รหัสโครงการ SUT7-706-41-24-18

รายงานการวิจัย

กระบวนการซินเทอริงของเถ้าถ่านหินภายใต้สภาวะการเผาไหม้แบบฟลูอิดไดซ์เบด

(Sintering of Coal Ashes Under Fluidized Bed Combustion Condition)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มาลี ตั้งสถิตย์กุลชัย

สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2541-2542

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

สิงหาคม 2543

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาถึงพฤติกรรมการเกิดซินเทอริง (sintering) ของเถ้าถ่านหินแหล่งต่าง ๆ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิการทำงานของระบบเตาเผาฟลูอิดไดซ์เบด ทั้งนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อให้ทราบถึงแนวโน้มและผลของถ่านหินในการก่อให้เกิดปัญหาการเกาะตัวของอนุภาคในฟลูอิดไดซ์เบดที่เรียก bed agglomeration ซึ่งเป็นภาวะที่ส่งผลเสียต่อการทำงานของเตาเผาฟลูอิดไดซ์เบด วิธีการศึกษาจะติดตามอัตราการเกิดซินเทอริงของเถ้าอย่างเดียวและเถ้าที่ผสมอนุภาคอื่นในเบด ได้แก่ ทราย, $CaCO_3$, CaO, และ $CaSO_4$ รวมถึงผลการเติมสาร additives ได้แก่ gibbsite และ andalusite ซึ่งเชื่อว่าจะช่วยลดปัญหาการเกิด agglomeration ในการศึกษาพฤติกรรมซินเทอริงได้ทำภายใต้สภาวะอากาศซึ่งองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น O_2 และ N_2 เนื่องจากบรรยากาศจริงในเตาเผาแบบฟลูอิดไดซ์เบดจะมี CO_2 จากการเผาไหม้เกิดขึ้นด้วย ดังนั้นเพื่อสามารถทดสอบถึงอิทธิพลของบรรยากาศแวดล้อมต่อพฤติกรรมการเกิดซินเทอริง จึงได้ทำการทดลองเพิ่มเติมภายใต้สภาวะ CO_2 (50%) + N_2 (50%) ,CO_2 (100%) และ N_2 (100%)

เถ้าถ่านหินที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเถ้า ASTM ของถ่านหินจากเหมือง 4 แหล่งได้แก่ แม่เมาะ บ้านปู เชียงม่วน และลานนา ชาตุและสารประกอบที่มีอยู่ในเถ้า ASTM ทั้ง 4 แหล่ง ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) และเครื่องมือ X-ray Diffractometer (XRD) ในการทดลองได้นำเถ้าที่อัดเม็ดไปเผาในเตาเผาแบบท่อในช่วงอุณหภูมิ 800-1050 ^{o}C แล้วติดตามพฤติกรรมการเกิดซินเทอริงโดยการวัดค่าความแข็งของเม็ดเถ้าที่เรียกค่าความทนแรงอัด (compressive strength) ของเม็ดเถ้าที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ จากนั้นได้ตรวจสอบลักษณะทางกายภาพและสารประกอบในเม็ดเถ้าหลังการเกิดซินเทอริงด้วยเครื่องมือ Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray detector (SEM-EDX) และเครื่องมือ XRD

ผลจากการวิเคราะห์เถ้า ASTM ด้วยเครื่องมือ XRD พบว่าเถ้าแม่เมาะและเถ้าลานนามี anhydrite ($CaSO_4$) เป็นสารประกอบหลัก โดยมีสารประกอบรองได้แก่ quartz (SiO_2) และสารอื่นๆ ส่วนเถ้าบ้านปู และเถ้าเชียงม่วนมี quartz เป็นสารประกอบหลักโดยมีสารประกอบรองได้แก่ anhydrite และสารอื่นๆ ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ XRF ให้ผลเป็นไปในทางเดียวกัน

