

ปฏิกิริยาของปูนขาวกับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาระหว่างการเผาไหม้ถ่านหิน



นางสาวพัชรี ชุติศิลป์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมีเทคนิค

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2533


ISBN 974-576-873-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

016415

I10308143

REACTION OF LIME AND SULFUR DIOXIDE RELEASED DURING COAL COMBUSTION



Miss Patcharee Chutisilp

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Department of Chemical Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1990

ISBN 974-576-873-1



หัวข้อวิทยานิพนธ์ ปฏิกริยาของปูนขาวกับซิลเฟออร์ไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาระหว่างการเผาไหม้
ถ่านหิน
โดย นางสาวพัชรี ชุตติศิลป์
ภาควิชา เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุนยเกียรติ

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(ศาสตราจารย์ ดร.ถาวร วัชรภักย์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุนยเกียรติ)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมชาย ใสสุวรรณ)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์)

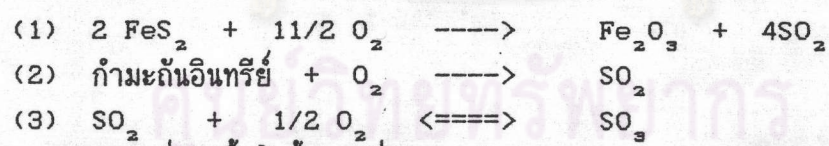


ผู้ช้ริ ชุตติศิลป์ : ปฏิกริยาของปูนขาวกับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาระหว่างการเผาไหม้ถ่านหิน (REACTION OF LIME AND SULFUR DIOXIDE RELEASED DURING COAL COMBUSTION) อ.ที่ปรึกษา : รศ.กัญญา บุญเกียรติ, 72 หน้า. ISBN 974-576-873-1

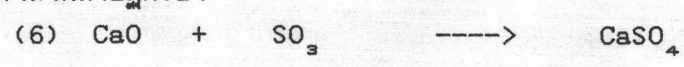
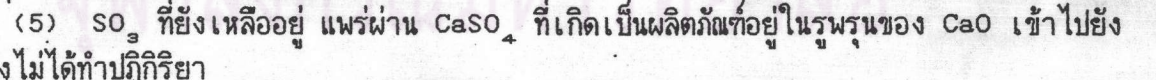
เทคนิคการขจัดกำมะถันในถ่านหินที่ถูกปลดปล่อยออกมาขณะเผาไหม้ โดยใช้หินปูน (CaCO_3) ปูนขาว (CaO) และโดโลไมต์ (Dolomite, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) เป็นเทคนิคที่รู้จักแพร่หลาย ในงานวิจัยนี้ศึกษาถึงปฏิกริยาตลอดจนสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกริยา อันจะนำไปสู่การศึกษาถึงกลไกการเกิดปฏิกริยาดังกล่าว โดยทดลองกับถ่านหินที่มีกำมะถันรวม 2-5 % ผสมกับปูนขาวในอัตราส่วน CaO/S (โดยโมล) ระหว่าง 0-3 และอุณหภูมิ 600-1000 °C ในบรรยากาศที่มีออกซิเจนเกินพอในหลอดแก้วควอร์ตซ์ ต่อกับอุปกรณ์บรรจสารละลายดูดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ตามมาตรฐาน ASTM D1551 และ ASTM D4239 เพื่อหาร้อยละของกำมะถันที่ถูกปล่อยออกมา และนำเข้าไปหาคู่ประกอบแก้วด้วยวิธีทาง X-ray diffraction

จากผลการทดลองพบว่า ปูนขาวที่เติมลงไปในการเผาไหม้ทำหน้าที่ดูดจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นได้ตั้งแต่ 17.3-78.5 % เทียบกับกำมะถันทั้งหมด เมื่อเพิ่มอัตราส่วน CaO/S ที่อุณหภูมิคงที่ กำมะถันในก๊าซที่ถูกปล่อยออกมาจะลดลง ถ้าเพิ่มอุณหภูมิที่อัตราส่วน CaO/S คงที่ ปริมาณกำมะถันในก๊าซที่ถูกปล่อยออกมาจะเพิ่มขึ้น ปริมาณการปล่อยก๊าซของกำมะถันแบ่งออกเป็น 3 ช่วงคือ ช่วงแรก (อุณหภูมิ 600-800 °C) มีปริมาณการปล่อยเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่วนช่วงที่สอง (อุณหภูมิ 800-900 °C) ปริมาณการปล่อยลดน้อยลงกว่าช่วงแรก และช่วงที่ช่วงสุดท้าย (อุณหภูมิ 900-1000 °C) สภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกริยาของปูนขาวกับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สำหรับถ่านหินที่มีกำมะถันรวมระหว่าง 2-5 % คืออัตราส่วน CaO/S (โดยโมล) 2-2.5 ที่อุณหภูมิ 800-900 °C

