บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

แร่หินปูนและโดโลไมต์

แร่หินปูน (limestone) ที่เกิดขึ้นโดยทั่วไปเป็นหินคาร์บอเนตประเภทหนึ่งหรือซากที่ทับถม กันเป็นเวลานาน หินปูนมีองค์ประกอบหลักคือ แคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) และอาจมีองค์ประกอบของแมกนีเซียมแทนแคลเซียมในรูปของแมกนีเซียมคาร์บอเนต สูตรทางเคมีคือ ($CaMg(CO_3)_2$) เรียกว่าแร่หินปูนโดโลไมต์ (dolomitic limestone) หินปูนและโดโลไมต์มักมีสารเจือปนต่าง ๆ ที่ไม่บริสุทธิ์เป็นองค์ประกอบในปริมาณต่างกันออกไป ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็น ซิลิกาและอลูมินา (William et at.,1982)

หินปูนบริสุทธิ์ประกอบด้วย100%$CaCO_3$ขณะที่โดโลไมต์บริสุทธิ์ประกอบด้วย 54.3% $CaCO_3$ และ 45.7% $MgCO_3$ แร่หินปูนหรือโดโลไมต์ตามธรรมชาติมีความบริสุทธิ์ต่ำกว่าหินปูนที่มีความบริสุทธิ์สูงมี $CaCO_3$ อยู่ 97 - 99% และมีสารเจือปน 1 - 3% หินโดโลไมต์ที่มีความบริสุทธิ์สูงมี $MgCO_3$ อยู่ 40 - 43% และมี $CaCO_3$ มากกว่าในทฤษฎีเล็กน้อย สามารถแบ่งประเภทหินปูนออกตามขนาดของเกรน (grain size) คือ เกรนละเอียดมาก (micro grain) ขนาดเล็กกว่า 4 ไมครอน, เกรนละเอียด (fine grain) ขนาด 4-50 ไมครอน, เกรนปานกลาง (medium grain) 50-250 ไมครอน และเกรนหยาบ (course grain) ขนาดมากกว่า 250 ไมครอน

1. การจำแนกชื่อของหินคาร์บอเนตที่มีแร่แคลไซต์และโดโลไมต์ปนกันอยู่

(สายจิตต์,2530)

การเรียกชื่อหินคาร์บอเนตที่มีแคลไซต์และโดโลไมต์ปนกันพิจารณาจากร้อยละของแร่โดโลไมต์ แมกนีเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมคาร์บอเนต ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเรียกชื่อหินคาร์บอเนต (สายจิตต์,2530)

ชนิดของแร่	น้ำหนักร้อยละ (โดยประมาณ) ของ		
	Dolomite	MgO	$MgCO_3$
High calcium Limestone	0-10	0-1.1	0-2.3
Magesia		1.1-2.1	2.3-4.4
Dolomitic limestone	10-50	2.1-10.8	4.4-22.7
Calcitic Dolomite	50-90	10.8-19.5	22.7-41.0
Dolomite	90-100	19.5-21.6	41.0-45.4

2. การกำเนิดของแร่โดโลไมต์ (สายจิตต์,2530 และ Car and Rooney,1975)

แร่โดโลไมต์เป็นผลทางอนินทรีย์ (Inorganic product) สูตรทางเคมีของโดโลไมต์คือ $CaMg(CO_3)_2$ จะเห็นว่าการเกิดของโดโลไมต์มีความสัมพันธ์ใกล้ชิดกับแคลไซต์ ($CaCO_3$) แมกนีเซียมในแร่โดโลไมต์ไม่ได้เกิดอยู่ในรูปของแมกนีเซียมคาร์บอเนตโดดๆ แต่ทว่าจะอยู่ในโครงสร้างของผลึกแคลไซต์ (lattice of calcite crystal) แบบ solid solution ปริมาณแมกนีเซียมที่เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของผลึกแคลไซต์นั้นมากน้อยแตกต่างกันไปพอจะแยกได้ดังนี้

- High-Mg Calcite เป็นแคลไซต์ที่มีปริมาณของแมกนีเซียมคาร์บอเนตมากกว่า 8 โมลเปอร์เซนต์ (mole %)

- Low-Mg Calcite เป็นแคลไซต์ที่มีปริมาณของแมกนีเซียมคาร์บอเนตน้อยกว่า 8 โมลเปอร์เซนต์ (mole %)

จากหลักฐานต่าง ๆ ในการค้นคว้าทางศิลาวิทยา (Petrology) พอจะบอกได้ว่าโดโลไมต์เกิดขึ้นได้สองวิธีด้วยกันคือ

ก. แร่โดโลไมต์ เกิดจากผลึกเล็ก ๆ ของแคลเซียมคาร์บอเนต (microcrystalline calcite) มีการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้าง โดยแคลเซียมถูกแทนที่ด้วยแมกนีเซียมในขณะที่ตะกอนคาร์บอเนตเหล่านี้กำลังอยู่ในขบวนการที่จะกลายสภาพเป็นหิน (diagenetic replacement) ทำให้ผลึกเล็ก ๆ เหล่านี้กลายเป็นผลึกของโดโลไมต์

ข. โดโลไมต์ เกิดในสภาพเป็นตัวเชื่อมระหว่างเม็ดตะกอน (fringe cement)

แหล่งที่มาของแมกนีเซียมที่จะเข้าไปแทนที่ในแคลไซต์

ก. การที่ High-Mg calcite เปลี่ยนสภาพเป็น Low-Mg calcite ทำให้ได้แมกนีเซียมออกมา และมันยังคงค้างอยู่ในช่องว่างระหว่างผลึกและตะกอนเหล่านั้น ซึ่งแมกนีเซียมจำนวนนี้เป็นสาเหตุที่ทำให้เกิด dolomitization ในเวลาต่อมา

ข. แมกนีเซียมที่ละลายอยู่ในน้ำทะเลอยู่แล้วและมันจะซึมผ่านหรือแพร่ (diffuse) ลงไปตามช่องว่างระหว่างตะกอนที่สะสมตัวอยู่

แมกนีเซียมที่ค้างค้างอยู่ในช่องว่างระหว่างตะกอนเหล่านี้ เมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสมคือ ที่อุณหภูมิประมาณ 34-35 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมต่อแคลเซียมประมาณ 3 แมกนีเซียมจะเกิดปฏิกิริยาแทนที่แคลเซียมในตะกอนของแคลเซียมคาร์บอเนต และเกิดแร่โดโลไมต์ขึ้น

3. สมบัติของหินปูนและโดโลไมต์

สมบัติทางกายภาพของแคลไซต์, อาราโกไนต์, โดโลไมต์และแมกเนเซียมคาร์บอเนต แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของ calcite, aragonite, dolomite และ$MgCO_3$: "Hand book"

	Calcite	Aragonite	Dolomite	Magnesite
	$CaCO_3$ most stable form	$CaCO_3$ convert to calcite	$CaCO_3$-$MgCO_3$ (45%$MgCO_3$ bywt)	$MgCO_3$
Specific gravity	2.60-2.75	2.92-2.94	2.80-2.90	3.0-3.1
Hardness, Mohs	3.0	3.5-4.0	3.5-4.0	3.5-4.5
Solubility product	0.99×10^{-8} (15 °C)	-	-	-
Solubility-grams in 100 parts water at 18 °C	0.87×10^{-8} (25 °C)	-	-	2.6×10^{-5} (12 °C)
	0.0013	0.0019	0.032	0.0106
Solubility in aq. CO_2	100 time above	100 time above	100 time above	100 time above
Melting point	1339 °C, 102.5 atm decomp. 900 °C	decomp. 825 °C to calcite > 400 °C	decomp. 730-760 °C	decomp. 350 °C
Formation	Limestone, marble, calc-spar.chalk, eggshells,bones (with Ca phospate), entire moutain ranges(with dolomite)	Shells of mollusks and corals,forms above 30 °C, converts to calcite above 400 °C and below 30 °C (metastable)		