ผลจากการศึกษาพฤติกรรมซินเทอริงของเถ้าถ่านหินพบว่าเถ้าแม่เมาะ เถ้าบ้านปู และเถ้าเชียงม่วนมีค่าความแข็งเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิและมีค่าความแข็งที่แตกต่างกัน โดยมีความสัมพันธ์กับปริมาณ clays และ anhydrite ($CaSO_4$) ซึ่งทำให้เกิดสารที่มีจุดหลอมเหลวต่ำได้มากน้อยต่างกันในเถ้าถ่านหินแต่ละชนิด โดยเถ้าแม่เมาะมี clays และ anhydrite ในปริมาณสูงจึงให้ค่าความแข็งสูงสุดหรือมีอัตราการเกิดซินเทอริงสูงสุดในช่วงอุณภูมิ <1000^{o}C ส่วนเถ้าบ้านปูที่มีปริมาณ clays สูงสุด และ anhydrite ต่ำสุดให้ค่าความแข็งสูงสุดในช่วงอุณหภูมิ >1000^{o}C สำหรับเถ้าลานนาซึ่งมีปริมาณ anhydrite สูงสุด และปริมาณ clays ต่ำสุดให้ค่าความแข็งต่ำสุดและมีค่าความแข็งค่อนข้างคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

นอกจากนี้ในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 1000^{o}C นั้นเถ้าบางชนิดมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นร่วมด้วยซึ่งมีผลทำให้ค่าความแข็งของเถ้ามากขึ้นหรือน้อยลงได้ โดยเถ้าแม่เมาะและเถ้าเชียงม่วนมีปฏิกิริยาเคมีระหว่าง anhydrite กับ

clays หรือ quartz ทำให้เกิดเป็นสารผลึกที่มีจุดหลอมเหลวสูงขึ้น ได้แก่ anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) และ albite ($NaAlSi_3O_8$) เป็นผลให้อัตราการเกิดซินเทอริงช้าลงค่าความแข็งจึงลดลงด้วย ส่วนเถ้าบ้านปูไม่มีพฤติกรรมดังกล่าวเกิดขึ้นแต่มีสารแก้วที่มีจุดหลอมเหลวต่ำในปริมาณที่มากขึ้นค่าความแข็งจึงมากขึ้นตามอุณหภูมิ สำหรับเถ้าลานนาในช่วงที่อุณหภูมิสูงนี้ไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นและมีค่าความแข็งต่ำเหมือนที่สภาวะอุณหภูมิต่ำ (<1000°C)

จากพฤติกรรมซินเทอริงของเถ้าถ่านหินทั้ง 4 ชนิดดังกล่าวนี้ ชี้ให้เห็นได้ว่าถ้าอุณหภูมิทำงานของเตาเผา <1000°C เถ้าแม่เมาะมีแนวโน้มที่จะก่อปัญหา bed agglomeration ได้มากกว่าเถ้าชนิดอื่น แต่ถ้าอุณหภูมิของเตาเผา >1000°C เถ้าบ้านปูมีแนวโน้มในการเกิดปัญหามากกว่าเถ้าชนิดอื่น ส่วนเถ้าลานนาไม่มีแนวโน้มที่จะก่อปัญหา bed agglomeration

ผลของอนุภาคอื่นในเบด (ทราย , CaO, $CaCO_3$ และ $CaSO_4$) และ additives (andalusite และ gibbsite) นั้น พบว่าอนุภาคเหล่านี้ประพฤติตัวทั้งหมดเป็น inert diluent เนื่องจากสามารถกีดกันไม่ให้ปฏิกิริยาระหว่าง anhydrite และclays เกิดขึ้นได้มากตามปกติทำให้เกิดมีสารจุดหลอมเหลวต่ำในปริมาณที่น้อยลง โดยสามารถลดค่าความแข็งของเม็ดเถ้าลงได้ในปริมาณใกล้เคียงกัน (ประมาณ 50%) เพื่อให้สามารถแยกแยะถึงบทบาทของอนุภาคอื่นในเบดและ additives ที่มีต่อกระบวนการเกิด bed agglomeration ให้ชัดเจนยิ่งขึ้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการวิจัยโดยการใช้ modifies ashes ซึ่งเป็นเถ้าที่เติม 15 wt% amorphous silica ทั้งนี้เพื่อเพิ่มปริมาณสารแก้วที่มีจุดหลอมเหลวต่ำเพื่อให้เถ้ามีค่าความแข็งสูงขึ้นกว่าเดิม ผลการทดลองพบว่าเมื่อเติมอนุภาคอื่นในเบดและ additives ลงใน modified ashes นี้พบว่าสารเติมดังกล่าวเหล่านี้ทำให้ค่าความแข็งลดลงด้วยกลไกที่แตกต่างชัดเจนถึง 3 แบบ ได้แก่ pure inert effect, inert / reaction effect และ inert / adsorption effect โดยมี gibbsite เป็นสารที่ลดค่าความแข็งได้มากที่สุด

