}^{0.5}$
Limestone	0.5 ± 0.05	25.24 ± 3.75	$7.192 \times 10^{-5} \exp(-25.24/RT)$	$7.192 \times 10^{-5} \exp(-25.24/RT) C_{AO}^{0.5}$
Dolomite	0.5 ± 0.05	-15.31 ± 4.06	$1.515 \times 10^{-5} \exp(15.31/RT)$	$1.515 \times 10^{-5} \exp(15.31/RT) C_{AO}^{0.5}$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย