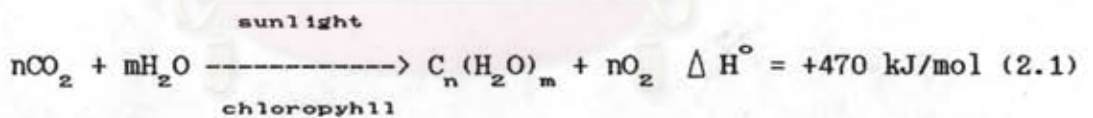




วารสารปริทัศน์

2.1 กลีบ

กลีบเป็นของเหลือทิ้งทางเกษตรกรรมที่จัดเป็นชีวมวลประเภทหนึ่งที่ได้จากพืช โดยชีวมวลสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ภายในหนึ่งร้อยปี (Probst, 1982) ชีวมวลเป็นแหล่งให้พลังงานประเภทหนึ่งอันเป็นพลังงานทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับอะตอมของคาร์บอน และไฮโดรเจนที่ประกอบกันเป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ถูกออกซิไดซ์ได้สะสมอยู่ในแหล่งกำเนิดของคาร์บอน และไฮโดรเจนมาจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ การสังเคราะห์แสงของพืชจะเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำไปเป็นสารอินทรีย์ต่างๆ ที่สามารถเผาไหม้ได้ องค์ประกอบที่จำเป็นสำหรับกระบวนการนี้คือ คลอโรฟิลล์ และแสงอาทิตย์ โดยคลอโรฟิลล์ที่มีอยู่ในพืชสีเขียวจะดูดซับพลังงานแสงอาทิตย์เพื่อทำให้เกิดการสังเคราะห์แสงขึ้น ปฏิกิริยาทางเคมีต่างๆ ที่เกี่ยวข้องแสดงได้ดังสมการที่ 2.1



$\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ แสดงถึงสารประกอบอินทรีย์จำพวกคาร์โบไฮเดรต และสารอื่นๆที่สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยา คาร์โบไฮเดรตประมาณหนึ่งในห้าจากการสังเคราะห์แสงจะถูกออกซิไดซ์ต่อด้วยกระบวนการผันกลับได้ของการหายใจในพืชเพื่อให้พลังงานสำหรับการเจริญเติบโต ส่วนที่เหลือจะสะสมไว้ ดังนั้นของเหลือทิ้งทางเกษตรกรรมจะมีอัตราส่วนไฮโดรเจนสูงกว่าคาร์บอน ส่วนกำมะถัน และ ไนโตรเจนมีอยู่ในปริมาณต่ำ

2.1.1 สันฐานวิทยา

ผิวนอกของกลีบมีลักษณะเป็นเซลล์ที่เป็นรูปเหลี่ยมซึ่งมีความเข้มข้นของซิลิกา อยู่สูง และถูกปิดทับด้วยคิวติเคิล (cuticle) หนาและมีขนสั้นๆอยู่บนผิว ภายในจะประกอบด้วยเส้นใยและเซลล์ที่ประกอบด้วยเส้นใยต่างๆ และชั้นกลางมีปริมาณซิลิกาอยู่ต่ำกว่าชั้นนอก โดยทั่วไปแล้วอาจสรุปโครงสร้างเนื้อเยื่อของกลีบได้ดังนี้

- ผนังเซลล์ด้านนอกประกอบด้วยเซลล์ลักษณะเป็นปุ่มที่มีปริมาณซิลิกาอยู่สูง
- สเคอร์เลนโคมา(sclerenchyma) ประกอบด้วยเส้นใยต่างอันประกอบด้วยลิกนิน และซิลิกา
- พาเรนโคมา(parenchyma) เป็นเซลล์ลักษณะคล้ายฟองน้ำมีรูพรุน และมีรูปร่างแตกต่างกันไป
- ผนังชั้นในประกอบด้วยเส้นใยที่มีจุดศูนย์กลางร่วมกัน

2.1.2 ลักษณะทางกายภาพ

กลีบส่วนใหญ่จะมีสีน้ำตาลอ่อนลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกหัวท้ายบิดเป็นรูปทรงรีที่มีแกนตามยาวเป็นแนวสมมาตร กลีบมีความยาวอยู่ในช่วงระหว่าง 6-10 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-2.5 มิลลิเมตร ความหนาของผนังเซลล์ประมาณ 0.1 มิลลิเมตร และมีความหนาแน่น(bulk density) โดยประมาณ 0.148 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จากการที่กลีบมีปริมาณซิลิกาอยู่บริเวณเปลือกชั้นนอกสูง เป็นผลให้กลีบมีความแข็งโดยประมาณ 5.5-6.5 ตามโมห์สเกล อันจะทำให้กลีบมีคุณสมบัติในการขัดสีที่ดี

2.1.3 องค์ประกอบ

กลีบจะมีองค์ประกอบแตกต่างกันไปตามแหล่งเพาะปลูก ส่วนมากจะมีส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ ซิลิกา และสิ่งปนเปื้อน(impurities) โดยองค์ประกอบหลักๆ ที่มีอยู่ แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 เมื่อวิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์จะแบ่งออกเป็นคาร์บอน 51.2 เปอร์เซ็นต์ ไฮโดรเจน 6.9 เปอร์เซ็นต์ และออกซิเจน 41.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนสารอินทรีย์จะประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งโครงสร้างส่วนใหญ่จะประกอบด้วยน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาล พวกน้ำตาลที่เป็นองค์ประกอบหลัก และพอลิเมอร์ที่สำคัญต่างๆ แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

2.1.3.1 เซลลูโลส

เซลลูโลสเป็นเส้นใยของ โพลีแซคคาไรด์(polysaccharide)ที่เป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ของพืช และเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมากที่สุด เซลลูโลสจะเป็นองค์ประกอบหลักในไม้ hemp และฟาง จากการวิจัยที่ผ่านมาในหลายทศวรรษพบว่าเซลลูโลสเป็นโพลีแซคคาไรด์สายตรงที่ประกอบด้วยหน่วยแวนไฮโดรเซลลูโลสมาเชื่อมต่อกันด้วย 1-4 กลูโคสิดิค โครงสร้างของเซลลูโลสส่วนใหญ่จะเป็นรูปผลึกที่มีระเบียบ ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน(functional group)ต่างๆ ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางเคมี และทางกายภาพ ซึ่งโครงสร้างแสดงไว้ในรูปที่ 2.1

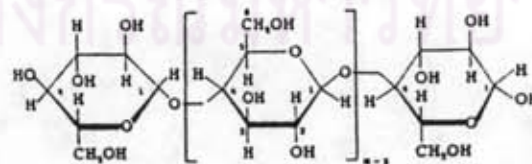
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ในแกลบ