ในส่วนของบรรยากาศที่ต่างกันระหว่างอากาศ, $CO_2 + N_2$, 100% CO_2 และ 100% N_2 นั้น ไม่พบความแตกต่างของพฤติกรรมซินเทอริงของเถ้าถ่านหินอย่างเป็นนัยสำคัญซึ่งอาจเป็นผลจากการที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก บรรยากาศที่ต่างกันจึงไม่ทำให้มีอิทธิพลมากพอต่อการเปลี่ยนแปลงทางส่วนประกอบทางเคมีของเถ้าถ่านหินทำให้พฤติกรรมซินเทอริงมีแนวโน้มที่ไม่แตกต่างกัน

Abstract

The sintering behaviour of coal ashes was studied to obtain preliminary trend and prediction as to the level of bed agglomeration in fluidized bed combustion. The roles and mechanisms of bed materials (sand, $CaCO_3$,CaO และ $CaSO_4$) as well as additives (gibbsite and andalusite) to be used for possible bed agglomeration controlling were investigated. The chosen sintering atmospheric environment was air (O_2 ,N_2). However, the atmosphere of fluidized bed combustion contains more of other gases such as CO_2, therefore the effect of gas atmospheres ($CO_2 + N_2$, CO_2 ,and N_2) were also examined.

The four sample coals used are low-rank coals from Maemoh seam, Banpu seam, Chiengmuan seam and Lanna seam. Elemental and mineralogical analyses of the test ashes were determined by X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) and X-ray Diffractometer (XRD). The compressive strength was used to follow the extent of ash sintering under the temperature range 800-1050°C. Physical and chemical changes of the sintered products were ascertained from Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray detector (SEM-EDX) and XRD.

Results from mineralogical analyses indicated that Maemoh ash and Lanna ash contain anhydrite ($CaSO_4$) as major phase with quartz (SiO_2) being the minor phase. Chiengmuan ash and Banpu ash show different results , with quartz being the major phase and anhydrite the minor phase. XRF results are in agreement with the phase compositions analyzed by XRD.

Results from sintering test showed a clear difference in the strength-temperature relationship of the test ashes. This difference was attributed to the role and relative amounts of clays and anhydrite components that could form the low-melting temperature eutectics. That is Maemoh ash contains high percentage of both clays and anhydrite giving rise to highest strength at temperature <1000°C. Banpu ash contains highest amounts of clays but lowest anhydrite giving rise to highest strength at temperature >1000°C. Lanna ash contains lowest clays but highest anhydrite, showing lowest strength and was not influenced by changes in sintering temperature.

At the temperatures higher than 1000°C chemical reaction between the ash components occurred, resulting in higher strength or lower strength of ash pellets as compared to that observed at lower temperatures. For Maemoh ash and Chiengmuan ash, some of the low melting eutectics was removed to form the new high melting crystalline solid phase which retarded the sintering rate, and hence a reduction in strength. The new crystalline phases were anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) and albite ($NaAlSi_3O_8$). For Bangpu ash, chemical reaction resulted in the formation of more liquid glassy phase, thus giving the continued increasing pellet strength. For Lanna ash the very low pellet strength and the chemically unchanged phases indicated that the ash composition was very stable.

From these results, if the bed temperature is at the normal operating temperature of a fluidized bed combustor, Maemoh ash should pose the highest tendency for bed agglomeration. However, at higher temperatures (>900°C), Banpu ash should give the greatest tendency for bed agglomeration. Lanna ash poses no tendency for such problem.

Incorporation each of bed materials and additives into the ashes caused a general strength reduction (50%) due to the inert dilution effect that prevented the association of anhydrite and clays to form the low melting eutectics. To comprehend the mechanism of bed agglomeration more clearly, modified ashes which produced extra amount of glassy materials, by addition of 15wt% amorphous silica, were prepared and tested. The bed materials and additives, when sintered with these modified ashes, gave reduction of strength by varying extents based on three distinct mechanisms namely, a pure inert effect, an inert/reaction effect and an inert/adsorption effect, with gibbsite being the most effective.

Variation of gaseous atmospheres in the temperature range of 800-1050°C had little effect on the sintered strength of ash pellets. It is possible that the temperature range studied is not high enough to induce a significant change on the ash compositions caused by possible gas-ash component reactions, hence the sintering behaviour is relatively unaffected.