ผลการวิเคราะห์ห่อคู่ประกอบแก้วด้วยเทคนิค X-ray diffraction พบ CaSO_4 เป็นผลิตภัณฑ์หลักจากปฏิกริยา ดังนั้นลำดับและชนิดของปฏิกริยาที่สำคัญ ระหว่างปูนขาวกับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากการเผาไหม้ถ่านหิน ที่น่าจะเป็นไปได้ มีขั้นตอนดังนี้คือ



(4) SO_3 ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ (3) ถ่ายเทมวลสาร (mass transfer) จากวัฏภาคก๊าซไปยังผิวอนุภาค CaO แล้วเกิดปฏิกริยาตามขั้นตอนที่ (6)



ภาควิชาเคมีเทคนิค.....
 สาขาวิชาเคมีเทคนิค.....
 ปีการศึกษา2532.....

ลายมือชื่อนิสิต
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
 Avon 4 5



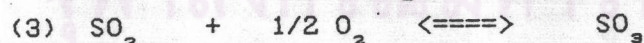
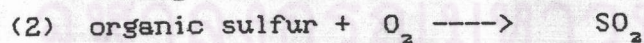
PATCHAREE CHUTISILP : REACTION OF LIME AND SULFUR DIOXIDE RELEASED DURING COAL COMBUSTION. THESIS ADVISOR : ASSO.PROF.KUNCHANA BUNYAKIAT. 72 pp. ISBN 974-576-873-1

Technique of coal desulfurization by using limestone (CaCO_3), lime (CaO) and dolomite ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) is widely known. This research studied about the variables that effect the desulfurization reaction during coal combustion, and the optimum condition.

In the experiment, the coals containing 2-5 percent total sulfur were mixed with the lime in CaO/S mole ratio 0-3. At the temperature ranged between 600°C and 1000°C with excess oxygen atmosphere, combustion of lime-coal mixtures was tested in the quartz tube connected to the absorber in accordance with ASTM D 1551 and D 4239 to determine the percentage of sulfur emissions. The mineral composition of ash was analysed by the X-ray diffraction spectrometer.

The results showed that the lime-coal mixtures absorbed SO_2 17.3 - 78.5 % with respect to the total sulfur. At constant temperature, increased mole ratio decreased the sulfur emission. At constant mole ratio, higher temperature increased the emissions. The change in rate of evolved SO_2 was observed in three intervals; occuring rapidly at $600-800^\circ\text{C}$, slowly at $800-900^\circ\text{C}$ and finally becoming steady at $900-1000^\circ\text{C}$. The optimum condition for coal having 2-5 % total sulfur was the CaO/S mole ratio 2-2.5 at $800-900^\circ\text{C}$.

The X-ray diffractograms showed that CaSO_4 was the major product. Thus the possible steps of the reaction between lime and SO_2 released during coal combustion should be :



(4) mass transfer of SO_3 in the gaseous phase into the CaO particles and form CaSO_4 according to (6).

(5) diffusion of remaining SO_3 through the CaSO_4 layer already formed towards the pore of the particles where unreacted CaO still exists.



ภาควิชาเคมีเทคนิค.....

สาขาวิชาเคมีเทคนิค.....

ปีการศึกษา2532.....