4. การผลิตหินปูนและโดโลไมต์ในประเทศไทย

ในประเทศไทยพบโดโลไมต์มากในบริเวณจังหวัดกาญจนบุรีและราชบุรี ซึ่งทางกองธรณีวิทยา กรมทรัพยากรธรณี ได้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีจากแหล่งต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2 3 (สายจิตต์,2530) นอกจากนี้ยังมีแหล่งอื่น ๆ อีกหลายแห่ง ส่วนใหญ่จะอยู่ในภาคใต้ และภาคตะวันออก

การผลิตแร่(ชนะ,2519)แหล่งแร่โดโลไมต์หรือหินปูนโดโลไมต์ที่พบใน ประเทศไทยมักเกิดรวมกันกับหินปูน ในปัจจุบันได้มีการเปิดทำเหมืองแร่โดโลไมต์หรือหินปูนโดโลไมต์ ที่อำเภอเมือง และอำเภอท่าม่วง จังหวัดกาญจนบุรี และที่เกาะสีชัง จังหวัดชลบุรี

แหล่งแร่เท่าที่พบในประเทศไทยก็มีลักษณะเดียวกับเขาหินปูนโดยทั่วในการทำเหมืองมักใช้วิธีเหมืองหาบ และแบบเหมืองหิน โดยทั่วไปไม่มีการแต่งแร่ให้มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นอย่างใด อุตสาหกรรมที่ใช้หินปูนและโดโลไมต์คืออุตสาหกรรมแก้วและกระจก

ปัจจุบันเริ่มมีการส่งออกแร่โดโลไมต์หรือหินปูนโดโลไมต์ ไปจำหน่ายยังต่างประเทศ บ้างแล้วเช่น สิงคโปร์ บังคลาเทศ และปาปัวนิวกินี เป็นต้น

<u>แก๊สกลุ่มซัลเฟอร์ออกไซด์</u>

1. แหล่งกำเนิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์

โดยทั่วไปการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบเช่น ถ่านหินหรือ น้ำมันเตา จะก่อให้เกิด SO_2 ขึ้นโดยเฉพาะถ่านหินซึ่งสร้างปัญหามาก ปริมาณกำมะถันรวมที่มีอยู่ในถ่านหิน พบตั้งแต่ 0.1-10% โดยน้ำหนัก (Elliott ,1978) แต่ส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 1-3% สามารถแบ่งกำมะถันในถ่านหินออกเป็นประเภทใหญ่ ๆ ได้ 2 ประเภทคือ

ก. กำมะถันอนินทรีย์ (inorganic sulphur) ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบคือ

- กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulphur)
- กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulphur)

ข กำมะถันอินทรีย์ (organic sulphur)

กำมะถันแต่ละรูปแบบที่ปรากฏอยู่ในถ่านหินมีปริมาณมากน้อยแตกต่างกันขึ้นอยู่กับลักษณะของการเกิดการทับถมของอนินทรีย์สาร และระยะเวลาในการเปลี่ยนแปลงไปเป็นถ่านหิน รายละเอียดของกำมะถันแต่ละรูปแบบ มีดังต่อไปนี้

ก. กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulphur)

พบว่ามีอยู่ในถ่านหินในลักษณะของโลหะซัลเฟต เช่น สารประกอบของเกลือแคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4$) , สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก ($FeSO_4$), ของทองแดง ($CuSO_4$) ของ

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของแร่โดโลไมต์ (สายจิตต์,2530)

แหล่งที่พบ	องค์ประกอบทางเคมี													
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	S	Ig.loss
จ.ราชบุรี														
1. เหมืองหินของเรือนจำ อ.เมือง	0.02	0.58	0.78		21.02	31.36			0.16					46.16
2. บริษัทพันนาวุตสาหกรรม	0.50	0.12	1.85		21.11	31.04			0.06					45.35
3. เขาช่องหวาน อ.โพธาราม จ.ราชบุรี	0.51	0.00	0.00	0.51	20.31	31.63			0.08					
4. เขาวาง อ.โพธาราม	0.29	0.00	0.00	0.43	20.41	32.09			0;04					
5. เขาาาง อ.โพธาราม	0.11	1.83	0.06	0.46	20.30	29.90			0.10					
6. เขาก่าง อ.โพธาราม	0.29	0.19	0.18	0.53	19.15	33.01			0.07					
7. เขาผึ้ง	m11	0.61	0.26		19.29	32.27			0.22		0.01			46.66
8. เขาคับหอก	0.36	1.13	0.24		19.64	31.07			0.18		0.01			46.30
9. เขากลางเหินใต้ อ.จอมบึง	0.06	0.43	0.03	0.24	20.56	32.88	0.01	0.00	1.42	0.00	0.02	0.01	0.12	45.93
10. เขาขวาง (หางใต้) อ.โพธาราม	0.56	0.47	0.14	0.19	19.52	32.19	0.50	0.01	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	46.70
11. เขานมเหนือ อ.โพธาราม	0.23	0.00	0.00	0.33	20.29	32.49	0.01	0.00	0.25	0.00	0.00	0.04	0.11	46.35
12. เขาล้าน อ.จอมบึง	0.18	0.17	0.16	0.17	19.90	31.39	0.04	0.01	0.17	0.00	0.00	0.07	0.09	46.73
13. เขาล้าน (ล้านตะวันออก) อ.จอมบึง	0.39	0.65	0.10	0.12	20.40	30.56	0.04	0.01	0.15	0.00	0.00	0.04	0.06	47.35
14. เขาทะกุ บ้านหนองนกกะเรียน อ.จอมบึง	0.19	0.40	0.23	0.09	20.22	30.91	0.01	0.04	0.15	0.00	0.00	0.02	0.09	47.26

แหล่งที่พบ	องค์ประกอบทางเคมี													
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	S	Ig.loss
15. เขาบันไดอิฐ อ.เมือง	0.04	0.14	0.00	0.12	21.33	31.05	0.33	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01		46.79
16. เขาน้อย อ.เมือง	0.08	0.14	0.07	0.07	20.96	31.36	0.02	0.01	0.11	0.10	0.004	0.01		46.46
จ.กาญจนบุรี														
17. เขาป่านก้า อ.เมือง	0.06	0.18	0.38		21.50	30.54			0.12					46.56
18. เขาสูไร่ ต.ปากแพรก อ.เมือง			0.16		19.65	33.27								47.40
19. " "			0.16		21.32	31.26								47.50
20. " "	0.05		0.24		20.82	31.67	0.00							47.60
21. " "	0.10		0.32		20.86	31.18	0.05							47.27
22. " "			0.32		20.42	32.42	0.00							47.05
23. " "			0.32		20.62	31.92	0.00							47.40
24. " "			0.32		21.60	31.08	0.00							47.50
25. หิศเหนือของบ้านวังคัง ต.ลาดหญ้า					20.85	36.60								
26. เขาแรก อ.ห่วงวง	0.13	0.00	0.05	0.13	19.70	32.98			0.10	0.00	0.05	0.04		46.41
27. เขาพุล้อม อ.เมือง		0.05	0.23		22.03	31.04			0.01				0.07	46.33
28. " "	0.45	0.00	0.08		21.84	31.56			0.05				0.13	46.00

แมกนีเซียม ($MgSO_4$) เป็นต้น หรืออาจจะพบในลักษณะแร่ เช่น ยิบซั่ม (gypsum) แต่ส่วนใหญ่แล้วจะอยู่ในรูป $CaSO_4$ และ $FeSO_4$ สารประกอบซัลเฟตดังกล่าวนี้ละลายน้ำได้เป็นส่วนมาก และสามารถถูกสกัดโดยกรดไฮโดรคลอริค