องค์ประกอบ	น้ำหนัก(%)
เถ้า	13 - 29
เซลลูโลส	34 - 44
ลิกนิน	19 - 47
น้ำตาล*	17 - 26

* D-xylose, L-arabinose, Methylglucuronic acid, D-galactose
ที่มา : Hunt, Dismukes และ Amick (1984)

2.1.3.2 เฮมิเซลลูโลส

เฮมิเซลลูโลสเป็น โพลีแซคคาไรด์ที่เกิดขึ้นร่วมกับพวกเซลลูโลส แต่จะอยู่ในรูปอสัณฐานที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมทางเคมีต่างกับพวกเซลลูโลส และมีมวลต่ำกว่ามากดังแสดงในตารางที่ 2.1 เซลลูโลสส่วนใหญ่จะเกิดจากน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวพวกดี-กลูโคส ส่วนเฮมิเซลลูโลสมักจะประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวต่างชนิดหลายๆ ตัวมาต่อกันเป็นกลุ่มดังรูปที่ 2.2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าโครงสร้างส่วนใหญ่จะคล้ายกับพวกเซลลูโลส ยกเว้นพวกพอลิเมอร์ของเฮมิเซลลูโลสที่ประกอบด้วยหน่วยย่อย 50-200 หน่วย และต่อกันแบบกิ่งก้านสาขามากกว่าแบบเส้นตรง



ที่มา : Antal (1982)

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเซลลูโลส

ตารางที่ 2.2 ส่วนประกอบพวกแซคคาไรด์ และลิกนิน

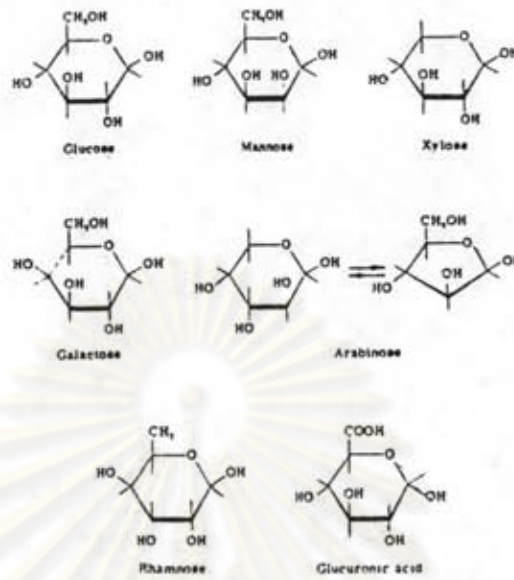
Component	Chemical Formula	Molar mass
Monosaccharides		
Xylose*	$C_5H_{10}O_5$	150
D-glucose ⁺ (corn/grape sugar)	$C_6H_{12}O_6$	180
Mannose*	$C_6H_{12}O_6$	180
Disaccharides		
Sucrose (cane/beer sugar)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342
Maltose (malt sugar)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342
	Monomer building block	Molar mass
Polysaccharide		
Cellulose $(-C_6H_{10}O_5-)$	D-glucose	> 100000
Starch $(-C_6H_{10}O_5-)$	D-glucose	35000-39000
Hemicellulose	Various sugar*	10000-35000
Lignin	Hydroxyphenyl-propane [#] $(C_3H_7C_6H_4OH)$	5000-10000

* Xylose and mannose are the principle sugar constituent of hemicellulose

+ Also called dextrose

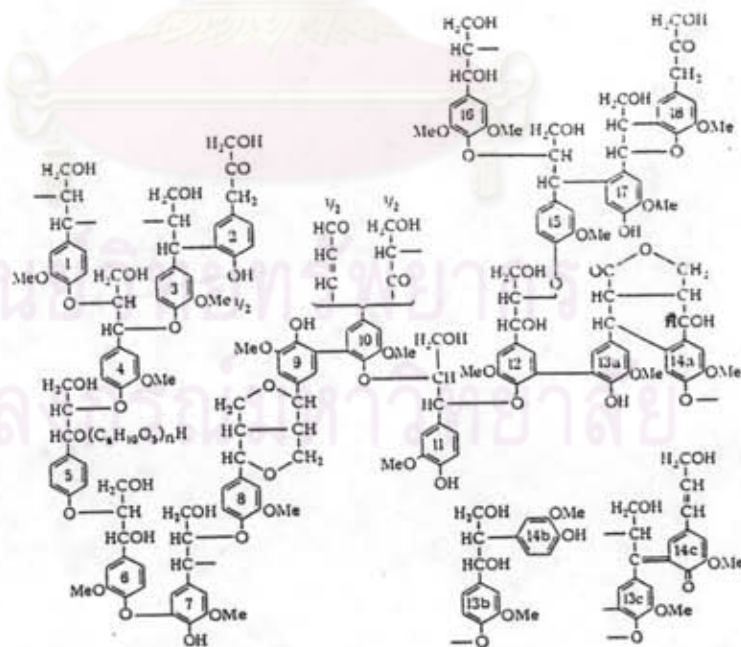
A compound related to phenol, C_6H_5OH

ที่มา : Antal (1982)



ที่มา : Antal (1982)

รูปที่ 2.2 โครงสร้างของน้ำตาลต่างๆที่ประกอบเป็นเฮมิเซลลูโลส



ที่มา : Antal (1982)

รูปที่ 2.3 โครงสร้างของพวกลิกัน

2.1.3.3 ลิกนิน

ลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งของ ในพืชที่ประกอบด้วย โครงสร้างอะโรมาติกของหน่วยฟีนิล โพรเพนที่เชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอนสายตรง (aliphatic chain) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.3 ซึ่งจะเห็นได้ว่าลิกนินมีคุณลักษณะที่เหมาะสมที่จะเป็นผนังเซลล์ของพืชที่จะช่วยทำตัวเสมือนกาวยึด และเพิ่มความแข็งแรงของเซลล์พืช นอกจากนี้ลิกนินยังอยู่ในรูปอสัณฐานเช่นเดียวกับพวกเอมิเซลลูโลส