ลายมือชื่อนิสิต *พ.พ.พ.*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *Assoc. Prof. K. Bunyakiat*



กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุญเกียรติ ที่ได้ให้คำปรึกษา แนะนำ อบรมสั่งสอน และช่วยเหลือมาโดยตลอด รวมทั้งคณาจารย์และบุคลากรในภาควิชา เคมีเทคนิคทุก ๆ ท่านที่ได้ให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือ ตลอดจนอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ จนวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณ เงินทุนวิทยาศาสตร์-เอสไอส์เตนดาร์ด (ประเทศไทย) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนการศึกษา และบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนอุดหนุนการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ ที่อนุญาตให้ใช้เครื่อง X-ray diffraction รศ.ดร.วสันต์ พงศาพิชญ์ และคุณประเสริฐ เขียวนิมพา ที่ให้คำแนะนำในการวิเคราะห์และตรวจผลการอ่าน X-ray diffractograms แก่ท่าน

ขอขอบคุณ คุณพรทิพย์ แก้ววานนท์ชัย ช่วยเหลือทางด้านคอมพิวเตอร์ ขอขอบคุณ พี่ ๆ เพื่อน ๆ และ น้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่เป็นกำลังใจ สนับสนุน และให้ความร่วมมือช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ท้ายที่สุด ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ที่สนับสนุน เป็นกำลังใจตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิทยพัชยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญตาราง	ณ
สารบัญรูป	ด
บทที่	
1. บทนำ	1
2. วารสารปริทัศน์	4
2.1 องค์ประกอบและโครงสร้างของถ่านหิน	4
2.2 การจำแนกชนิดและลักษณะของกัมมะถันในถ่านหิน	7
2.3 ปฏิกิริยาของแร่ในถ่านหินเมื่อได้รับความร้อน	11
2.4 การขจัดกัมมะถันในถ่านหิน	15
2.5 การขจัดกัมมะถันในถ่านหินโดยใช้ปูนขาว	15
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20
3. เครื่องมือ และ วิธีการทดลอง	21
4. ผลการทดลอง การวิเคราะห์และวิจารณ์	24
4.1 การศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการขจัดกัมมะถันเมื่อทำการเผาไหม้ ถ่านหิน	24
4.1.1 อัตราส่วน CaO/S (โดยโมล)	24
4.1.2 อุณหภูมิ	31
4.2 การศึกษาหาอัตราส่วน CaO/S (โดยโมล) และ อุณหภูมิที่ เหมาะสม	32
4.3 การศึกษาลำดับและชนิดของปฏิกิริยา ระหว่างปูนขาวกับก๊าซซัลเฟอร์ ไดออกไซด์	37
4.3.1 เถ้าถ่านหินแม่เมาะ 1	38
4.3.2 เถ้าถ่านหินแม่เมาะ 2	43
4.3.3 เถ้าถ่านหินแม่เมาะ 3	46

บทที่	หน้า
5. สรุปผลการทดลอง และ ข้อเสนอแนะ	52
เอกสารอ้างอิง	55
ภาคผนวก	58
ภาคผนวก ก วิธีวิเคราะห์	59
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ	70
ประวัติผู้เขียน	72



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ความต้องการใช้พลังงานของประเทศไทยในแต่ละปี	1
2.1 การแบ่งถ่านหินตามคักดิ์ โดยวิธี ASTM D388	5
2.2 แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน	8
4.1 แสดงสมบัติของถ่านหินตัวอย่างต่าง ๆ	25
4.2 แสดงร้อยละของกำมะถันในถ่านหินที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ของถ่านหิน แม่เมาะ 1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และ อัตราส่วน CaO/S 0-3	26
4.3 แสดงร้อยละของกำมะถันในก๊าซที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ของถ่านหิน แม่เมาะ 1 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และ อัตราส่วน CaO/S 0-3	26
4.4 แสดงร้อยละของกำมะถันในถ่านหินที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ของถ่านหิน แม่เมาะ 2 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และ อัตราส่วน CaO/S 0-3	28
4.5 แสดงร้อยละของกำมะถันในก๊าซที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ของถ่านหิน แม่เมาะ 2 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และ อัตราส่วน CaO/S 0-3	28
4.6 แสดงร้อยละของกำมะถันในถ่านหินที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ของถ่านหิน แม่เมาะ 3 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และ อัตราส่วน CaO/S 0-3	30
4.7 แสดงร้อยละของกำมะถันในก๊าซที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ของถ่านหิน แม่เมาะ 3 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และ อัตราส่วน CaO/S 0-3	30
4.8 แสดงร้อยละของกำมะถันในก๊าซที่ถูกดูดจับโดยปูนขาวในถ่านหินแม่เมาะ 1 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และ อัตราส่วน CaO/S 1-3	33
4.9 แสดงร้อยละของกำมะถันในก๊าซที่ถูกดูดจับโดยปูนขาวในถ่านหินแม่เมาะ 2 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และ อัตราส่วน CaO/S 1-3	34
4.10 แสดงร้อยละของกำมะถันในก๊าซที่ถูกดูดจับโดยปูนขาวในถ่านหินแม่เมาะ 3 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และ อัตราส่วน CaO/S 1-3	36
4.11 แสดงองค์ประกอบแร่ธาตุในถ่านหิน	37

