

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการดูดซับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยแคลเซียมออกไซด์

Mathematical Model for Sulfur Dioxide (SO₂) Absorption by Calcine (CaO) Particle

จากรุ้วัต จริญสุข, วิญญา ศรีสินสา

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพ 10520

โทร 66(2)326-9987, โทรสาร 66(2)326-9053, E-Mail: kswipoo@kmitl.ac.th

บทคัดย่อ

บทความนี้เป็นรายงานการศึกษาและกล่าวถึงแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาดูดซับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต ผลการลดปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่สร้างขึ้นจะถูกแสดงเบรียบเที่ยวกับข้อมูลที่ได้จาก การทดลอง ทั้งยังแสดงถึงผลของการเปลี่ยนแปลงขนาดแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ต่อการดูดซับปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สำหรับเทคนิคที่ใช้แก้ปัญหาจะใช้วิธีเคราะห์เชิงตัวเลขแบบออยเลอร์ โดยเบรียบเที่ยบการอัตราการดูดซับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับเวลา

Abstract

This paper concerns about a formulation of the semi - empirical mathematical model for sulfur dioxide (SO₂) absorption by Calcine (CaO) particle , dissociated from Calcium Carbonate. Euler's method is utilized for the time-domain solution of the absorption level. The model is able to predict the effect of particle size on SO₃ absorption level. Eventually, the numerical results are in good agreement with the experimental data

1. บทนำ

การพัฒนาทางด้านคอมพิวเตอร์นำไปสู่การสร้างวิธีการหาคำตอบของสมการคณิตศาสตร์ที่ซับซ้อนด้วยวิธีเคราะห์เชิงตัวเลข เช่น การหาคำตอบของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการไฟฟ้า การเผาไหม้ และ การถ่ายเทความร้อน ซึ่งมีประโยชน์อย่างยิ่งสำหรับกระบวนการในการศึกษาห้องเผาไหม้มอุตสาหกรรม คำตอบที่ถูกคำนวณมาได้จะถูกเบรียบเที่ยวกับการทดลองเพื่อเป็นข้อมูลสำหรับวิศวกรหรือนักวิจัย เห็นได้ชัดว่าความแตกต่างระหว่างข้อมูลที่ได้จากการทดลอง กับผลลัพธ์ที่ได้จากการคำนวณนั้น ไม่สามารถที่จะยอมรับได้ แต่แบบจำลองที่มีความซับซ้อนและมีข้อจำกัดสูงไม่สามารถดำเนินการรวมกับแบบจำลองของการเผาไหม้ได้ (Sotirchos and Yu 1985) จึงอาจเป็นเหตุผลว่า กรณีหนึ่นไม่มีผลงานที่รวมเอาไว้ในการเกิดและการถ่ายเทความร้อนของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เข้าไว้ในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงมีจุดประสงค์ที่จะพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ง่ายแต่มีความแม่นยำในระดับที่ยอมรับได้เพื่อแสดงการดูดซับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์

ด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์มีความถูกต้องมากยิ่งขึ้นเมื่อเทียบกับผลที่ได้จากการทดลอง

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงที่เกิดจากการทับถมของชาภพซากสัตว์และมีรากฐานที่สุดเมื่อเทียบกับก๊าซธรรมชาติและน้ำมัน ถ่านหินถูกใช้เป็นต้นกำเนิดพลังงานเรื่อยมาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน แต่ยังคงมีผลกระทบโดยตรงต่อสิ่งแวดล้อม เช่น ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ ในหลายปีที่ผ่านมาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ถูกนำมาใช้เพื่อพัฒนาระบบการเผาไหม้ถ่านหิน (Magnussen et. al., 1976; Salooja, 1979; Lockwood et. Al., 1984; Sloan et al., 1986; Romo – Millares, 1992; Lockwood et al., 1993; and Shen., 1994) และเมื่อไม่นานมานี้ผลงานของ Millales (Millales., 1992) ได้รวมกลไกการเกิดและถ่ายเทของในโครงสร้างถ่านหิน (De Soete, 1988) เข้าไปในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการเผาไหม้ การถ่ายเทความร้อนรวมถึงการปล่อยก๊าซในโครงสร้างถ่านหินออกไซด์ (CaO) ที่เกิดจากการเผาไหม้ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยอนุภาคที่ในปัจจุบันนี้มีความซับซ้อนและมีข้อจำกัดสูงไม่สามารถดำเนินการรวมกับแบบจำลองของการเผาไหม้ได้ (Sotirchos and Yu 1985) จึงอาจเป็นเหตุผลว่า กรณีหนึ่นไม่มีผลงานที่รวมเอาไว้ในการเกิดและการถ่ายเทความร้อนของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เข้าไว้ในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงมีจุดประสงค์ที่จะพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ง่ายแต่มีความแม่นยำในระดับที่ยอมรับได้เพื่อแสดงการดูดซับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์

จากการศึกษาถึงอัตราการเกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (A.Levy and E.L. merryman., 1965) แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในระดับเดียวกันกับปฏิกิริยาการเผาไหม้ ในการเผาไหม้ของถ่านหินในห้องเผาไหม้ที่สารตั้งต้นไม่ได้ผสมกันมาก่อนนั้น เมื่ออุณหภูมิห้องเผาไหม้สูงกว่า 1000 °C อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงกว่าอัตราการ