2.1.3.4 สารอินทรีย์

องค์ประกอบของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะหมายถึง เถ้า ปริมาณเถ้าในแกลบจะมีปริมาณแตกต่างกันไปตามแหล่งเพาะปลูก แต่สัดส่วนของซิลิกาจะอยู่ในช่วงระหว่าง 87-97 เปอร์เซ็นต์ดังแสดงในตารางที่ 2.3 ซึ่งจะเปรียบเทียบปริมาณเถ้าและซิลิกาในแกลบกับส่วนอื่นๆของต้นข้าว และพืชใบเลี้ยงเดี่ยวอื่นๆ จะเห็นได้ว่าแกลบจะมีปริมาณของซิลิกาอยู่โดดเด่นกว่าพืชชนิดอื่นๆ ส่วนองค์ประกอบของเถ้าจากแกลบและพืชทางเศรษฐกิจชนิดอื่นแสดงเปรียบเทียบไว้ในตารางที่ 2.4 ซึ่งจะเห็นว่าปริมาณซิลิกาอยู่สูง และส่วนอื่นๆจะเป็นพวกสิ่งปนเปื้อน โดยสิ่งปนเปื้อนเหล่านี้จะมีต่างกันไปขึ้นกับแหล่งปลูกข้าว และปุ๋ยที่ใช้ ดังแสดงในตารางที่ 2.5 ความแตกต่างที่เห็นจากตารางอาจเนื่องมาจากการล้างแกลบมากกว่าแหล่งเพาะปลูก ตัวอย่างเช่น ปริมาณอลูมิเนียม และเหล็กจะเปลี่ยนแปลงอย่างมากเมื่อมีการล้างดินออกจากแกลบก่อนการวิเคราะห์ แต่โดยปกติแล้วจะพบโพแทสเซียม แคลเซียม แมกนีเซียม และแมงกานีสเป็นส่วนใหญ่ ส่วนอลูมิเนียม เหล็ก และโซเดียมจะมีอยู่รองลงมา

2.2 การแปรรูปชีวมวล

เมื่อพิจารณาถึงคุณสมบัติของพวกชีวมวลจะเห็นได้ว่าชีวมวลสามารถที่จะแปรรูปไปเป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการต่างๆ ซึ่งอาจเป็นกระบวนการทางชีวภาพหรือกระบวนการเคมีทางความร้อน

กระบวนการแปรรูปโดยความร้อนส่วนมากได้แก่ไพโรไลซิส (pyrolysis) ก๊าซซิเคชัน (gasification) และการเผาไหม้ โดยแผนภาพอธิบายกระบวนการเหล่านี้ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ จะแสดงไว้ในกราฟสามเหลี่ยมดังแสดงในรูปที่ 2.4

ตารางที่ 2.3 ปริมาณเถ้า และซิลิกาในส่วนต่างๆของพืชใบเลี้ยงเดี่ยว

Plant	Part	Ash content in g/kg*	Silica in ash (wt.%)	Silica content in g/kg*
Rice	husk	200	96	192
	straw	150	82	123
Wheat	hulls	100	69	69
	leaf sheet	110	91	100
Corn	leaf blade	120	54	77
Barley	straw	6	54	3
Oats	straw	70	47	33
Bamboo	nodes**	20	57	11

* referred to dry biomass ** inner part

ที่มา : Sacher (1988)

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบของเถ้าในพืชชนิดอื่นๆเปรียบเทียบกับเถ้าแกลบ

Plant	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ₂
Beech wood	5	6	10	50	6	20	-
Birch wood	12	8	14	30	9	23	-
Oak bark	3	3	8	57	2	26	-
Pine wood	10	9	6	25	9	27	-
Spruce wood	2	4	6	30	6	7	43
Rice husk	96	-	[1.5]	[1.5]	-	-	-

ที่มา : Matthes (1990)



ตารางที่ 2.5 ปริมาณสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในแกลบจากแหล่งต่างๆ

Impurity(ppm) *	Arkansas	Japan	Louisiana	Malaysia	Avg.
Al	20	10	200**	10	10
Ca	1000	1000	1000	1000	1000
Fe	20	20	60**	20	20
K	4000	8000	2000	1200	3800
Mg	900	200	600	300	500
Mn	500	200	500	200	350
Na	20	50	10	20	25

* Other impurities < 1 ppm

** Unusually high ; not include in average.

ที่มา : Hunt และคณะ (1984)

2.3 กระบวนการเปลี่ยนแปลงเคมีทางความร้อน

การไพโรไลซิสหรือการกลั่นสลาย(destructive distillation)เป็นกระบวนการแตกสลายตัวทางความร้อน(thermal degradation)ที่ไม่สมบูรณ์ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน(ไม่มีการเติมน้ำ ไฮโดรเจน หรือคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์)ที่มีการถ่ายเทความร้อนโดยทางอ้อม ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแข็งคือ ชาร์ ของเหลวที่ควบแน่นได้ ทาร์ และก๊าซ (Jones, 1978; Weinstein and Toro, 1979; SERI/TR-33-239, 1980)

ปฏิกิริยาไพโรไลซิสต้องการความร้อนทั้ง โดยทางอ้อม(รีเทอร์ท) และทางตรงที่ได้จากการออกซิเดชันเพียงบางส่วน หรือจากปฏิกิริยาอื่นๆที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งในปัจจุบัน กระบวนการสลายตัวทางความร้อนในสภาวะที่มีออกซิเจนน้อย หรือในที่มีการถ่ายเทความร้อนให้เกิดการไพโรไลซิสโดยตรงจากการเผาไหม้บางส่วนของชาร์ และก๊าซ เรียกได้ว่าเป็นกระบวนการไพโรไลซิส(Jones, 1978; Kohan and Barkordor, 1979)

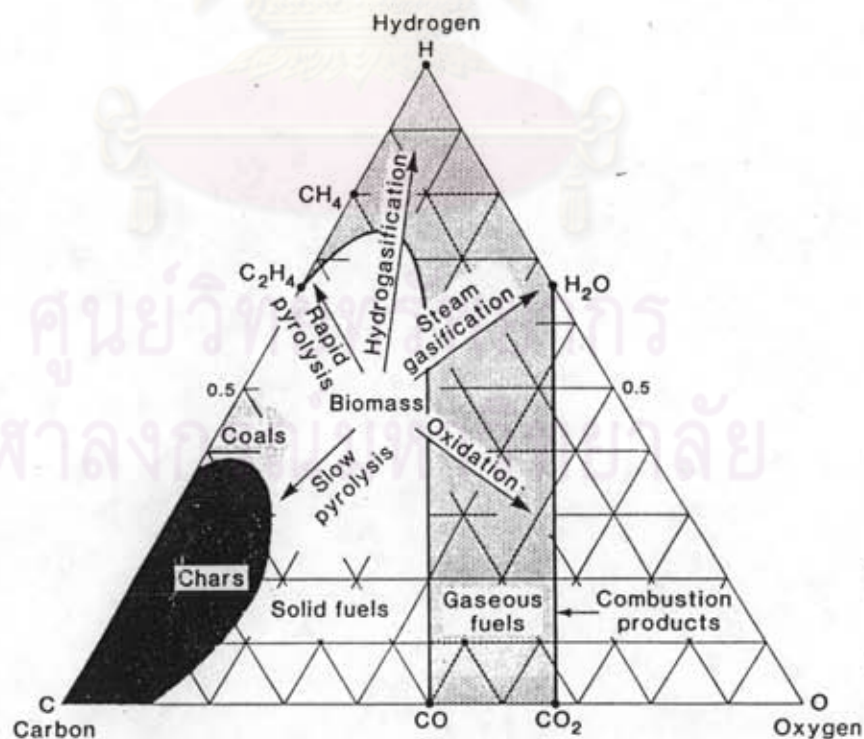
Kohan และ Barkordor ได้ให้คำนิยามกว้างๆของกระบวนการไพโรไลซิส กล่าวคือ เป็นเทคโนโลยีที่วัตถุดิบประกอบด้วยคาร์บอนเกิดการสลายตัวทางความร้อน โดยมีอาณาเขตอย่างน้อยหนึ่งอาณาเขตที่เกิดการสลายตัวทางความร้อนในที่ไม้ออกซิเจน