โดยปกติกำมะถันซัลเฟตที่เกิดโดยการเปลี่ยนแปลงทางธรณีวิทยามีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับรูปแบบกำมะถันชนิดอื่นคือประมาณร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักแต่เมื่อถ่านหินสัมผัสกับอากาศ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กซัลไฟด์ (FeS_2) ไปเป็นเหล็กซัลเฟต ทำให้ปริมาณกำมะถันซัลเฟตเพิ่มขึ้น

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ FeS_2 เขียนได้เป็นสมการเคมี ดังนี้

$$FeS_2 + 3O_2 \text{ ----------> } FeSO_4 + SO_2$$

ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิปกติและในกรณีที่มีน้ำจะเกิดปฏิกิริยา

$$FeS_2 + H_2O + 31/2\ O_2 \text{ ----------> } FeSO_4 + H_2SO_4$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 1/2\ O_2 \text{ ----------> } Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

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

ข. กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur) (Supartpanish et at.,1983, Elliott,1978 and Gilbert,1963)

พบในถ่านหินในลักษณะของสารประกอบเหล็กซัลไฟด์ โดยพบในลักษณะเป็นแร่คือแร่ไพไรต์ (pyrite) และแร่มาร์คาไซด์ (marcasite) แร่ทั้ง 2 ชนิดนี้มีสูตรทางเคมีเหมือนกันคือ FeS_2 แต่มีความแตกต่างกันที่สมบัติทางกายภาพ คือ ไพไรต์มีโครงสร้างผลึกแบบ isomeric หรือ cubic มีความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 5 มาร์คาไซต์ มีโครงสร้างผลึกแบบ rhombic มีความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 4.87 มาร์คาไซต์จะเริ่มเปลี่ยนรูปเป็นไพไรต์ และสลายตัวให้ FeS และS ที่อุณหภูมิสูงกว่า 420 องศาเซลเซียส โดยปกติมักเรียกแร่ทั้งสองชนิดรวมกันว่า "ไพไรต์"

กำมะถันไพไรต์พบในถ่านหินในลักษณะตั้งแต่เป็นอนุภาคเล็กมาก (microscopic size) จนถึงขนาดใหญ่มาก ในลักษณะของผลึกหรือกลุ่มของผลึก (fromboid) นอกจากนี้ยังมีหลายรูปแบบแตกต่างกันไป อาทิเช่น Veins มีลักษณะเป็นแผ่นบางเหมือนฟิล์มไปตามแนวตั้งของรอยต่อ Lens มีหลายแบบหลายขนาด แต่โดยทั่วไปจะเป็นรูปแบนราบและยาวตามแนวตัดขวางส่วน Nodules หรือ Balls เป็นทรงกลมขรุขระ มีตั้งแต่ขนาดเล็กจนใหญ่มาก ในรูปแบบนี้จะไม่ใช่ไพไรต์ล้วน ๆ แต่มีองค์ประกอบอื่นอยู่ด้วย เช่น calcite, siderite, clay mineral, organic matter

สำหรับขนาดของไพไรต์ที่ปรากฏในถ่านหินมีหลายขนาด (Meyer,1981) ดังนี้ Epigenetic ขนาดใหญ่มากกว่า 50 ไมครอน Syngenetic เป็นผลึกขนาดเล็กประมาณ 5-50 ไมครอนส่วน Finely intergrown และ Ultrafine pyrite ผลึกขนาดเล็กมากมีขนาดน้อยกว่า 5 ไมครอน

กำมะถันไพไรต์มีสมบัติเหมือนถ่านหินตรงที่ไม่ละลายน้ำ แต่ไพไรต์มีความหนาแน่นสูงกว่าถ่านหินมาก (ถ่านหินมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.3-1.8) ดังนั้นจึงสามารถแยกออกจากถ่านหินได้โดยวิธีทางกายภาพ ยกเว้นกำมะถันไพไรต์ขนาดเล็กมาก ๆ

ค. กำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur)

กำมะถันอินทรีย์มีประมาณร้อยละ 30-70 ของกำมะถันรวมในถ่านหินพบกระจัดกระจายทั่วไปในถ่านหิน อยู่ในลักษณะโครงสร้างทางเคมีหลายรูปแบบทางเคมีที่ซับซ้อนส่วนมากเป็นสารประกอบ heterocyclic (=CH-S-CH=), thioether (R-S-R'), mercaptan (R-S-H) sulfide (R-S-R'), disulfide (R-S-S-R'), และtriophenal (C-S-H) สารประกอบเหล่านี้มีพันธะที่เสถียรมาก

ในถ่านหินบิทูมินัสมี heterocyclic ring ประมาณ 40-70% ที่เหลือเป็น aryl sulfide, cyclic sulfide และ aliphatic sulfide ในอัตราส่วน 3:2:1 แทบไม่มี disulfide และ mercaptan เลย สรุปได้ว่าในกำมะถันอินทรีย์ พบเป็น heterocyclic ring มากที่สุด ทั้งยังเป็นสารประกอบที่มีพันธะเสถียรมาก เนื่องจากกำมะถันมีการ resonance ในวงแหวนซึ่งเป็นการทำให้พันธะคาร์บอนและกำมะถันที่จับกันเสถียรมากขึ้น การทำลายหรือขจัดสารประกอบพวกนี้ต้องใช้ปฏิกิริยารุนแรงและเฉพาะเจาะจง เช่น alkyl thiophene จะสลาย methyl group ที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส , dibenzo-thiophene จะเสถียรจนถึงอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และมี alumina หรือ alumina silicate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัว สำหรับ thiophenic ring นั้นจะสลายตัวเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 800 องศาเซลเซียส (Altar,1978) ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงไม่มีกระบวนการกำจัดกำมะถันอินทรีย์ในอุตสาหกรรมเลย

2. สมบัติทางกายภาพของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นแก๊สไม่มีสี แต่มีรส ไม่ติดไฟ ไม่ระเบิด ที่ความเข้มข้นสูงกว่า 0.3-1.0 ppm ในบรรยากาศ มนุษย์สามารถรู้สึกได้ ที่ความเข้มข้นสูงกว่า 3.0 ppm จะมีกลิ่นเหม็นระคายจมูก สามารถละลายน้ำได้ดี (11.28 g/100 ml ที่ 20 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับแก๊สตัวอื่นตามลำดับเป็น 0.004, 0.006, 0.003 และ 0.169 g/ 100 ml ของ O_2, NO, CO และ CO_2) และมีสมบัติอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.4

<u>การขจัดกำมะถันในถ่านหิน</u>

กำมะถันที่อยู่ในถ่านหินทำให้เกิดปัญหาเมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิง กล่าวคือ ในระหว่างการเผาไหม้ กำมะถันทำปฏิกิริยารวมตัวกับออกซิเจนในอากาศให้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และแก๊สซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ และถ้ารวมตัวกับไฮโดรเจนได้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เมื่อ

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพของซัลเฟอร์ไดออกไซด์

Physical Constants 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 ($^{\circ}$C)	-75.46
Boiling point ($^{\circ}$C)	-10.02
Critical temperature ($^{\circ}$C)	157.2
Critical pressure (atm)	77.7
Heat of fusion (kcal/mol)	1.767
Heat of vaporization (kcal/mol)	5.96
Dielectric constant	13.8 at 14.5 $^{\circ}$C
Viscosity (dyne sec/cm^2)	0.0039 at 0 $^{\circ}$C
Molecular boiling point constant (c/1000 g)	1.45
Dipole moment (Debye unit)	1.61