ผสมกันของสารต่างๆที่ทำให้สารต่างๆดันทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วเมื่อผสมกัน ดังนั้นการผสมกันแบบบันปวนจึงมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาทั้งหมดอย่างไรก็ตามปฏิกิริยาคุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยมากจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำและช่วงเวลานานกว่าหลังการเผาไหม้ มีอุ่นหายริชที่จะตอบริมามกับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์ เช่นวิธีการกำจัดต่านหินที่ริคุณภาพต่ำกว่าไปก่อนที่จะใส่เข้าไปในห้องเผาไหม้ การผสมตัวยานหินที่มีคุณภาพสูง หรือการแยกองค์ประกอบของก้านหินด้วยวิธีการล้างหรือวิธีแรงดึงดูดของโลหะ เป็นต้น มีการทดลองและประสบผลสำเร็จในการกำจัดเหล็กซัลไฟต์ (FeS_2) (W.D. Holstead and E. Raask, 1969) แต่ยังไม่สามารถกำจัดพันธะทางเคมีที่เป็นองค์ประกอบของก้านหินได้ ยังมีวิธีการที่สามารถลดปริมาณก้าชชัลเฟอร์ได้ออกไซด์ได้ในระหว่างหรือหลังการเผาไหม้ เช่นการฉีดคั่วคุณดูดซับเข้าไปในเตาเผาในตำแหน่งที่คุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ที่สุด ตัวคุณดูดซับดังกล่าวที่รู้จักกันดี 2 ชนิดคือ แคลเซียมคาร์บอนเนตหรือหินปูน ($CaCO_3$) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะมีวิธีการฉีดด้วยกัน 2 วิธี คือแบบแห้งและเปียกเพื่อให้คุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ก้าชชิโอ เสีย ซึ่งการฉีดกิริเวชทั้ง 2 นี้ก็ขึ้นอยู่กับความต้องการหรืออุปกรณ์ที่ใช้ตามความเหมาะสมและงบประมาณ ในกระบวนการกำจัดก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์แบบแห้งจะมีราคาถูกที่สุดแต่การคุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์จะต่ำโดยสามารถลดปริมาณซัลไฟต์ได้เพียง 50 % (Tetsuo KAWAMURA, 1999) เนื่องจากเวลาที่อยู่ในเตาเผาสั้น จะนั้น การเพิ่มประสิทธิภาพการคุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์จึงเป็นหัวข้อที่น่าสนใจในการทำวิจัยเพื่อการพัฒนา

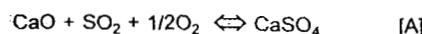
แคลเซียมคาร์บอนเนตหรือหินปูน ($CaCO_3$) เมื่อใส่เข้าไปในที่อุณหภูมิสูงจะแตกด้วยกันเป็นอนุภาคของแคลเซียมออกไซด์ที่มีรูปกรุน (CaO) และปลดปล่อยก้าชชาร์บอนไดออกไซด์อย่างรวดเร็ว จากนั้น จะจับตัวกับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์และไม่เลกุงของออกซิเจนหายเป็นแคลเซียมซัลไฟต์ ($CaSO_4$) อัตราความร้อนที่สูงจากเตาเผาจะทำให้เกิดแคลเซียมออกไซด์ซึ่งมีพื้นที่จำเพาะสูงถึง 90 ตารางเมตรต่อกรัม (Borgwardt, R.H., 1985) ในกระบวนการคุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์ของแคลเซียมคาร์บอนเนตเมื่อเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์แม้ว่าจะมีประสิทธิภาพต่ำกว่าการคุณดูดซับของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) (Bruce et.al., 1989) แต่ก็ยังใช้กันอย่างกว้างขวางเนื่องจากง่ายต่อการใช้งาน การศึกษาด้วยวิธีการทดลองอันหนึ่งของ Zarkani et al., S. และ Sotirchos S.V. ทำให้เห็นว่าอนุภาคจะมีช่องว่างสำหรับคุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์และสิ่งนี้จะสัมพันธ์กับการกระจายตัวของอนุภาครูปกรุนของอนุภาคและความสามารถในการส่งถ่ายมวลภายในอนุภาค ซึ่งสรุปได้ว่าการกระจายตัวของอนุภาคและรูปกรุนซึ่งติดต่อกันและกันเป็นปัจจัยสำคัญในการคุณดูดซับแคลเซียม มากกว่าปัจจัยในแง่ความพิรุณของอนุภาค ผลของการคุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อเวลาจะลดลงเมื่อขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้นในขณะที่อุณหภูมิการเกิดแคลเซียมออกไซด์สูงขึ้นและอุณหภูมิการเกิดก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์สูงขึ้น โดยสามารถอธิบายได้ในรูปของการแพรวที่ถูกจำกัดด้วยการอุดตันของรูปกรุนที่คิวต้านอก การศึกษานี้ยังแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในช่วง $750 - 850^{\circ}\text{C}$

ซึ่งจะเป็นช่วงที่ดีที่สุดของการคุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งอุณหภูมิจะต่ำกว่าบริเวณที่มีการเผาไหม้ (1000°C)