Reed และ Jantzen ได้อธิบายถึงความแตกต่างของเทอม ไพโรไลซิส ก๊าซซิเคชัน และการเผาไหม้ว่า พื้นฐานของกระบวนการเหล่านั้นคือปริมาณอากาศที่ใช้ที่มีส่วนสัมพันธ์กับปริมาณเชื้อเพลิง

Desrosiers ได้คำนวณอุณหภูมิของปฏิกิริยาสมดุลแบบอะเดียบาติกของไม้ที่อัตราส่วนอากาศต่อเชื้อเพลิงต่างๆ และนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งจะบอกถึงอาณาเขตของการไพโรไลซิส ก๊าซซิเคชัน และการเผาไหม้

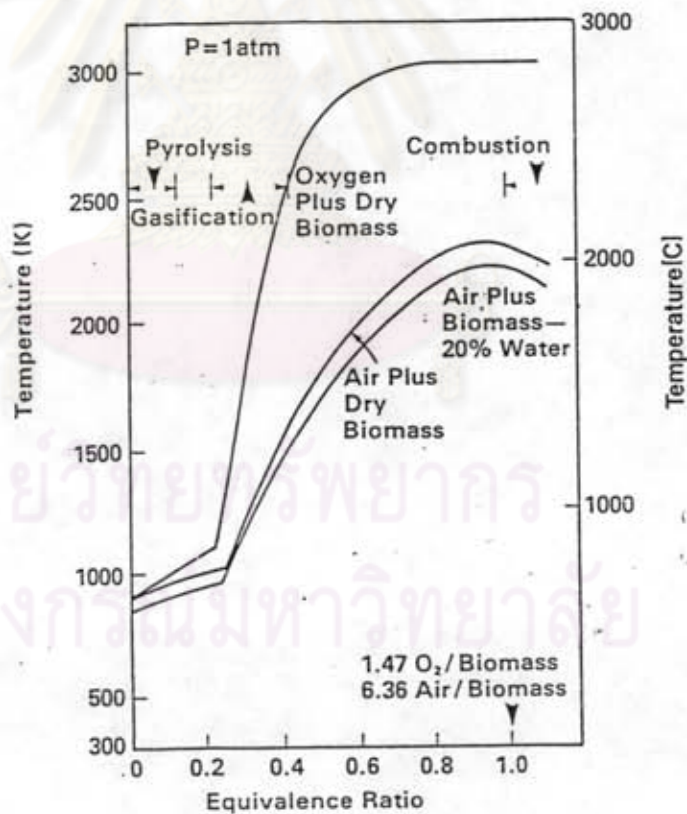
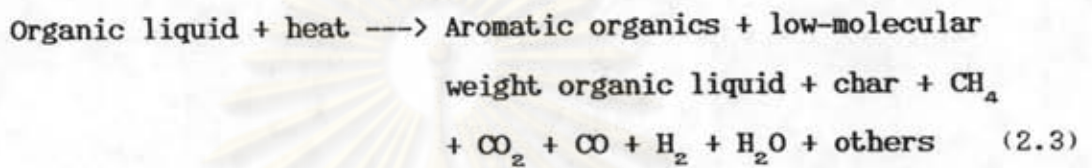
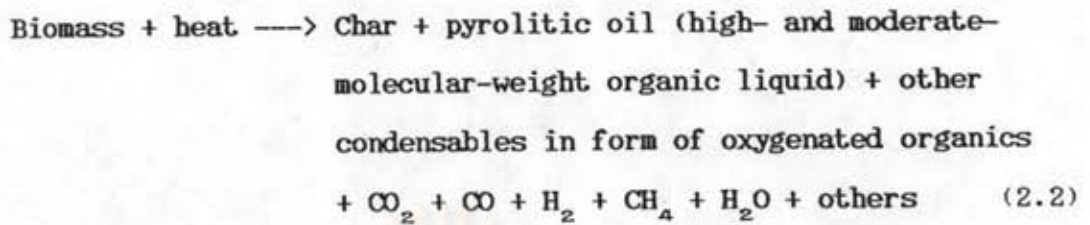
การคาร์บอไนซ์ (carbonization) เป็นกระบวนการไพโรไลซิสรูปแบบหนึ่งที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ในรูปของชาร์ที่เป็นของแข็งมากกว่าน้ำมันทาร์และก๊าซ

เมื่อชีวมวลเกิดการสลายตัวทางความร้อนจะเกิดอนุกรมของปฏิกิริยาต่างๆ ได้ก๊าซที่มีพลังงานปานกลาง น้ำมันที่มีองค์ประกอบซับซ้อน และชาร์ ซึ่งปฏิกิริยาของกระบวนการไพโรไลซิสพวกชีวมวลสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3



ที่มา : Probstein และ Hick (1985)

รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชีวมวล



ที่มา : SERI/TR-33-239 (1979)

รูปที่ 2.5 อุณหภูมิของปฏิกิริยาแบบอะเดียบาติกของชีวมวล

การไฟโรไลซิสแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ การไฟโรไลซิสแบบช้า และแบบรวดเร็ว การไฟโรไลซิสแบบช้าจะเกิดสมดุลในบริเวณช่วงแคบ("local equilibrium") โดยอัตราการให้ความร้อนจะช้าพอที่จะทำให้เกิดความสมดุลตามอุณหภูมิ ในกรณีนี้ปริมาณ และการกระจายของผลิตภัณฑ์จะขึ้นกับแนวของอุณหภูมิเดิม(temperature history) ส่วนการไฟโรไลซิสแบบรวดเร็วจะไม่คำนึงถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงการให้ความร้อน แต่การไฟโรไลซิสจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ของช่วงอุณหภูมิสุดท้าย