แก๊สเหล่านี้ถูกปล่อยสู่บรรยากาศทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ รวมตัวกับไอน้ำในบรรยากาศกลายเป็นกรดซัลฟุรัส และกรดซัลฟุริค กรดทั้งสองกัดกร่อนอุปกรณ์ต่าง ๆ ก่อให้เกิดความเสียหายได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องขจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน เพื่อไม่ให้เกิดปัญหาต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้น กระบวนการขจัดกำมะถันอาจแบ่งออกเป็น 3 ประเภทใหญ่ ๆ คือ (อรุณรัตน์,2528)

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

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

ค. วิธีทางจุลชีวภาพ (microbiological method) วิธีการนี้ใช้เชื้อจุลินทรีย์ในการย่อยสลายกำมะถันให้ลดน้อยลง

โดยทั่ว ๆ ไป กำมะถันไพไรต์สามารถถูกกำจัดได้ด้วยวิธีการทั้ง 3 แต่กำมะถันอินทรีย์ต้องใช้วิธีการทางเคมีเท่านั้น สำหรับกำมะถันซัลเฟต เนื่องจากเป็นรูปแบบกำมะถันที่เสถียรและไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา จึงเป็นกำมะถันที่ไม่มีปัญหาในการขจัดแต่อย่างใด ส่วนใหญ่กำมะถันซัลเฟตจะคงอยู่ในเถ้าของถ่านหินหลังการเผาไหม้

วิธีการขจัดกำมะถันในถ่านหินอาจแบ่งออกเป็น 3 วิธีตามช่วงเวลาที่นำถ่านหินมาใช้งานดังนี้

1. วิธีการขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้ (Elliott,1978)

ก. 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 เนื่องจากกำมะถันไพไรต์อยู่ในถ่านหินหลายรูปแบบและกระจัดกระจายไปทั่วอนุภาค พบว่าขนาดและการกระจายตัวของกำมะถันไพไรต์จะมีผลต่อการขจัดกำมะถัน นั่นคือ การบดหยาบจะขจัดกำมะถันไพไรต์ในรูปแบบ lenses, bands, cleats และ joints ประสิทธิภาพการขจัดกำมะถันโดยวิธีทางกายภาพนี้จะสูงเมื่ออนุภาคถ่านหินละเอียดมาก แต่การบดให้ถ่านหินมีขนาดเล็กมากๆ เป็นการสิ้นเปลืองพลัง รวมทั้งเกิดปัญหาและการสูญเสียระหว่างการขนย้ายถ่ายเทถ่านหินเนื่องจากการขนส่ง การเก็บรักษา และการใช้งานของถ่านหินที่ถูกออกแบบสำหรับถ่านหินที่เป็นก้อน (lump) (Burdett et at.,1985) จึงเป็นผลในการขจัดกำมะถันโดยวิธีนี้ไม่เหมาะสมนัก

ข. วิธีทางเคมี เป็นวิธีการขจัดกำมะถันโดยให้ถ่านหินทำปฏิกิริยากับสารเคมีภายใต้อิทธิพลทางกายภาพต่าง ๆ เช่น ความร้อนและความดัน ปฏิกิริยาที่ใช้ต้องเลือกทำปฏิกิริยาเฉพาะกับกำมะถันเท่านั้น และความร้อนที่ใช้ในกระบวนการต้องไม่ทำลายโครงสร้างอินทรีย์ซึ่งเป็นส่วนที่ให้พลังงานของถ่านหิน เช่น ถ่านหินบิทูมินัสสลายตัวที่อุณหภูมิ 325-350 องศาเซลเซียส ดังนั้นอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการขจัดกำมะถันในถ่านหินบิทูมินัสไม่ควรเกิน 300 องศาเซลเซียส (Elliott,1978) สิ่งสำคัญที่สุดที่ควรพิจารณาและต้องการให้เกิดคือให้ตัวทำปฏิกิริยา (reactant) แพร่ซึม (diffuse) เข้าทำปฏิกิริยากับอนุภาคถ่านหินและผลิตภัณฑ์ที่ได้แพร่ซึมออกมาหลังเกิดปฏิกิริยาแล้ว อัตราเร็วของการแพร่ซึมช้ามาก อัตราเร็วของปฏิกิริยาส่วนใหญ่จึงถูกควบคุมโดยการแพร่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานี้ลดลงได้โดยใช้ถ่านหินขนาดเล็ก และให้อัตราเร็วในการกวนสูง (กัณฑิมา,2528)

ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการขจัดกำมะถันนี้ได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน, ไฮโดรจีเนชัน, ปฏิกิริยาการสลายตัว หรือการทำปฏิกิริยากับสารละลายด่าง เป็นต้น (Elliott,1978)

2. วิธีการขจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้ (อรุณรัตน์,2528)

วิธีการนี้ทำโดยการเติมสารเคมีบางชนิดลงไปในระหว่างเกิดการเผาไหม้ สารเคมีที่เติมลงไปจะรวมตัวกับกำมะถันที่สลายตัวขณะเผาไหม้กลายเป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่ที่สามารถแยกออกได้ภายหลัง ตัวอย่างเช่น การเติมปูนขาว (lime), หินปูน (limestone) หรือโดโลไมต์ (dolimite) ลงไปในระหว่างการเผาไหม้ใน fluidized bed ถ่านหินที่ใช้มีขนาด 1 นิ้ว หรือเล็กกว่า เมื่อเผาไหม้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะถูกกำจัดตามปฏิกิริยาดังนี้

สำหรับปูนขาว $CaO_{(s)} + SO_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \text{----------} > CaSO_{4(s)}$

สำหรับหินปูน $CaCO_{3(s)} + SO_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \text{----------} > CaSO_{4(s)} + CO_{2(g)}$

จากปฏิกิริยาดังกล่าว เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างแก๊สและของแข็ง ดังนั้นพื้นที่ผิวสัมผัสของสารทั้งสองจะเป็นตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยานี้ สำหรับแคลเซียมซัลเฟตที่เกิดขึ้นนั้นสามารถกำจัดออกได้ง่ายโดยใช้เครื่องจับฝุ่นด้วยไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic precipitator) หรือถุงกรอง (filter bag)

3. วิธีการขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้ (อรุณรัตน์,2528)

เป็นวิธีการจับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกมากับฟลูแก๊ส (flue gas) หลังการเผาไหม้ โดยกระบวนการดูดซึมแก๊ส (absorption) ซึ่งมีหลายวิธีใช้สารเคมีแตกต่างกันไป และประสิทธิภาพในการจับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ก็แตกต่างกันไปด้วย เช่น wet scrubbing process สารที่ใช้ดูดซึมแก๊สคือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีประสิทธิภาพสูงถึง 95% นอกจากนี้อาจใช้ปูนขาว (CaO) หรือหินปูน ($CaCO_3$) บรรจุภายในเบดแล้วใช้จับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยตรงซึ่งวิธีนี้จะช่วยลดปัญหาการเกิดซแล็กในเตาเผาและการสูญเสียความร้อนไปกับปูนขาวและหินปูนด้วย วิธีหนึ่งที่พบมากก็คือ สร้างปล่องไฟสูงๆ เพื่อลดความเข้มข้นของแก๊สที่เป็นมลภาวะแต่ปริมาณแก๊สที่ปล่อยออกมาเท่าเดิม วิธีการนี้จึงไม่มีประโยชน์เท่าใดนัก

นอกจากวิธีการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินดังกล่าวมาข้างต้นแล้วยังมีวิธีการแปรรูปถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดก่อนการเผาไหม้ เช่น กระบวนการทำให้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงแก๊ส (gasification) , หรือเชื้อเพลิงเหลว (liquefaction) เป็นต้น การจะเลือกใช้วิธีใดนั้น ต้องคำนึงถึงความเหมาะสมในด้านต่าง ๆ ประกอบกัน

การขจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

ทำโดยให้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับสารประกอบ คาร์บอเนต เช่น หินปูน หรือ โดโลไมต์ ให้ผลผลิตเป็นสารประกอบในสถานะของแข็งคือ สารประกอบซัลเฟต ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นมี 2 ปฏิกิริยาดังนี้

1. แคลซิเนชัน (calcination)

เป็นปฏิกิริยาการสลายตัวของสารดูดซับ (sorbent) เมื่อได้รับพลังงานความ ร้อน เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีความพรุนและว่องไวต่อปฏิกิริยา (Barin and Knacke , 1973)

หินปูน	$CaCO_3$ ----------> $CaO + CO_2$		1
โดโลไมต์	$CaCO_3 . MgCO_3$ ----------> $CaCO_3.MgO + CO_2$		2.1
	$CaCO_3 . MgO$ ----------> $CaO . MgO + CO_2$		2.2

2. ซัลเฟชัน (sulfation)

เป็นปฏิกิริยาสำคัญระหว่างแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และสารประกอบ ออกไซด์ในบรรยากาศที่มีออกซิเจนมากเกินพอ เกิดเป็นสารประกอบซัลเฟต มีสีน้ำตาล ภายในรูพรุนบริเวณผิวนอกของอนุภาคจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้

หินปูน	$CaO + SO_2 + 1/2O_2$ ----------> $CaSO_4$		3
โดโลไมต์	$CaCO_3 . MgO + SO_2 + 1/2O_2$ ---> $CaCO_3 . MgSO_4$		4
หรือ	$CaO . MgO + 2SO_2 + O_2$ ---> $CaSO_4 . MgSO_4$		5

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Mechanism of reaction)

รายละเอียดต่าง ๆ ในการศึกษาการจับแก๊ส SO_2 โดยใช้ปูนขาวขณะเผาไหม้และหลังเผาไหม้เช่น ปฏิกิริยาเคมี กลไกและขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยา ตลอดจนอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ มักกระทำในห้องเผาไหม้แบบฟลูอิไดซ์เบดหรือในเตาเผาเกือบทั้งหมด สำหรับปฏิกิริยารวม (overall reaction) ของการเผาไหม้ถ่านหินในห้องเผาไหม้ทั่วไป ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับปูนขาวเหมือนกับกรณีการเผาไหม้ในฟลูอิไดซ์เบด แต่อาจแตกต่างกันที่กลไกขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยา เนื่องจากยังไม่มีผู้ศึกษารายละเอียด ดังนั้นจึงต้องอ้างอิงกลไกของปฏิกิริยาจากรูปแบบต่าง ๆ ที่มีผู้ศึกษาไว้กับระบบฟลูอิไดซ์เบด ซึ่งควรจะมีความคล้ายคลึงกัน

Gioia and Mura (1980) ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของปูนขาว (CaO) กับแก๊ส SO_2 โดยตั้งสมมติฐานว่า SO_2 จะเปลี่ยนเป็น SO_3 ก่อน แล้ว SO_3 จึงแพร่ผ่านเข้าไปในอนุภาค CaO เกิดปฏิกิริยากลายเป็น $CaSO_4$

ปฏิกิริยารวม (overall-reaction)

$$CaO + SO_2 + 1/2\ O_2 \text{ ----------> } CaSO_4$$

ปฏิกิริยาย่อย (elementary step)

ขั้นตอนที่ 1 : S(ในถ่านหิน) + O_2 ----------> SO_2

ขั้นตอนที่ 2 : $SO_2 + 1/2\ O_2$ ----------> SO_3

ปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่ 2 นี้ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) สามารถถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยคะตะลิสต์ (catalyst) หลายประเภทคือ สิ่งเจือปนในถ่านหิน เช่น Fe_2O_3, SnO_2, K_2O, CuO (Desal and Yang,1983)

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

ขั้นตอนที่ 3 : SO_3 ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่ 2 จะแพร่ผ่านฟิล์มรอบ ๆ อนุภาค CaO ไปสู่ gas-solid interface

ขั้นตอนที่ 4 : SO_3 แพร่ผ่าน $CaSO_4$ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์อยู่ในรูพรุนของ CaO ไปสู่ CaO ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 5 : $CaO + SO_3$ ----------> $CaSO_4$

ปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่5 เป็นปฏิกิริยาในวัฏภาคของแข็งและก๊าซ (solid-gas reaction) ปฏิกิริยารวมจะถูกควบคุมด้วยปฏิกิริยาตามขั้นตอนที่ 2, 3 และ 4 เนื่องจากปฏิกิริยาขั้นตอนที่ 1 และ 5 สามารถเกิดได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นถ้าต้องการจะให้ปฏิกิริยารวมเกิดขึ้นเร็วต้องศึกษาถึงปฏิกิริยาขั้นตอนที่ 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 จะเกิดขึ้นได้น้อยเพราะสลายตัวที่อุณหภูมิการเผาไหม้ถ่านหิน แต่เนื่องจากเมื่อเกิด SO_3 ขึ้นมาในระบบก็จะแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยากับ CaO ทันที จึงแทบไม่มี SO_3 เหลือในระบบ ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของ SO_2 เป็น SO_3 จึงดำเนินไปข้างหน้าตามสมดุลเคมี จากการทดลองให้ผลที่สอดคล้องกับกลไกปฏิกิริยาข้างต้น และพบว่าประสิทธิภาพการขจัดกำมะถันจะลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 850 องศา

เซลเซียส ซึ่งอาจเนื่องมาจากสมดุลระหว่าง SO_2 และ SO_3 ในระบบไม่เหมาะสม จึงทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ SO_3 ช้าลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (Lallai et at.,1979)

ปฏิกิริยาขั้นตอนที่ 3 และ 4 เป็นปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion control) ดังนั้นการเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จะต้องศึกษาถึงคุณสมบัติทางกายภาพของปูนขาว หรือ CaO อาทิเช่น pore size distribution, porosity, pore volume, grain size, surface area เป็นต้น คุณสมบัติทางกายภาพของ CaO นี้จะต้องเหมาะสมจึงจะทำให้ปฏิกิริยาขั้นตอนที่ 3 และ 4 ดำเนินไปได้ด้วยดี

Burdett (1983) เสนอกลไกที่เป็นไปได้ในการเกิด $CaSO_4$ ระหว่างการเผาไหม้ในฟลูอิไดซ์เบดไว้ 3 แบบ ได้แก่

(1) การออกซิไดซ์ของ SO_2 เป็น SO_3

$SO_2 + 1/2O_2$ <=======> SO_3

$CaO + SO_3$ ----------> $CaSO_4$

(2) การเปลี่ยนเป็นซัลไฟต์

$SO_2 + CaO$ ----------> $CaSO_3$

(3) การเปลี่ยนเป็นซัลไฟต์ และ ซัลเฟต

$CaO + SO_2$ ----------> $CaSO_3$

$4CaSO_3$ ----------> $3CaSO_4 + CaS$

$CaS + 2O_2$ ----------> $CaSO_4$

โดยให้ความสำคัญกับกลไกแบบที่ 1 และทำการศึกษาในฟลูอิไดซ์เบดที่อุณหภูมิ 700 - 1000 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณ SO_2 ที่ถูกจับโดยปูนขาวมากขึ้น และจะลดลงที่อุณหภูมิ 800 - 900 องศาเซลเซียส เนื่องจากแก๊ส SO_2 แพร่ผ่านผลิตภัณฑ์ $CaSO_4$ (ซึ่งมีปริมาตรต่อโมลมากกว่า CaO) ได้ช้าลง