โครงการสร้างของรูปกรุนนี้จะเปลี่ยนไปเมื่อเกิดปฏิกิริยา กับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์ Newton et.al., 1989 กล่าวไว้ว่าอุณหภูมิเป็นตัวแปรที่ก่อให้เกิดการลดลงของความพิรุณของแคลเซียมออกไซด์เนื่องจากความร้อนไดออกไซด์ทำให้เกิดผลลัพธ์ในช่วงอุณหภูมิสูงประมาณ 900 ถึง 1300°C ในช่วงเวลาอันสั้น (< 1 วินาที) ระหว่างคุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์ ในกระบวนการนี้ (ประมาณ 970°C) ผลลัพธ์ จึงมีจำนวนมากในอนุภาคแคลเซียมออกไซด์จะรวมตัวกันเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งจะมีจำนวนลดลง ซึ่งมีผลต่อการลดลงของพื้นที่จำเพาะและการลดลงของอัตราการคุณดูดซับ ผลลัพธ์กล่าวเป็นไปในแนวทางเดียวกันกับผลของ Borgwardt และ Bruce ในปี 1986 ซึ่งได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่จำเพาะและอัตราการเกิดแคลเซียมซัลไฟต์ ($CaSO_4$) ในปี 1970 Borgwardt แสดงให้เห็นถึงการลดลงของก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์และการเพิ่มขึ้นของก้าунดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งสัมพันธ์กับแบบอิฐไปเหลวเชิงล ในการทดลองส่วนมากจะนับรายถึงกระบวนการอุดตันของรูปกรุนที่คิวต้านอกเนื่องจากการแพรวก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์ผ่านรูของแคลเซียมออกไซด์ (Georgakis et.al., 1979; Lee and Goergakis, 1981; Hartman and Couglin, 1974, 1976, 1978; Bhatia and Perlmutter, 1981; Christman and Edgar, 1983; Bardakci, 1984; Marsh and Urichson, 1982 and Ramachandran and Smith, 1977.) หลังจากนั้น Simons, 1982; Simons and Garman, 1986 พบว่าการเกิดการอุดตันที่รูปกรุนของอนุภาคจะลดปริมาณการแพรวซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาได้น้อยลง ก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์จะถูกคุณดูดซับได้ต่ำกว่าช่วงอุณหภูมิ 900°C ถึง 1300°C เนื่องมาจากการแพรวและจลนพลศาสตร์เคมีของพันธะเคมีเกิดขึ้นน้อยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900°C ในขณะที่จะเกิดความไม่เสถียรของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 1300°C (Cole et.al., 1987; Newton, 1987) การศึกษาของ Sotirchos and Yu 1985 ได้พัฒนาแบบจำลองโครงสร้างของรูปกรุนแบบสุ่มรวมเข้ากับแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาเพื่อจะจำลองการเกิดปฏิกิริยาของอนุของแข็งและก้าช ซึ่งได้จำลองการคุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.3 % โดยปริมาตรด้วยแคลเซียมที่อุณหภูมิ 850°C และได้นำผลมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองของ Cole et.al., 1987; Newton, 1987 เป็นที่น่าสังเกตว่าอุณหภูมิที่ใช้จะต่ำกว่าอุณหภูมิที่ได้มีการแนะนำไว้ในบทความของ Cole et.al., 1987; Newton, 1987 ได้มีการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการคำนวณกับผลที่ได้จากการทดลองไว้ในรายงานนั้นชันกัน

2. แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการคุณดูดซับก้าชชัลเฟอร์ไดออกไซด์

ปฏิกิริยาเคมีระหว่างแคลเซียมออกไซด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แสดงได้ดังสมการสมดุลเคมีดังนี้



โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (r) (Borgwardt, R.H., 1970) คือ

$$r = \frac{1}{w} \frac{dn'}{dt} = \frac{\eta}{\rho} k_v c^m \quad [1]$$

ในหน่วยของกรัมโมลต่อกรัมของแคลเซียมออกไซด์ต่อวินาที และ w คือน้ำหนักของอนุภาค C และ m เป็นลำดับความเข้มข้นของก้าชชัล เพอร์โซโคอกไซด์และลำดับของปฏิกิริยา ตามลำดับ k_v เป็นอัตราคงที่ ซึ่งเป็นพังก์ชันของอุณหภูมิ อธิบายด้วยสมการของ Arrhenius

$$k_v = A e^{-E/RT} \quad [2]$$

ตารางที่ 1 ค่าพลังงานgrade ดัน, อัตราการเกิดปฏิกิริยาและ frequency factor ของหิน dolomite, Borgwardt, R.H., 1970.

Stones	Activation energy, E, cal./g. mole	Reaction rate constant, K_v , sec. ⁻¹	Frequency factor, A, sec. ⁻¹
1337	10,000	4.8×10^3	2.4×10^5
1351	18,100	7.2×10^3	9.0×10^6
1343	14,200	4.0×10^3	1.1×10^6
1360	8,100	2.3×10^3	5.5×10^4

ทุก เป็นตัวแปรที่ใช้ให้เห็นถึงการลดลงของอัตราการดูดซับเนื้องจากก้าชชัลเพอร์โซโคอกไซด์ โดยตัวแปรนี้สัมพันธ์กับ $\frac{n'}{w}$ ตามสมการ

$$\ln \theta = \frac{Ac^m}{\rho} - \frac{E}{RT} = -\beta \frac{n'}{w} + \ln r_0 \quad [3]$$

β เป็นตัวแปรที่ได้จากการทดลอง n' เป็นอนุภาคของชัลไฟฟ์ในหน่วยกรัมโมล r_0 เป็นการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะเริ่มต้น (ไม่มีชัลไฟฟ์) ดังสมการ

$$r_0 = \eta_0 \frac{A_0 c^m}{\rho_0} e^{-E/RT} \quad [4]$$

จากสมการ 3 และ 4 จะได้

$$A = \frac{\eta_0}{\eta} \frac{\rho}{\rho_0} A_0 e^{-\beta \frac{n'}{w}} \quad [5]$$