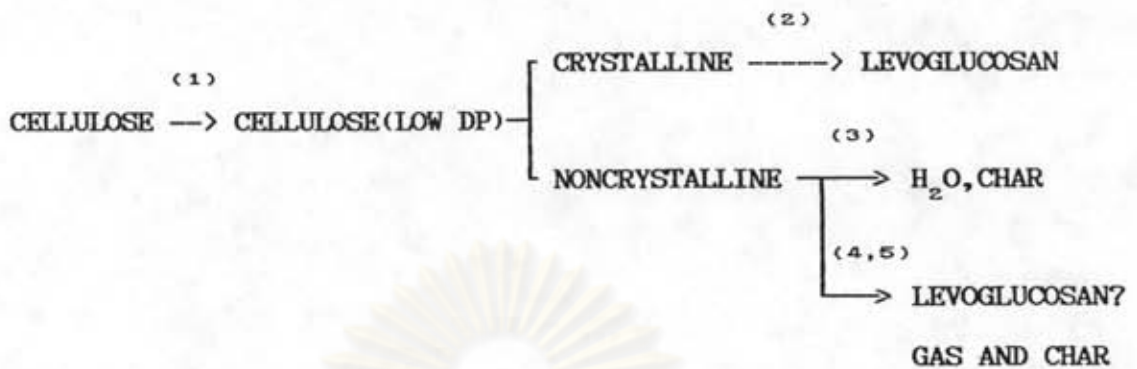
2.3.1 กลไกของการไฟโรไลซิส

การไฟโรไลซิสแกลบสามารถเข้าใจได้โดยศึกษาพฤติกรรมขององค์ประกอบแต่ละตัวที่มีอยู่ภายใน ได้แก่ พอลิเมอร์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งแต่ละชนิดมีโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีต่างกันทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้อาจศึกษาถึงสารต่างๆที่แยกได้จากปฏิกิริยา เช่นไฮโดรคาร์บอน ทาร์ ก๊าซ ฯ ส่วนการกระจายของผลิตภัณฑ์ต่างๆสามารถควบคุมได้ถ้าทราบถึงกลไก และจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา โดยมีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านได้พยายามถึงกลไก(Allan and Matilla, 1971; Shafizadeh, 1972; Antal, 1982) ดังต่อไปนี้

2.3.1.1 เซลลูโลส

จากการศึกษาพบว่ากลไกของการไฟโรไลซิสเซลลูโลสแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงอุณหภูมิกว้างๆ คือ

ช่วงอุณหภูมิต่ำ (< 250 องศาเซลเซียส) ในช่วงเริ่มต้นของการไฟโรไลซิสจะมีการแตกพันธะไกลโคซิดิก(glycosidic)ที่บริเวณขอบเขตระหว่างโครงสร้างรูปผลึก และอสัณฐานด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับศูนย์ ทำให้อัตราการพอลิเมอร์ไรซ์ลดลงอย่างรวดเร็วจาก 1000 มาคงที่ประมาณ 200 ในโครงสร้างทั้งที่เป็นรูปผลึก และอสัณฐาน สายของพอลิเมอร์จะไม่จับตัวเข้าคู่กัน(unzipping) ซึ่งในโครงสร้างรูปผลึกจะมีการเปลี่ยนรูปไปเป็นพวกเลโวกลูโคซาน ส่วนในโครงสร้างอสัณฐานจะมีการแตกของสายเซลลูโลสที่เกิดการแยกตัวของอะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมของคาร์บอน ทำให้มีการดึงอะตอมไฮโดรเจนจากสายพอลิเมอร์ข้างเคียง สายของพอลิเมอร์ทั้งสองจะมีส่วนที่วงไวต่อปฏิกิริยาสูง(active site) ทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุล(cross link)ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.6



ที่มา : Antal (1982)

รูปที่ 2.6 สายทางของปฏิกิริยาไพโรไลซิสเซลลูโลสที่อุณหภูมิต่ำ

ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (250–500 องศาเซลเซียส) จะเกิดการแตกตัวของเซลลูโลสอย่างรวดเร็วและสมบูรณ์ และเกิดกลไกการสลายตัวแข่งกันของปฏิกิริยาดิวอลิเมอไรซ์กับการไล่น้ำออก (dehydration) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ตามสายทางที่ (1) จะเกี่ยวข้องกับผลิตภัณฑ์ขั้นกลาง (intermediate) ทำให้เกิดการไล่น้ำออก และเกิดชาร์ขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดเร็วกว่าสายทางที่ (2) และ (3) ที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนสายทางที่ (2) จะมีการแลกเปลี่ยนออรอระหว่างพันธะไกลโคซิดิก (transglycosylation) ทำให้เกิดเลโวกลูโคซานชั้น โดยกลไกที่เกี่ยวข้องประกอบด้วย 2 กลไกในมุมมองที่ต่างกันกล่าวคือ กลไกแรกจะเป็นการแตกพันธะกลูโคซิดิกแบบโฮโมไลติก (homolytically) และเกิดการดิฟฟิวชันตามกลไกของอนุมูลอิสระ (free radical) กลไกที่สองจะมีการแตกพันธะแบบเฮเทอโรไลติก (heterolytically) และการดิฟฟิวชันเกิดจากผลิตภัณฑ์ขั้นกลางของคาร์บอนเนียมไอออน (carbonium ion) ในสายทางที่ (3) เป็นการเกิดฟิชชัน (fission) และการไม่เป็นสัดส่วนกัน (disproportionation) ธรรมชาติของแต่ละปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องยังไม่ทราบแน่ชัด แต่พบว่าปัจจัยที่มีผลกระทบอย่างมากต่อปฏิกิริยาเหล่านี้ ได้แก่ อุณหภูมิ ช่วงเวลาให้ความร้อนบรรยากาศแวดล้อม (ออกซิเจน น้ำ ก๊าซเฉื่อย ตัวทำปฏิกิริยาอื่นๆ) องค์ประกอบ และธรรมชาติทางกายภาพของซับสเตรท (substrate)

ปฏิกิริยาหลักโดยทั่วไปสามารถแบ่งออกได้เป็น ปฏิกิริยาปฐมภูมิ และปฏิกิริยาทุติยภูมิ โดยปฏิกิริยาปฐมภูมิจะมีผลกระทบโดยตรงต่อพวกซับสเตรทของเซลลูโลสที่จะเกิดการแตกสลาย (fragmentation) ทำให้สารระเหยที่ติดไฟได้ ส่วนปฏิกิริยาทุติยภูมิจะเกี่ยวข้องกับพวกผลิตภัณฑ์ขั้นกลางของการแตกตัว (intermediate degradation products) ซึ่งเมื่อเกิดการไล่น้ำออกจะเกิดการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลได้ชาร์ออกมา