นอกจากรูปแบบกลไกปฏิกิริยาตามความคิดของ Gioia and Mura (1980) แล้วยังมีรูปแบบการทำปฏิกิริยาของ SO_2 กับปูนขาว เสนอโดย Slack (1971) ซึ่งกลไกปฏิกิริยานี้คล้ายคลึงกับปฏิกิริยาเคมีพื้นฐานของปูนขาวตามข้อเขียนของ Boyneon (1967) มีรายละเอียดดังนี้

$CaO + SO_2$ ----------> $CaSO_3$ (1)

$CaSO_3 + 1/2\ O_2$ ----------> $CaSO_4$ (2)

$CaO + SO_2 + 1/2\ O_2$ ----------> $CaSO_4$ (3)

$4\ CaO + 4\ SO_2$ ----------> $3\ CaSO_4 + CaS$ (4)

$4\ CaSO_3$ ----------> $3\ CaSO_4 + CaS$ (5)

$CaSO_3$ ----------> $CaO + SO_2$ (6)

$CaSO_4$ ----------> $CaO + SO_3$ (7)

$CaS + 2\ SO_2$ ----------> $CaSO_4 + 2\ S$ (8)

รายละเอียดในการเกิดปฏิกิริยาซัลเฟชัน (sulfation reaction) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) เป็นดังนี้ปฏิกิริยาเคมีระหว่างปูนขาวกับแก๊ส SO_2 จะไม่เกิดที่อุณหภูมิปกติ แต่จะเกิดที่ช่วงอุณหภูมิสูงตั้งแต่ 300 - 400 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาซัลเฟชันอาจดำเนินไปตามปฏิกิริยาที่ (1) หรือ (3) ก็ได้ แล้วแต่อุณหภูมิ การเกิดแคลเซียมซัลไฟต์ ($CaSO_3$) จะเป็นไปตามปฏิกิริยาที่ (1) ได้ ต่อเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 650 องศาเซลเซียส มิฉะนั้นจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับตามสมการที่ (6) อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ (1) จะช้ามาก ซึ่งเป็นข้อสนับสนุนว่าพบแคลเซียมซัลไฟต์ ($CaSO_3$) น้อยมากหรือแทบไม่มีเลยในผลิตภัณฑ์ที่ภาวะการเผาไหม้จริง ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันตามสมการที่ (3) มีความเป็นไปได้มาก เมื่อมี O_2 ประมาณ 3% ในวัฏภาคแก๊สในขณะที่ความเข้มข้นของ SO_2 ที่สมดุลน้อยกว่า 100 ppm. และอุณหภูมิอาจสูงได้ถึง 1000 องศาเซลเซียส แต่ถ้าให้เวลาในการทำปฏิกิริยายาวนานขึ้นที่อุณหภูมิต่ำช่วง 480 - 500 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาเคมีที่ (3) จะเกิดช้ามาก ส่วนปฏิกิริยาที่ (1) จะเกิดได้ดี และพบซัลไฟต์ในผลิตภัณฑ์หลังการเผาไหม้

โดยปกติถ้ามี O_2 ในวัฏภาคแก๊ส ซัลไฟต์จะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นซัลเฟตซึ่งเป็นรูปแบบที่เสถียรมากกว่า ตามสมการที่ (2) แต่ในกรณีที่ไม่มี O_2 เช่นไม่มีอากาศส่วนเกิน (excess air) CO_2 อาจออกซิไดซ์ซัลไฟต์ที่อุณหภูมิสูงได้ ตามสมการ

$CaSO_3 + CO_2$ ----------> $CaCO_3 + SO_2$

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อย ๆ จะเกิดปฏิกิริยาเคมีตามสมการ (4) และ (5) ปฏิกิริยาตามสมการ (5) เกิดจากความไม่ได้ส่วนของซัลไฟต์จึงสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์คือแคลเซียมซัลไฟด์ (CaS) แทนที่จะเกิดสมการ (2) แต่ถ้ามีแก๊ส O_2 อยู่ในวัฏภาคแก๊ส ตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดซัลเฟต ($CaSO_4$) ตามสมการ (2) มากกว่าเกิดซัลไฟด์ (CaS) ตามสมการ (5) ณ อุณหภูมิปฏิบัติการ

ปฏิกิริยาการสลายตัว (decompositon reaction) เป็นดังนี้การสลายตัวของซัลไฟต์ ($CaSO_3$) ตามสมการ (6) และการสลายตัวของซัลเฟต ($CaSO_4$) ตามสมการ (7) เป็นการทำให้ปูนขาวใช้ประโยชน์ไม่เต็มที่ นอกจากนี้ถ้าอุณหภูมิสูงถึง 1150 องศาเซลเซียส จะทำให้แคลเซียมซัลไฟด์ (CaS) สลายตัวกลายเป็นแคลเซียมซัลเฟต และกำมะถันตามสมการเคมีที่ (8)

ปฏิกิริยาการสลายตัวของซัลไฟต์และซัลเฟต เป็นปฏิกิริยาสำคัญ เนื่องจากเป็นตัวกำหนดประสิทธิภาพการดูดแก๊ส SO_2 และยังทำให้เกิดการนำ CaO กลับมาใช้ใหม่ (regenerate) การทำปฏิกิริยาสลายตัวในการ regenerate อุณหภูมิต้องสูงมากประมาณ 1500 องศาเซลเซียส การสลายตัวของ $CaSO_4$ จึงเป็นไปอย่างสมบูรณ์ สำหรับ $CaSO_3$ ซึ่งเสถียรน้อยกว่า การสลายตัวอย่างสมบูรณ์ทำได้ที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส

<u>ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาเคมี</u> (Slack,1971)

1. สมบัติทางกายภาพของปูนขาว (CaO) สมบัตินี้คือ ขนาดและปริมาตรของรูพรุน (pore size and pore volume) , การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (pore size distribution) , พื้นที่ผิว (surface area) ตลอดจนสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในปูนขาว

รูพรุนของ CaO ต้องมีขนาดพอเหมาะไม่เล็กหรือใหญ่จนเกินไป และมีปริมาณรูพรุนมากพอให้ SO_2 แพร่ผ่านจากวัฏภาคแก๊สเข้าไปในอนุภาคของ CaO ด้วยอัตราเร็วที่สุด กล่าวคือ มี SO_2 ที่จะทำปฏิกิริยากับ CaO ได้ตลอดเวลา ถ้าขนาดของรูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้ SO_2 ไม่สามารถแพร่เข้าไปถึงพื้นผิวของ CaO ในส่วนที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา เนื่องจากมีการอุดตันจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ $CaSO_4$ อย่างรวดเร็ว แต่โดยส่วนมาก CaO ไม่ค่อยมีปัญหาในเรื่องขนาดรูพรุนเล็ก และถ้าขนาดของรูพรุนใหญ่เกินไป จะทำให้พื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (reactive site) ของ CaO มีน้อย หรือกล่าวได้ว่าพื้นที่ผิวสัมผัสน้อย มีผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้น้อยลง แต่ขนาดรูพรุนใหญ่จะทำให้ประสิทธภาพในการจับ SO_2 ดีกว่ารูพรุนเล็ก เพราะ SO_2 แพร่ผ่าน CaO ได้โดยสะดวกและระยะทางระหว่างรูพรุนจะสั้นกว่า ขนาดรูพรุนในอุดมคติมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.2 - 0.3 ไมครอน ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กกว่า 0.1 ไมครอน จะถูกอุดตันโดย $CaSO_4$ อย่างรวดเร็ว แต่ถ้ารูพรุนมีขนาดใหญ่กว่า 0.3 ไมครอน พื้นที่ผิวทำปฏิกิริยาจะลดลงอย่างรวดเร็วเช่นกัน