จากสมการที่ 2, 4 และ 5 จะได้

$$r = \frac{\eta}{\rho} \frac{\rho_0}{\rho} \frac{A_0 e^{E/RT}}{\eta_0 c^m} \frac{\eta_0}{\eta} e^{-\beta \frac{n'}{w}} e^{-E/RT} c^m \quad [6]$$

$$\text{ดังนั้น } r = r_0 e^{-\beta \frac{n'}{w}} \quad [7]$$

สมการที่ 7 แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นพังก์ชันตัวแปรไม่เกิดขึ้นไม่สัมพันธ์กับการสังเกตจากการทดลอง จากข้อมูลเมื่อวันที่ 15/10/1970 บริมาณชัลไฟฟ์ 1×10^{-3} กรัมโมลต่อกรัม ผู้ศึกษาได้แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นระหว่าง $\ln(r)$ และส่วนกลับของอุณหภูมิ $1/T$ (K^{-1}) ดังนั้นสมการที่ 7 จะถูกเปลี่ยนเป็น

$$r = r_0 e^{-\beta \frac{n'}{w}} e^{\frac{-E}{RT} + c_0} \quad [8]$$

$$c_0 = \frac{E}{R T_{ref}} \quad [9]$$

โดยที่ T_{ref} เป็นอุณหภูมิอ้างอิงที่ $1143 K$ ($870^\circ C$) สมการข้างต้นจะเหมือนกับสมการที่ 7 เมื่ออุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิอ้างอิง นอกไปจากนี้การเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับการเพิ่มขึ้นของก้าชชัลเพอร์โซโคอกไซด์ ซึ่งจะได้

$$r = r_0 e^{-\beta \frac{n'}{w}} e^{(-E/RT) + (E/R_{ref})} \frac{c^m}{c_{ref}^m} \quad [10]$$

เมื่อ C_{ref} เป็นความเข้มข้นของก้าชชัลเพอร์โซโคอกไซด์ 2.9×10^{-3} กรัมโมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่า r_0 ของแคลเซียมออกไซด์แต่ละชนิดได้มาจากการประมาณค่าแบบเชิงเส้นตรงของการเกิดปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของชัลไฟฟ์ 1×10^{-3} กรัมโมลต่อกรัม เป็นไปตามสมการ

$$\ln r_0 = \ln r_{1 \times 10^{-3}} - \beta (1 \times 10^{-3}) \quad [11]$$

β ได้มาจากการทดลอง (Borgwardt, 1970) โดยแสดงไว้ดังตารางที่ 2 และ 3

$$\beta = \frac{\ln r_{2 \times 10^{-3}} - \ln r_{1 \times 10^{-3}}}{2 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-3}} \quad [12]$$

ตารางที่ 2 ผลของอนุภาคกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา sulfate loading ที่ 2×10^{-3} g mole/g, $870^\circ C$.

Stones	Reaction rate, r (g mole/g sec) X 10 ⁵		
	D _p 0.0096 cm.	D _p 0.025 cm.	D _p 0.13 cm.
1337	4.2	3.2	1.4
1351	3.2	2.1	1.3
1343	2.1	1.4	0.7
1360	2.5	1.8	1.1

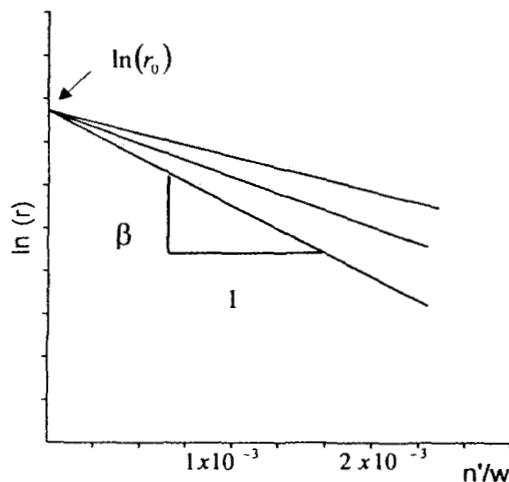
ตารางที่ 3 ค่าที่ได้จากการทดลองของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $870^\circ C$ sulfate loading ที่ 1×10^{-3} g mole/g ของอนุภาคขนาด 0.0096 cm. (150/170-mesh particle size).

Stones	Reaction rate (g mole/g sec) X 10 ⁵
1337	6.4
1351	5.9
1343	3.6
1360	3.1

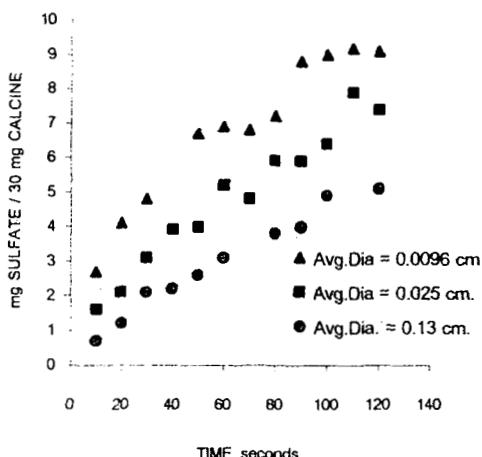
จากความสัมพันธ์ข้างต้นตัวอย่างของกราฟสำหรับอนุภาคของแคลเซียมออกไซด์ 1337 แสดงไว้ดังรูปที่ 1 ค่าของ r_0 และ β ของอนุภาคแคลเซียมออกไซด์แต่ละชนิดได้มาในทำนองเดียวกัน โดยสรุปรวมไว้ในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ภาวะไม่มีชัลเฟอร์ (Zero sulfation)

Type	$\ln r_0$	β		
		0.0096cm.	0.025cm.	0.13cm.
1337	-9.24	-420	-550	-970
1351	-8.97	-690	-900	-1140
1343	-9.69	-540	-740	-1090
1360	-10.16	-220	-385	-630



รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ของ sulfation load กับอัตราการเกิดปฏิกิริยา . รวมทั้งการหาค่า r_0 และ β



รูปที่ 2 การดูดซับของชัลเฟอร์โดยอกไชต์ที่ขนาดของอนุภาคขนาด 1351 ค่าง ๆ กัน, Borgwardt, R.H., 1970.