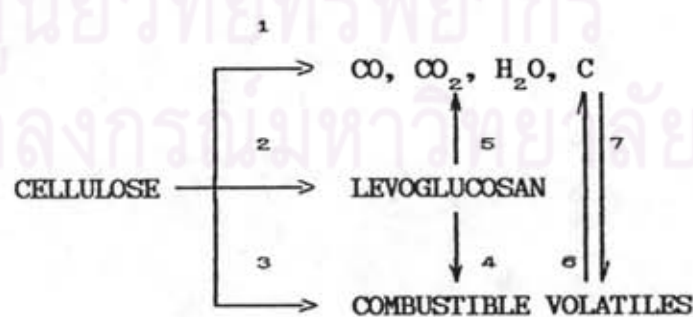
การให้ความร้อนที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำจะมีแนวโน้มเกิดปฏิกิริยาไล่น้ำออก และเกิดซาร์ซัน ส่วนพวกเลวโกลูโคซานที่เป็นสารประกอบชั้นกลางตัวหลัก (principle intermediate) จะเกิดที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง และอาจเกิดการสลายตัวต่อเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

ช่วงอุณหภูมิสูง (> 500 องศาเซลเซียส) เคมีของการไพโรไลซิสพวกยังไม่ปรากฏแน่ชัด แต่พบว่ากลไกของการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงเป็นไปตามรูปที่ 2.8 ซึ่งเมื่อความดันสูงขึ้นมีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาตามสายทางที่ 4 และ 6 ได้ซาร์ ในขณะที่เกิดสารระเหยได้ผ่านปฏิกิริยาสายทางที่ 3 และ 5 จะต้องใช้ความดันต่ำลง

2.3.1.2 เอมีเซลลูโลส

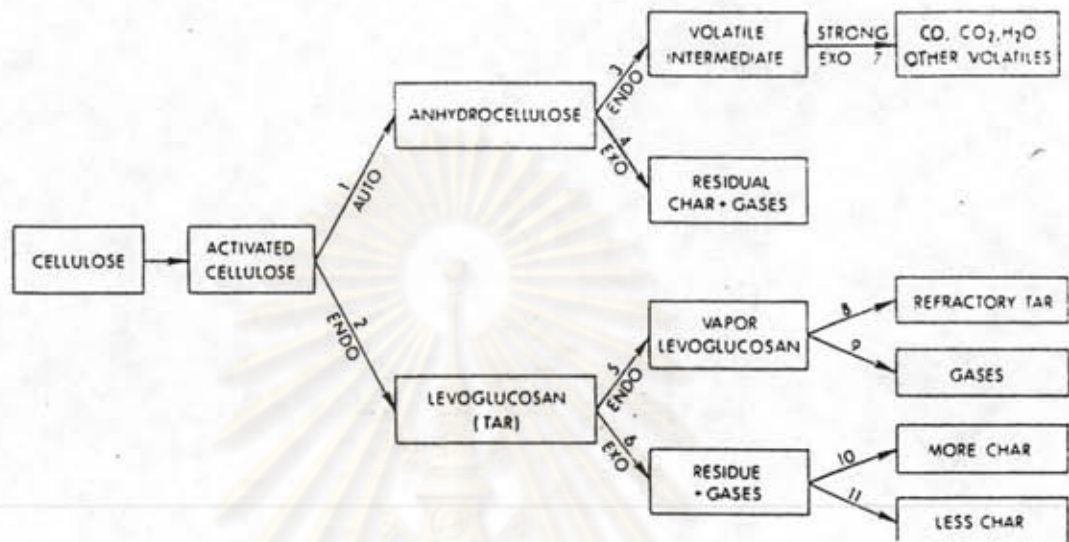
การไพโรไลซิสเอมีเซลลูโลสหรือพวกพอลิเมอร์ของน้ำตาลจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของก๊าซมากกว่า และน้ำมันหรือน้อยกว่าพวกเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน เมื่อพิจารณาถึงสายทางของปฏิกิริยาที่ทำให้ได้สารที่สามารถควบแน่นได้จะพบว่า มีลักษณะเช่นเดียวกับพวกเซลลูโลส โดยกลไกของการไพโรไลซิสพวกเซลลูโลสจะมีการสลายตัว 2 ขั้นตอน เริ่มจากการดีโพลิเมอไรซ์ (depolymerization) ไปเป็นพวกที่ละลายน้ำได้ แล้วตามด้วยการสลายตัวไปเป็นสารที่ระเหยได้

ในช่วงแรกของการไพโรไลซิสเอมีเซลลูโลสจะมีการแตกสลายพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอม และออกซิเจนอะตอม ไปเป็นเพนโตซาน (pentosan) ที่จะนำไปสู่การเกิดกรดอะซิติก ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ที่อาจมีผลกระทบต่อสารไพโรไลซิสพวกเซลลูโลส และลิกนิน



ที่มา : Antal (1982)

รูปที่ 2.7 สายทางเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสเซลลูโลสที่แข่งขัน



ที่มา : Antal (1982)

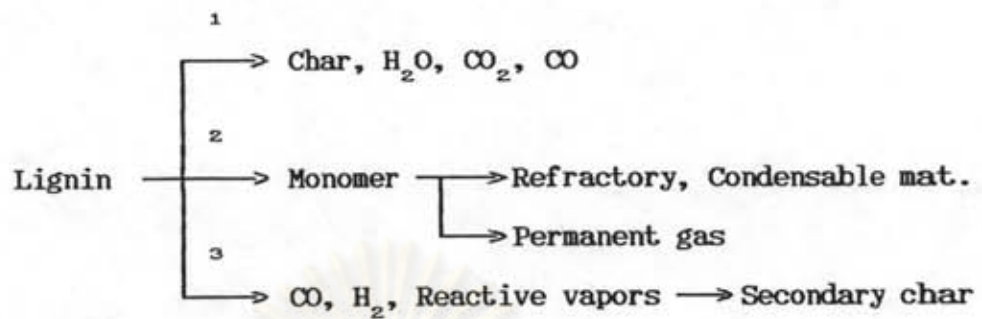
รูปที่ 2.8 สายทางเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง

2.3.1.3 ลิกนิน

ลิกนินเป็นโมเลกุลใหญ่ที่มีโครงต่างต่างๆ มาประกอบรวมกันจึงทำให้มีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาได้หลายทางที่จะทำให้ได้สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถควบแน่นได้ โดยสายทางการเกิดปฏิกิริยาเกี่ยวข้องที่สำคัญแสดงได้ดังรูปที่ 2.9 ซึ่งจะมีผลกระทบอย่างมากจากพวกยับเสตรทของลิกนิน และสภาวะที่ใช้ในการทดลอง โครงสร้างของปฏิกิริยาเหล่านี้จะคล้ายกับการไพโรไลซิสเซลลูโลส