เนื่องจากขนาดรูพรุนของ CaO ขึ้นอยู่กับสมบัติเริ่มต้นของหินปูน (limestone) และภาวะในการเกิดปฏิกิริยาแคลไซน์ ($CaCO_3$ ----------> $CaO + CO_2$) ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะประมาณค่าเฉลี่ยของขนาดรูพรุนได้อย่างละเอียดถูกต้อง โดยเฉลี่ยแล้วขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 0.07 ถึง 4 ไมครอน และพื้นที่ผิวสัมผัสอยู่ในช่วง 0.6 - 10 m^2/g

การทำให้อนุภาค CaO มีขนาดเล็ก ควรมีผลให้พื้นที่ผิวมากขึ้น แต่เนื่องจากพื้นที่ผิวที่ทำปฏิกิริยาเป็นพื้นที่ผิวภายใน ดังนั้นขนาดของอนุภาค CaO จึงมีผลต่อปฏิกิริยาเคมีน้อยมาก พบว่าขนาดของอนุภาคที่เหมาะสมที่สุดประมาณ 3 - 8 ไมครอน

2. อัตราส่วน CaO ต่อกำมะถันในถ่านหินเริ่มต้นโดยโมล (CaO/S by mole) : ตามสมการเคมีพบว่า CaO ทำปฏิกิริยากับกำมะถันในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 แต่ในความเป็นจริงจะต้องใช้ CaO มากกว่า เนื่องจากไม่สามารถใช้ CaO ได้เต็มประสิทธิภาพซึ่งเป็นผลมาจากผลิตภัณฑ์ที่เกิด

ขึ้นคือ $CaSO_4$ จะเข้าไปอุดตันในรูพรุนของ CaO ทำให้ CaO บางส่วนไม่ถูกทำปฏิกิริยา ในระบบฟลูอิไดซ์เบดส่วนมากต้องใช้อัตราส่วนนี้มากกว่า 3 จึงจะให้ประสิทธิภาพการขจัด SO_2 เป็นที่น่าพอใจ

3. อุณหภูมิ ช่วงที่เหมาะสมประมาณ 800 - 900 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ต้องพิจารณาตัวแปรอื่นประกอบด้วย เช่น ความเข้มข้นของ SO_2 , ขนาดของถ่านหิน เป็นต้น

4. เวลาในการทำปฏิกิริยา (residence time) เวลาในการสัมผัสกันของแก๊สและของแข็งมีอิทธิพลสำคัญสำหรับการเผาไหม้ในฟลูอิไดซ์เบด แต่ในกรณีถ่านหินอัดก้อน ปูนขาวสัมผัสกับถ่านหินตลอดเวลา SO_2 ที่เกิดขึ้นจึงมีโอกาสและเวลาในการทำปฏิกิริยากับปูนขาวอย่างเต็มที่ เวลาในการทำปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยที่ไม่สำคัญ

5. ความเข้มข้นของแก๊ส SO_2 เมื่อพิจารณาทางด้านจลนพลศาสตร์ พบว่าปฏิกิริยาระหว่าง SO_2 กับปูนขาว เป็นปฏิกิริยาเคมีอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ SO_2 ดังนั้นความเข้มข้นของ SO_2 จึงเป็นตัวแปรสำคัญเมื่อปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยารวม (reaction control) ถ้าความเข้มข้นของ SO_2 สูง จะทำให้ปฏิกิริยาในตอนต้นเร็วมาก มีผลให้เกิด $CaSO_4$ เข้าไปอุดตันรูพรุนของ CaO อย่างรวดเร็ว ปฏิกิริยาจึงช้าลงตามลำดับ ตามทฤษฎีอัตราเร็วของปฏิกิริยา กล่าวว่าปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาการแพร่ (diffusion control) เมื่อความเข้มข้นของ SO_2 น้อยกว่า 2000 ppm

6. ความเข้มข้นของแก๊ส O_2 ในฟลูอิไดซ์เบด O_2 ที่เหลือจาก excess air ในวัฏภาคแก๊สจะเป็นผลดีในการผลักดันให้ปฏิกิริยา $CaO + SO_2 + 1/2\ O_2$ ----------> $CaSO_4$ ดำเนินไปข้างหน้า แต่อิทธิพลนี้ยังไม่มีผู้ยืนยัน สิ่งที่ควรพิจารณาคือ การเพิ่มอากาศเกินพอ เป็นการเพิ่มความร้อนสูญเสียจากฟลูแก๊สด้วย จึงต้องพยายามให้อากาศเกินพอ อยู่ในปริมาณที่เหมาะสม สำหรับกรณีถ่านหินอัดก้อน O_2 ในการเผาไหม้ มีเกินพอ จึงทำให้ความเข้มข้นของ O_2 ไม่ใช่ตัวแปรที่สำคัญ

7. ตัวเร่งปฏิกิริยา : ปฏิกิริยาออกซิเดชันและซัลเฟชันเป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญในการควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาทั้งหมด ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเพิ่มประสิทธิภาพการจับ SO_2 พบว่าหินปูน ที่มี Fe_2O_3 ร้อยละ 1 หรือมากกว่า ช่วยให้ประสิทธิภาพการจับ SO_2 ดีขึ้นกว่าเดิมร้อยละ 50 (Slack,1971) Desal and Yang (1983) ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลการทดลองสอดคล้องกัน กล่าวคือ เมื่อใช้ Fe_2O_3 ร้อยละ 1.08 เคลือบลงบนหินปูน จะทำให้ประสิทธิภาพการจับ SO_2 ดีกว่าเมื่อไม่มีการเคลือบถึงร้อยละ 65 นอกจากนี้ Gioia and Mura (1980) ยังพบว่า V_2O_5 ประมาณร้อยละ 0.1 ที่เติมลงไปในปูนขาวจะช่วยให้เกิดการจับ SO_2 ดีมาก นอกเหนือจาก Fe_2O_3 , V_2O_5 แล้วสารประกอบอื่นที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Cr_2O_3, SnO_2, K_2O, CuO เป็นต้น ส่วนตัวที่จะยับยั้งปฏิกิริยาซัลเฟชัน เช่น $SnCl_2$ เป็นต้น

งานวิจัยในอดีต

Borwardt and Harvey (1972) ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับซึ่งมี แคลเซียมเป็นองค์ประกอบ ปรากฏว่าเมื่ออนุภาค CaO ทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไปประมาณร้อยละ 50 อนุภาค CaO จะถูกอุดตันเต็มที่ด้วย $CaSO_4$ และกลไกที่จำกัดอัตราเร็วจะเปลี่ยนจากการเกิดปฏิกิริยาเคมี (chemical reaction) เป็นการแพร่ผ่านชั้นของแข็ง (solid diffusion)

Hartman and Coughlin (1974) ทำการศึกษาถึงปฏิกิริยาระหว่าง SO_2 กับ $CaCO_3$ ปรากฏว่า $CaCO_3$ จะเปลี่ยนเป็น CaO ก่อนแล้วจึงทำปฏิกิริยากับ SO_2 ซึ่งมีผลกระทบอย่างมาก โดยจะทำให้ความพรุนลดลง ซึ่งเป็นสาเหตุมาจากปฏิกิริยาซัลเฟชันซึ่งทั้งอัตราเร็วของปฏิกิริยาและความพรุน จะลดลงอย่างเร็วเมื่อ CaO ทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไปแล้วประมาณ 50% และ การกระจายของรูพรุนของสารดูดซับที่ผ่านการแคลไซด์และยังไม่ผ่านการแคลไซด์นั้นต่างกันมาก