ผลจากการทดลองดังรูปที่ 2 พบว่าการดูดซับก้าวชัลเฟอร์โดยอกไชต์ต่อหน่วยมวลของอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าจะดูดซับได้มากกว่าอนุภาคที่มี

ขนาดใหญ่ซึ่งสังเกตได้อ่าย่างชัดเจนในตอนเริ่มของการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจาก รูปรุนของอนุภาคขนาดเล็กตอนเริ่มดันมีมากกว่ารูปรุนของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่

สมการที่ 3 สามารถเขียนได้เป็น

$$\ln \eta_0 \cdot \eta A \frac{c''}{\rho} - \frac{E}{RT} = -\beta \frac{n'}{w} + \ln r_0 \quad [13]$$

หรือ

$$\ln \eta_0 + \ln \eta A \frac{c''}{\rho} - \frac{E}{RT} = -\beta \frac{n'}{w} + \ln r_0 \quad [14]$$

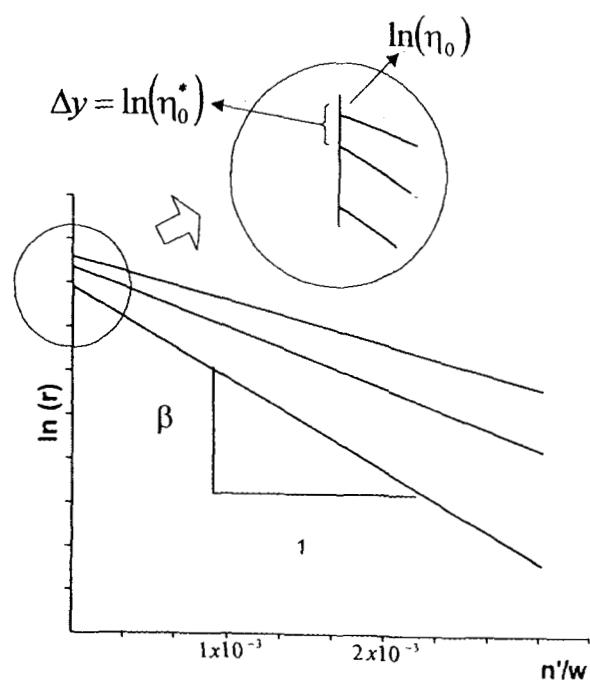
หรือ

$$\ln \eta A \frac{c''}{\rho} - \frac{E}{RT} = -\beta \frac{n'}{w} + \ln \left(\frac{r_0}{\eta_0} \right) \quad [15]$$

ทุกเทอมยกเว้นสมการที่ 15 ทางด้านขวาจะเหมือนกันสมการที่ 3 ดังนั้นสมการเชิงเส้นตรงระหว่าง $\ln(\eta)$ และ $1/n'$ ยังคงอยู่ ค่าของ η_0 แสดงถึงการแพร่ที่ภาวะเริ่มดันซึ่งต่างจาก η ซึ่งแสดงถึงประสิทธิภาพของอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงช่วงเวลา ค่า η_0 นี้จะคงที่สำหรับอนุภาคแต่ละชนิดแต่ η จะลดลงเรื่อยๆ เมื่อจากการเกิดชัลเฟอร์ในอนุภาค ส่วนที่สามการในรูปที่ 1 ของ β อาจเขียนได้ดังนี้

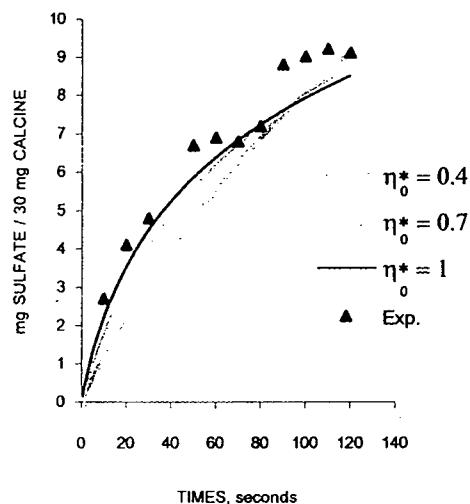
$$\beta = \frac{\ln r_{2 \times 10^{-3}} - \ln \left(\frac{r_0}{\eta_0} \right)_{0.0}}{2 \times 10^{-3}} \quad [16]$$

r_0 เป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะเริ่มดัน ตัวแปรนี้สะท้อนให้เห็นถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม [A] โดยปราศจากผลของการแพร่และการอุดตันภายในอนุภาค ซึ่งได้ให้ไว้ในตารางที่ 4 ในรูปประกอบที่ 3 และกราฟแสดงค่า β ดังรูปที่ 3



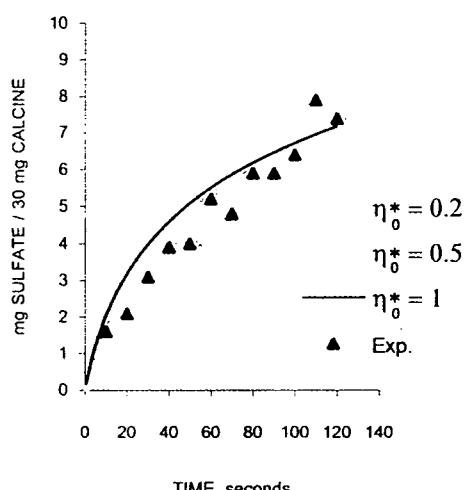
รูปที่ 3 ผลของ η_0 ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ Sulfation loading ค่าง ๆ

รูปที่ 4 แสดงผลของการแพร่ในช่วงการดูดซับก้าชชัลเฟอร์โดยออกไซด์ด้วยการเปลี่ยนค่า η_0^* จาก 1 (ตอนภาวะเริ่มต้น) ลดลงถึง 0.1 สำหรับแคลเซียมออกไซด์ต่างๆ กัน ข้อมูลที่ได้จากการทดลองถูก拿来เปรียบเทียบกับผลการคำนวณ จากสมการที่ 10 ด้วยพัฒนาการกระดุนจากการที่ 1 และ β จากตารางที่ 4