ตารางที่		หน้า
4.12	แสดงองค์ประกอบแร่ธาตุในเถ้าถ่านหินแม่เมาะ 1	40
4.13	แสดงองค์ประกอบแร่ธาตุในเถ้าถ่านหินแม่เมาะ 2	45
4.14	แสดงองค์ประกอบแร่ธาตุในเถ้าถ่านหินแม่เมาะ 3	49



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ตัวอย่างสารประกอบอินทรีย์ในถ่านหิน	7
2.2 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ที่มีสารประกอบพวก mercaptan, sulfide และ heterocyclic ring ในโครงสร้างของถ่านหิน	10
2.3 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไดซัลไฟด์ ในโครงสร้างของถ่านหิน	10
2.4 ผลของความร้อนที่มีต่อแร่ธาตุในถ่านหิน	11
2.5 ปฏิกิริยาของแร่ในถ่านหินเมื่อได้รับความร้อน	12
3.1 แสดงเครื่อง Leco sulfur analyzer	22
4.1 แสดงผลของกำมะถันในก๊าซที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ถ่านหินแม่เมาะ 1 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิในช่วง 600-1000 °ซ และ อัตราส่วน CaO/S 0-3	27
4.2 แสดงผลของกำมะถันในก๊าซที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ถ่านหินแม่เมาะ 2 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิในช่วง 600-1000 °ซ และ อัตราส่วน CaO/S 0-3	29
4.3 แสดงผลของกำมะถันในก๊าซที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ถ่านหินแม่เมาะ 3 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิในช่วง 600-1000 °ซ และ อัตราส่วน CaO/S 0-3	31
4.4 แสดงผลของกำมะถันในก๊าซที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ถ่านหิน เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิในช่วง 600-1000 °ซ	32
4.5 แสดงร้อยละของกำมะถันในก๊าซที่ถูกดูดซับโดยปูนขาวของถ่านหินแม่เมาะ 1 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	33
4.6 แสดงร้อยละของกำมะถันในก๊าซที่ถูกดูดซับโดยปูนขาวของถ่านหินแม่เมาะ 2 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	35
4.7 แสดงร้อยละของกำมะถันในก๊าซที่ถูกดูดซับโดยปูนขาวของถ่านหินแม่เมาะ 3 เทียบกับกำมะถันทั้งหมด ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	36

รูปที่	หน้า
4.8 แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของแร่ในถ้ำถ่านหินแม่เมาะ 1 และ ถ้ำถ่านหิน ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	38
4.9 แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของแร่ในถ้ำถ่านหินแม่เมาะ 1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยมีอัตราส่วน $CaO/S = 1$	39
4.10 แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของแร่ในถ้ำถ่านหินแม่เมาะ 1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยมีอัตราส่วน $CaO/S = 2$	39
4.11 แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของแร่ในถ้ำถ่านหินแม่เมาะ 2 และถ้ำถ่านหินที่อุณหภูมิต่าง ๆ	43
4.12 แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของแร่ในถ้ำถ่านหินแม่เมาะ 2 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยมีอัตราส่วน $CaO/S = 1$	44
4.13 แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของแร่ในถ้ำถ่านหินแม่เมาะ 2 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยมีอัตราส่วน $CaO/S = 2$	44
4.14 แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของแร่ในถ้ำถ่านหินแม่เมาะ 3 และถ้ำถ่านหินที่อุณหภูมิต่าง ๆ	47
4.15 แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของแร่ในถ้ำถ่านหินแม่เมาะ 3 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยมีอัตราส่วน $CaO/S = 1$	47
4.16 แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของแร่ในถ้ำถ่านหินแม่เมาะ 3 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยมีอัตราส่วน $CaO/S = 2$	48