Ciambelli (1984) ทำการศึกษาการดูดซับ SO_2 ด้วยหินปูน (limestone) จากแหล่งต่างๆ จำนวน 12 แหล่ง โดยขนาดของหินปูนอยู่ในช่วง 0.75 - 0.81 มิลลิเมตร ทำการทดลองคือ เป่าอากาศและให้ความร้อนหินปูนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นป้อนแก๊ส (ประกอบด้วย CO_2 ร้อยละ 17.0, O_2 ร้อยละ 3.1, SO_2 ร้อยละ 0.3 โดยปริมาตรและที่เหลือเป็น N_2) ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ผ่านเข้าไปในหินปูนด้วยอัตราการไหล 1000 cm^3/min ที่ทางออกของแก๊สวิเคราะห์ SO_2 ที่ออกมาด้วยเครื่อง gas chromatograph พบว่า หินปูนที่ประกอบด้วยปริมาณ CaO น้อยและรูพรุนมีขนาดเล็ก จะมีประสิทธิภาพดูดซับน้อย

Gullett and Bruce(1987) ทำการศึกษาการขจัดแก๊สเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับแคลเซียมออกไซด์ที่พัฒนามาจาก แคลเซียมคาร์บอเนต (c-CaO) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (h-CaO) พบว่า c-CaO มีรูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงกระบอก ในขณะที่ h-CaC จะมีรูพรุนที่มีรูปร่างเป็นร่อง(slit) และพบว่าปริมาตรของรูพรุนของ c-CaO จะน้อยกว่าของ h-CaO ในการศึกษาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ใช้เวลามากกว่า 10 นาที จะมีผลต่อปริมาตรของรูพรุน ซึ่งสารดูดซับที่มีรูพรุนใหญ่กว่าจะยังคงดูดซับต่อไปได้ในขณะที่สารรูพรุนเล็กกว่าจะไม่เกิดปฏิกิริยาแล้ว นอกจากนี้การดำเนินไปของอัตราการดูดซับเมื่อระดับมากกว่าร้อยละ 45 สารดูดซับ h-CaO จะดูดซับได้สูงกว่า c-CaO ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดของรูพรุน

Simon (1987) ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยปูนขาวและได้เสนอแบบจำลองการเกิดซัลเฟตว่าโครงสร้างของรูพรุนเป็นรูปต้นไม้ รูพรุนของอนุภาคที่มีขนาดเล็กเส้นผ่านศูนย์กลาง 1-10 ไมโครเมตร จะถูกควบคุมการดูดซับทางจลศาสตร์และมีแนวโน้มว่าจะเต็มรูพรุนก่อนอนุภาคปูนขาวสูญเสียพื้นที่ผิวภายในทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาลดลง ส่วนรูพรุนของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 ไมโครเมตร - 1 มิลลิเมตร ถูก

ควบคุมด้วยการแพร่ผ่าน $CaSO_4$ แต่การอุดตันทำให้ผิวสัมผัสลดลงและมีความต้านทานการแพร่มาก

Davini (1990) ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับซึ่งมีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบ ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 800 - 1000 องศาเซลเซียส โดยใช้ $CaCO_3$ และ $Ca(OH)_2$ ให้ความร้อนกลายเป็น CaO เพื่อดูดซับ SO_2 ทำปฏิกิริยาได้เป็น $CaSO_4$ พบว่าจะมีค่าสูงสุดในการดูดซับที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และพบว่า $Ca(OH)_2$ จะว่องไวกว่า $CaCO_3$

Dam - Johansen and Ostergard (1991) ศึกษาความสามารถในการขจัด SO2 โดยใช้หินปูน 23 ตัวอย่าง แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้ในการทดลองคือ O_2 4% vol, CO_2 10% vol, SO_2 1500 ppmv และที่เหลือเป็น N_2 โดยทำที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสคงที่ การทดลองทำในเครื่องปฏิกรณ์ 3 แบบ ต่างกันคือ เครื่องปฏิกรณ์ระบบหมุนเวียนระดับห้องทดลอง (laboratory recycle reactor), เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิไดซ์เบดระดับห้องทดลอง (laboratory fluidized bed reactor), เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิไดซ์เบดระดับนำร่อง (coal-fired fluidized-bad pilot plant) ซึ่งผลการขจัดแก๊สทั้ง 3 แบบ พบว่าใกล้เคียงกัน โดยในช่วง 15 นาทีแรกของการทดลองประสิทธิภาพในการขจัดค่อนข้างสูงมากและลดลงเรื่อย ๆ จนคงที่หลัง 60 นาที

Carello and Vilela (1993) ได้ทำการศึกษาความสามารถในการขจัด SO_2 โดยใช้ หินปูนจาก South Brazil ที่มีองค์ประกอบแตกต่างกัน 5 ตัวอย่างโดยใช้วิธีวิเคราะห์น้ำหนักที่ลดลงเมื่อให้ความร้อน (thermogravimetric analysis) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed differential reactor) หลังจากการแคลไซน์สารตัวอย่างแล้ว นำปูนขาวที่ได้ไปใช้จับ SO_2 ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาของสารดูดซับที่ผ่านการแคลไซน์นั้นสัมพันธ์กับชนิดของโครงสร้างรูพรุนที่พัฒนาขึ้นในระหว่างกระบวนการแคลซิเนชันด้วย ถ้าโครงสร้างรูพรุนมีขนาดใหญ่ SO_2 ก็สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งอธิบายได้โดยเป็นการลดความต้านทานการแพร่ของแก๊สจึงทำให้ประสิทธิภาพการใช้งานของปูนขาวเพิ่มขึ้น

Hartman and Tranka (1993) ได้ทำการศึกษาความเป็นไปของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง CaO กับฟลูแก๊สที่มี SO_2 อยู่โดยทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (fixed bed reactor) ที่อุณหภูมิ 170-580 องศาเซลเซียส ฟลูแก๊สที่ใช้คือ H_2O ร้อยละ 12.6, CO_2 ร้อยละ10.1, O_2 ร้อยละ 3.5 และ SO_2 ร้อยละ 0-0.4 โดยปริมาตร ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิมากกว่า 330 องศาเซลเซียส H2O(g) และ CO_2 จะไม่ทำปฏิกิริยากับ CaO โดย H_2O จะทำปฏิกิริยาก่อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 230 - 250 องศาเซลเซียส และจะลดลงเรื่อยๆ โดยถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 380 องศาเซลเซียส H_2O ก็จะไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้ สำหรับ CO_2 ในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอเนชันจะมากที่สุดที่ 500 องศาเซลเซียส และจะลดลงอย่างรวดเร็ว และค่าการเปลี่ยนแปลงของ CaO (maximum overall

conversion) ที่เปลี่ยนเป็น ซัลเฟต และซัลไฟด์ที่เวลา 2 ชั่วโมง จะมีปริมาณร้อยละ 8 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และร้อยละ 60 ที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส

Hsia and Pierre (1993) ได้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับสารดูดซับแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาซัลเฟชันที่เกิดขึ้นเกิดจากการแพร่ออก (outward diffusion) ของแคลเซียมไอออน ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ $CaSO_4$ ไปสัมผัสกับแก๊สเพื่อทำปฏิกิริยากับ SO_2 และO_2 เกิดเป็น $CaSO_4$ แต่เพื่อให้เกิดความสมดุลทางประจุ ออกซิเจนไอออนจึงต้องเคลื่อนย้ายตามแคลเซียมไอออนไปด้วย โดยลักษณะที่เกิดนี้ควรพิจารณาถึงการเคลื่อนย้ายไอออน และสมบัติทางไฟฟ้าของ $CaSO_4$ ที่เกิดขึ้นด้วย