ช่วงอุณหภูมิต่ำ (< 240 องศาเซลเซียส) จะเกิดปฏิกิริยาการไล่น้ำออกตามสายทางที่ 1 แล้วเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลทำให้ได้ถ่านชาร์ และก๊าซขึ้น

ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (240-500 องศาเซลเซียส) จะเกิดพวกลิกนิน โมโนเมอร์ขึ้นจากปฏิกิริยาตามสายทางที่ 2 โดยที่อัตราการให้ความร้อนสูง และความดันต่ำจะทำให้เกิดโมโนเมอร์ของลิกนินได้ดี



ที่มา : Antal (1982)

รูปที่ 2.9 ปรัชญาการไพโรไลซิสลิกนิน

ช่วงอุณหภูมิสูง (> 500 องศาเซลเซียส) แบ่งการเกิดปฏิกิริยาได้เป็น 2 พวก คือ พวกโมโนเมอร์ต่างๆที่เกิดขึ้นจากสายทางที่ 2 จะเริ่มมีการแตกตัวในวัฏภาคไอและเกิดการไพโรไลซิสขึ้นตามสายทางการเกิดปฏิกิริยาที่ 4 และ 5 การควบแน่นของวัฏภาคไอที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำตามสายทางที่ 4 จะได้วัสดุทนไฟ (refractory) และสารที่ควบแน่นได้ขึ้นในขณะการแตกกิ่ง (cracking) ของวัฏภาคไอที่อุณหภูมิสูงกว่าตามสายทางที่ 5 จะได้พวกก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ส่วนพวกซีสเตอของลิกนินที่ถูกให้ความร้อนอย่างรวดเร็วมากจะเกิดปฏิกิริยาตามสายทางที่ 3 และ 6 และเมื่อเกิดการควบแน่นของสารที่เหลืออยู่ในไอในสภาวะอึดอัดยิ่งยวดจะเกิดชาร์ชั้น ซึ่งการไพโรไลซิสลิกนินที่อุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยาแตกตัวตามสายทางที่ 3 และได้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณที่สูง

2.3.2 ผลกระทบของตัวแปรต่างๆต่อการไพโรไลซิส

การไพโรไลซิสส่วนใหญ่จะสนใจถึงอัตรา และปริมาณ ของสารระเหยที่ได้ การกระจายของผลิตภัณฑ์ต่างๆรวมถึงสภาวะในการทดลอง โดยตัวแปรทางเคมีที่สำคัญจะเป็นธาตุองค์ประกอบของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในชีวมวลที่มีสมบัติแตกต่างกันไป นอกจากนี้ตัวแปรพื้นฐานทางกายภาพที่สำคัญ ได้แก่ อุณหภูมิสุดท้าย เวลา อัตราการให้ความร้อน ซึ่งตัวแปรเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อ การไพโรไลซิสดังจะอธิบายดังต่อไปนี้

2.3.2.1 องค์ประกอบของชีวมวล

ชีวมวลเป็นวัสดุซับซ้อนไม่เป็นเนื้อเดียวกันได้จากพืชนั้น ซึ่งจะมีโครงสร้าง และองค์ประกอบแตกต่างกันไปตามส่วนต่างๆ และชนิดของพืชนั้น สารเหล่านี้แต่ละ

ชนิดจะมีคุณสมบัติทางความร้อน และก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างกันไป โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสจะมีการแตกตัวของโพลีแซคคาไลด์ที่สายเชื่อมกลูโคสิดิก (glucosidic linkage) ทำให้ได้ทาร์ที่ประกอบด้วยอนุพันธ์ของแอนไฮโดรซูการ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และชาร์จำนวนเล็กน้อย ในขณะที่ลิกนินส่วนใหญ่จะควบแน่นเป็นชาร์ และสารประกอบฟีนอลบางส่วน

ความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneity) ของชีวมวลจะเป็นสิ่งกีดขวางการใช้ประโยชน์ทางเคมี เนื่องจากสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแต่ละองค์ประกอบจะได้น้อย ซึ่งจะมีผลกระทบต่อปริมาณชาร์ และเชื้อเพลิงอื่นๆ ที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยตรง

2.3.2.2 อุณหภูมิในการไพโรไลซิส

ช่วงอุณหภูมิของการไพโรไลซิสจะมีผลกระทบต่อทั้งปริมาณ และองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้ โดยการไพโรไลซิสแบ่งออกได้เป็น 3 ชั้น คือ ชั้นแรกที่อุณหภูมิระหว่าง 200–300 องศาเซลเซียส จะมีการปลดปล่อยสารระเหยเล็กน้อย และก๊าซที่ประกอบด้วยออกไซด์ของคาร์บอน และน้ำเป็นส่วนใหญ่ ชั้นที่สองอุณหภูมิระหว่าง 300–500 องศาเซลเซียส จะมีการสลายตัวที่ปลดปล่อยสารระเหยออกมาประมาณสามในสี่ของสารระเหยทั้งหมด ชั้นที่สามอุณหภูมิระหว่าง 500–800 องศาเซลเซียส จะมีการไลก้าชออกอีกเป็นครั้งที่สอง (secondary degasification) พร้อมกับมีการเปลี่ยนแปลงของชาร์รวมไปถึงการปลดปล่อยก๊าซที่ไม่สามารถควบแน่นได้ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพวกไฮโดรเจน

2.3.2.3 อัตราการให้ความร้อน

ผลกระทบของอัตราการให้ความร้อนเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อปริมาณ และองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้จากการไพโรไลซิส แต่เดิมสภาวะในการให้ความร้อนถูกแบ่งได้ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวินาที อันเป็นช่วงที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยสารระเหยออกอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอัตราการให้ความร้อนต่ำจะถูกนิยามให้มีผลต่างของอุณหภูมิเท่ากับ หรือน้อยกว่าค่าที่กำหนด และโดยทั่วไปอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว จะมีผลต่างของอุณหภูมิมากกว่า 10^3 – 10^5 องศาเซลเซียสต่อวินาที

การไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนต่ำจะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นชาร์ ส่วนการไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนสูง เซลลูโลสจะเปลี่ยนไป เป็นก๊าซที่มีสัดส่วนของพวกโอเลฟินส์สูง เป็นส่วนใหญ่ และได้ชาร์จำนวนน้อยมาก

2.3.3 ผลิตภัณฑ์ที่ปลดปล่อยระหว่างการไพโรไลซิส

ชีวมวลจะสลายตัวให้ก๊าซ ทาร์ และถ่านชาร์ ในช่วงระหว่างการไพโรไลซิส

ผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถเข้าใจได้ว่าเป็นผลรวมของการสลายตัวของแต่ละองค์ประกอบที่มีอยู่ คือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี และเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์