รูปที่ 4 ผลของความด้านงานการแพร่ที่ภาวะไม่มีชัลเฟอร์ของอนุภาคชนิด 1351, $dp = 0.0096 \text{ cm}$. เปรียบเทียบกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

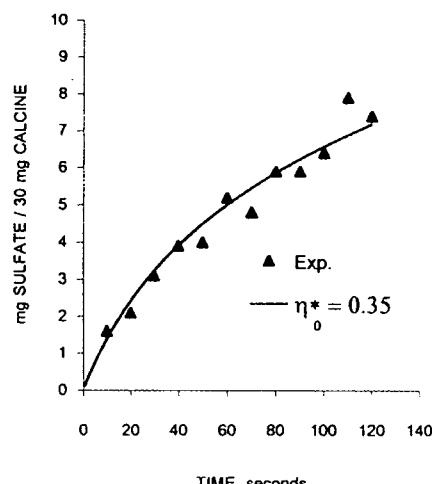
จากสมการที่ 16 ฟังสังเกตว่าค่าของ β ถูกแสดงในตารางที่ 4 นั้นหาได้จากสมการที่ 12 ภายใต้สมมติฐานที่ว่าในภาวะเริ่มต้นปฏิกิริยา r_0 ไม่เปลี่ยนแปลงในอนุภาคชนิดเดียวกันที่มีขนาดต่างกันดังนั้น ค่าเหล่านี้จะถูกแสดงเฉพาะความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(r)$ และ ปริมาณชัลเฟอร์ g/hr ในกรณีที่ไม่มีผลจากการแพร่ ($\eta_0^* = 1$) ในภาวะเริ่มต้น



รูปที่ 5 ผลของความด้านงานการแพร่ที่ภาวะไม่มีชัลเฟอร์ของอนุภาคชนิด 1351, $dp = 0.025 \text{ cm}$ เปรียบเทียบกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

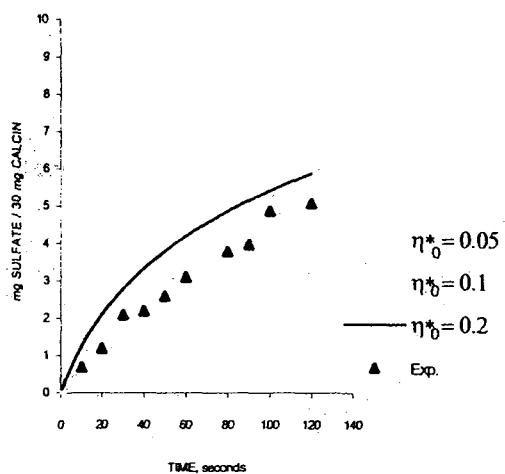
โดยทั่วไปจะสังเกตเห็นว่าผลที่ได้จะต่ำกว่าข้อมูลที่ได้จากการทดลอง การเปลี่ยนความด้านงานในการแพร่มีผลต่อการดูดซับ การลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะแรก ๆ ของการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีชัลเฟอร์ 2×10^{-3} กรัมต่อ 1 กรัมของน้ำหนักอนุภาค อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเท่ากับค่าที่แสดงไว้ในตารางที่ 2 ในขณะที่พจน์ที่เป็นผลของการลิติมของอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงแบบเชิงเส้นต่อการเพิ่มขึ้นของชัลเฟอร์จึงทำให้อัตราการลดลงนี้สำหรับกรณี $\eta_0^* < 1$ จะน้อยกว่าในกรณีที่ $\eta_0^* = 1$ เป็นผลให้เกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าเมื่อมีชัลเฟอร์มากกว่า 2×10^{-3} กรัมต่อ 1 กรัมของน้ำหนักอนุภาค การเพิ่มขึ้นของชัลเฟอร์ในการกรณี $\eta_0^* < 1$ จะมากกว่าในกรณี $\eta_0^* = 1$ หลังระยะเวลาหนึ่ง

ในรูปที่ 5 แสดงถึงสิ่งที่เกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันในการเปลี่ยน η_0^* อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะน้อยเมื่อมีอนุภาคมีขนาดเล็ก ($dp = 0.0096 \text{ เช่นติเมตร}$) เนื่องจากขนาดของ β มีค่าน้อย ที่เวลา 0 วินาที และ $\eta_0^* = 1$ นั้น หัว 2 กรณีเมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากันหากแต่สำหรับเวลาที่มากกว่า 0 วินาที อัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับอนุภาคขนาด 0.25 เช่นติเมตร จะน้อยกว่าอนุภาคขนาด 0.0096 เช่นติเมตร และความแตกต่างจะเห็นได้ชัดขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของชัลเฟอร์ดังนั้นเมื่อใช้ค่า $\eta_0^* = 0.35$ จะเป็นค่าที่ดีที่สุด ดังรูปที่ 6

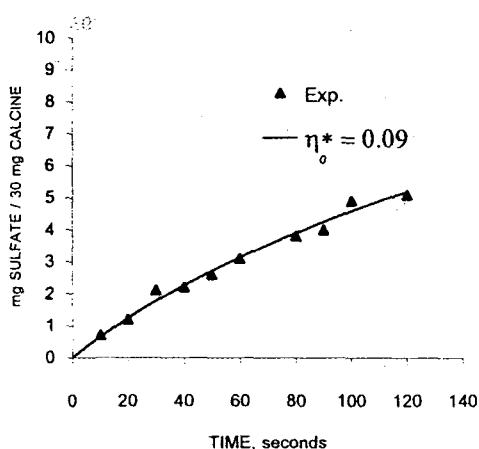


รูปที่ 6 เปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เมื่อใช้ $\eta_0^* = 0.35$ กับผลที่ได้จากการทดลองของอนุภาคชนิด 1351, $dp = 0.025 \text{ cm}$

ในขณะที่การดูดซับด้วยอนุภาคขนาด 0.13 เช่นติเมตร ค่า η_0^* ที่ 0.09 เป็นค่าที่ดีที่สุด ที่ η_0^* มีค่าเป็น 0.05 จะเพิ่มความเป็นเส้นตรงเทียบกับเวลาที่ผ่านไป ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอัตราพอลของ $\frac{\eta}{w}$ มีน้อยมากที่สภาวะดังกล่าว



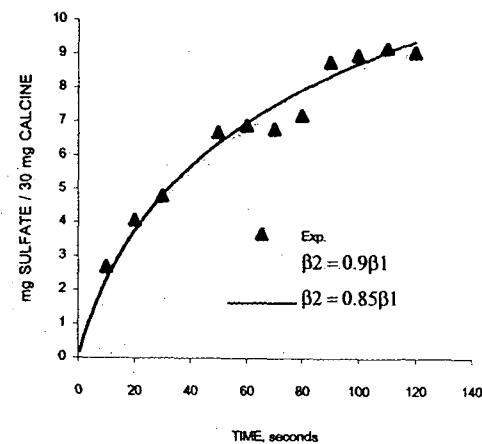
รูปที่ 7 ผลของความด้านการแพร่ที่ภาวะไม่มีชัลเฟอร์ของอนุภาคชนิด 1351, $d_p = 0.13 \text{ cm}$. เปรียบเทียบกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง



รูปที่ 8 เปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เมื่อใช้ $\eta_0^* = 0.09$ กับผลที่ได้จากการทดลองของอนุภาคชนิด 1351, $d_p = 0.13 \text{ cm}$ เมื่อใช้ β ต่าง ๆ กัน

สำหรับรูปที่ 7 แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของ η_0^* เช่นเดียวกับรูปที่ 5 แต่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.13 cm . และรูปที่ 8 เป็นค่าที่เหมาะสมของ η_0^* สำหรับอนุภาคชนิด 1351 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.13 cm . ผลของ β ต่อการดูดซับชัลเฟอร์โดยออกไซด์แสดงได้ดังรูปที่ 9 ที่ค่าคงที่ของ $\eta_0^* = 1$ การลดลงของขนาดของ β จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ค่า β ที่มากนี้จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง สำหรับอนุภาคแต่ละชนิด แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการดูดซับก้าชชัลเฟอร์โดยออกไซด์ ที่มีความล้มเหลวระหว่างการเพิ่มขึ้นของชัลเฟอร์โดยออกไซด์ตลอดช่วงเวลาและ η_0^* รวมถึง β จะหาได้จากข้างต้น อายุรักษ์ตามปฏิกิริยาเคมีและโครงสร้างของอนุภาค

เป็นสิ่งที่แตกต่างกันดังนั้น η_0^* และ β ควรถูกกำหนดขึ้นสำหรับอนุภาคแต่ละชนิด



รูปที่ 9 ผลของ β ต่อการดูดซับก้าชชัลเฟอร์โดยออกไซด์เมื่อเทียบกับผลที่ได้จากการทดลอง ของอนุภาคชนิด 1351, $d_p = 0.0096 \text{ cm}$

3. บทสรุป

งานวิจัยที่นำมารายงานในบทความนี้เป็นส่วนหนึ่งของการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ซึ่งยังต้องทำการพัฒนาอีกต่อไปเพื่อให้สามารถครอบคลุมช่วงของการทำปฏิกิริยาให้กว้างขึ้นอุตสาหกรรม ในทั้งนี้จะพยายามให้ดีกว่า แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้ถูกพัฒนาขึ้นให้ผลการจำลองเป็นที่น่าพอใจสำหรับขนาดและชนิดของหินปูนที่มีผลการทดลองจากรายงานในอดีต โดยตัวแปรที่ทำการปรับแต่ง 2 ตัวคือ η_0^* และ β ซึ่งไม่ยุ่งยากในการนำไปรวมกับแบบจำลองหลักทั้งด้านการ Hera ใหม่

4. รายการสัญลักษณ์

- A = frequency factor, $\text{sec}^{-1} (\text{g.moles/cc.})^{-m-1}$
- A_0 = frequency factor ในสภาวะไม่มีการทำปฏิกิริยา, $\text{sec}^{-1} (\text{g.moles/cc.})^{-m-1}$
- C = ความเข้มข้นของก้าชชัลเฟอร์โดยออกไซด์, g.moles/cc.
- C_{ref} = ความเข้มข้นของก้าชชัลเฟอร์โดยออกไซด์ $2.9 \times 10^{-8} \text{ g.moles/cc.}$
- D_p = เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค, cm.
- E = พลังงานการกระตุ้น, cal./g.mole
- k_v = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหน่วยปริมาตรของของแข็ง, $\text{sec}^{-1} (\text{g.moles/cc.})^{-m-1}$
- m = ลำดับความเข้มข้นของก้าชชัลเฟอร์โดยออกไซด์
- n' = ชัลเฟอร์ใน SO_3 g.mole
- r = อัตราการเกิด SO_3 , $\text{g.moles}/(\text{g.sec})$
- r₀ = อัตราการเกิด SO_3 ที่สภาวะไม่มีชัลเฟอร์, $\text{g.moles}/(\text{g.sec})$
- V = ปริมาตร, cc.

w = น้ำหนัก, g.
 T = อุณหภูมิ, K
 T_{ref} = อุณหภูมิอ้างอิงที่ 1143K (870°C)
 t = เวลา, sec
 β = สัมประสิทธิ์ที่ได้จากการฟิตและแสดงในตารางที่ 4
 η = อัตราส่วนของอัตราการเกิดปฏิกิริยา
 ρ = ความหนาแน่น, g/cc.

5. เอกสารอ้างอิง

- A. Levy and E. L. Merryman. (1965). The Microstructure of Hydrogen Sulphide Flames. Combust. Flame. Vol. 9 p.229-240.**
- Bardakci, T. (1985). Diffusional Study of the Reaction of Sulfur Dioxide with Reactive Porous Matrices. Thermochimica Acta. Vol. 76. p. 287.**
- Bhatia, S.K., and D.D. perlmutter. (1981a). The Effect of Pore Structure on Fluid – Solid Reactions. I : Application to the SO₂ – lime Reaction. AIChE J. Vol. 27. p. 226.**
- Bhatia, S.K., and D.D. perlmutter. (1981b): A Random – Pore Model for Fluid – Solid Reactions. II : Diffusion and Transport Effects. AIChE J. Vol. 27. p. 274.**
- Borgwardt, R.H. (1970). Kinetics of the Reaction of SO₂ with Calcined Limestone. AIChE J. Vol. 4. p. 59.**
- Borgwardt, R.H., and Bruce, K.R. (1986). Effect of Specific Surface Area on the Reactivity of CaO with SO₂. AIChE J. Vol.32. p. 239.**
- Christman, P.G., and T. F. Edgar. (1983). Distributed Pore – Size Model for Sulfation of Limestone. AIChE J. Vol. 29. p. 388.**
- De Soete F.F. (1988). Fundamentals of NO Formation and Destruction (Gas phase). Course on combustion of solid fuels. IFRF, Noordwijkerhout, The Netherlands.**
- Georgakis, C., c.W. Chang, and J. Szekely. (1979). A Changing GrainSize Model for Gas – Solid Reactions. Chem. Eng. Sci. Vol. 34. p. 1072.**
- Hartman, M., and R. W. Coughlin. (1974). Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the Influence of Pore Structure. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. Vol. 13. p. 248.**
- Hartman, M., and R. W. Coughlin. (1976). Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the Grain Model. AIChE J. Vol. 22. p. 490.**
- Hartman, M., and R. W. Coughlin. (1978). Influence of Porosity of Calcium Carbonates on Their Reactivity with Sulfur Dioxide. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. Vol. 17. p. 411.**
- Lee, D.C., and C. Georgakis. (1981). A Single – Particle Size Model for Sulfur Retention in Fluidized Bed Coal Combustors. AIChE J. Vol.27. p. 472.**
- Lockwood F.C. and Jones W.P. (1993). The Mathematical Modelling of Combustion Chambers Furnaces and Fires: Prediction of NO emissions from a staged burner. Outline of Lecture notes. Vol.3. October 1993. Post Experience Course Lectures. Dept. of Mech. Eng., ICSTM, London.**
- Lockwood F.C., Rizvi S.M.A., Lee F.K. and Whalet K. (1994). Coal Combustion Model Validation Using Cylindrical Furnace Data. Twentieth Symposium (Int.) on Combustion. The Combustion Institute. p.513.**
- Magnussen B.F. and Hjertager B.H. (1976). On Mathematical Modelling of Turbulent Combustion with Special Emphasis on Soot Formation and Combustion. Sixteenth Symposium (Int.) on Combustion. The Combustion Institute. p.719**
- Marsh, D.W., and D. L. Ulrichson. (1982). Rate and Diffusional Study of the Reaction of Calcium Oxide with Sulfur Dioxide. AIChE Ann. Meet., Los Angeles.**
- Newton, G. H., Chen, S. L., and Kramlich, J.C. (1989). Role of Porosity Loss in Limiting SO₂ Capture by Calcium Based Sorbents. AIChE J. Vol. 35. p.988.**
- Ramachandran, P.A., and J. M. Smith. (1977). A Single – Pore Model for Gas – Solid Monocatalytic Reactions. AIChE J. Vol. 23. p. 353.**
- Romo – Millares C.A. (1992). Mathematical Modelling of Fuel NO Emissions from PF Burners. Ph.D. Thesis. University of London.**
- Salooja A.P. (1979). Mathematical Modelling of and experimental Studies in Axi – Symmetrical Combustors. Ph.D. Thesis. University of London.**
- Shen B. (1994). The Application of Second – Moment Turbulence Closures to 2D Pulverised –Coal Flames. Ph.D. Thesis. University of London.**
- Simons, G. A. (1982). The Pore Tree Structure of Pore Char. 19th Int. Symp. Combustion, Combustion Institute.**
- Simons, G.a., and Garman, A.R. (1986). Small Pore Closure and the Deactivation of the Limestone Sulfation Reaction. AIChE J. Vol. 32. p. 1491.**
- Sloan D.F., Smith P.F., and Smoot L.D. (1986). Modelling of Swirl in Turbulent Flow System. Progress in Energy Combustion Science. Vol.12. p.163.**
- Sotirchos, S. V., and H. C. Yu. (1985). Mathematical Modelling of Gas – Solid Reactions with Solid Product. Chem. Eng. Sci. Vol. 40. p. 2039.**
- Tetsuo KAWAMURA, (1999). Flue Gas Desulfurization Technology. Clean Coal Technology Seminar in Thailand. p. 26.**

W.H. Holstead and E. Raask. (1969). The Behavior of Sulphur and Chlorine Compounds in Pulverized Coal – Fired Boilers. J. Inst. Fuel. Vol. 42 p. 344.

Zarkanitis, S., and Sotichos, S. V. (1989). Pore Structure and Particle Size Effects on Limestone Capacity for SO₂ Removal. AIChE J. Vol. 35. p. 821.