2.3.3.1 เซลลูโลส

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวเริ่มแรกในการไพโรไลซิสเซลลูโลส ได้แก่ เลโวกลูโคซาน ($C_6H_{10}O_5$) และแอนไฮโดรต์ของเซลลูโลส ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาโค้กิ้ง (coking) และปฏิกิริยาแครกกิ้งทำให้ได้สารที่ประกอบด้วยออกซิเจน และไฮโดรเจน นอกเหนือจากคาร์บอน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสเซลลูโลสแสดงไว้ในตารางที่ 2.6 ที่มีการทดลองที่สภาวะต่างๆ โดยธรรมชาติของผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับอัตราการให้ความร้อน และอุณหภูมิ

ตารางที่ 2.6 ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสเซลลูโลส

	Wt % of Sample		
	(Antal et al. 1979) 500 C	(Tsuchiya and Sumi 1970) 320 C	520 C
Total Accounted For	64%	89.5%	65.0%
Char	12	67.8	12.8
Tar ^a	35	10.3	28.4
Water	—	9.3	20.7
H ₂ ^b	0.4		
CO ^b	18	0.5	2.6
CO ₂ ^b	30	1.5	2.9
CH ₄ ^b	0.5		
C ₂ H ₄ ^b	0.5		
C ₃ H ₆ ^b	0.5		
C ₂ H ₆	0.5		
Other	1.3		
Hydrocarbons		—	0.3
Furan	0.03		0.04
2-Methylfuran		0.02	0.05
Furfural		0.06	0.08
5-Methylfural			
5-Hydroxymethyl Furfural		0.01	0.08
Levoglucofan ^c		3.8	18.2
1, 6-Anhydro-D-Glucofuranose		0.2	2.2
-D Glucose ^c		0.03	0.2
-D Glucose ^c		0.04	0.3
Dimers of Anhydroglucose		0.2	0.4
Unknown ^c		0.12	0.08
Unanalyzed Tar ^c		5.9	7.0

^aIncludes all tar fractions below.

^bUpper limits - mass balance only 64%.

^cTar fraction.

ที่มา : Shafidez (1977)



2.3.3.2 เฮมิเซลลูโลส และ โอโลเซลลูโลส

การศึกษาเกี่ยวกับก๊าซและผลิตภัณฑ์อื่นๆ ของการไพโรไลซิสของ โอโลเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสมีเพียงเล็กน้อย ซึ่งจะเห็นได้ว่าการไพโรไลซิสโอโลเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสจะมีแนวโน้มที่จะทำให้ได้ปริมาณก๊าซมากกว่า และทาร์น้อยกว่าพวกเซลลูโลส ดังจะเห็นได้จากตารางที่ 2.7 แสดงถึงตัวอย่างองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิส

2.3.3.3 ลิกนิน

การสลายตัวทางความร้อนขององค์ประกอบประเภทลิกนินจะ ได้ สารประกอบอะโรแมติกเป็นปริมาณมาก และยังได้ปริมาณชาร์สูงกว่าเซลลูโลส เนื่องจากลิกนิน ประกอบด้วยโมเลกุลของสารประกอบอะโรแมติกที่เชื่อมต่อกันด้วยโมเลกุลสายตรง (straight chain) ดังนั้นผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสจึงได้จากการแตกหักของพวกอะโรแมติก และพวก โมเลกุลที่เป็นสายตรง และผลิตภัณฑ์บางตัวที่ได้จากการไพโรไลซิลิกนินแสดงไว้ในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.7 ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสโอโลเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส (ไซลัน)

	Wt % Product	
	Holocellulose (400 C)	Xylan (500 C)
Char	20.2	10
Tar	—	64
Water	37.3	7
CO ₂	11.0	8
CO	5.3	—
Low Molecular Weight Hydrocarbons	0.4	—
Methanol	1.1	1.3
Acetaldehyde	0.2	2.4
Acetic Acid	1.4	1.5
Furan	0.5	Trace
Acrylaldehyde	0.07	—
Diacetyl	0.2	—
1-Hydroxy-2-Propanone	0.06	0.4
2-Furaldehyde	0.5	4.5
Acetone-Propionaldehyde	—	0.3
2-3-Butanedione	—	Trace
3-Hydroxy-2-Butanone	—	0.6

ที่มา : Shafidez (1977)

ตารางที่ 2.8 ผลิตภัณฑ์สารระเหยที่ได้จากการไพโรไลซิสลิกนิน

	Douglas Fir Lignin ^a Pyrolyzed at 400-445 C for 7.5h	Kraft Black Liquor ^b Pyrolyzed at 490 C
Char	53-54.6%	Methyl mercaptan
Aqueous distilled	15-25%	Dimethyl sulfide
Tar	~9%	Benzene
Gases	—	Toluene
Organic acids	formic, acetic propionic plus traces of others	m and/or p-Xylene Anisol Phenol
Phenols	phenol, o-cresol p-cresol, guaiacol 2, 4-xyleneol, 4-methyl and ethyl guaiacol, 4-n-propylguaiacol	o-cresol m and/or p-cresol 2, 5 and/or 2, 4 dimethyl 3, 5 dimethyl phenol
Catechols	catechol, 4-methyl and ethyl catechol, 4-n-propyl catechol	2, 3 dimethyl phenol 3, 4 dimethyl phenol

^aFletcher and Harris 1952.

^bBrink et al. 1971.

ที่มา : Shafidez (1977)

2.4 การถ่ายเทความร้อนในฟลูอิดไธเบต

การถ่ายเทความร้อนจะเกิดขึ้นได้ 2 ลักษณะ คือ

2.4.1 การถ่ายเทความร้อนระหว่างเม็ดของแข็งกับของไหล กลไกของกระบวนการนี้แบ่งเป็นกระบวนการย่อย 2 ประเภทคือ ความร้อนจากของไหลถ่ายเทให้กับเม็ดของแข็งและความร้อนจากเม็ดของแข็งถ่ายเทให้กับของไหล ซึ่งกระบวนการนี้กระทำต่อเนื่องทั้งของไหลและเม็ดของแข็ง

2.4.2 การถ่ายเทความร้อนจากผิวของหอยทาดลองให้แก่เม็ดของแข็ง กลไกที่เกิดขึ้นสำหรับการถ่ายเทความร้อนแบบนี้มีอยู่ 3 สมมติฐานคือ

ก. ระหว่างผนังของหอยทาดลองกับเม็ดของแข็งที่เคลื่อนที่อยู่ในเบตมีชั้นของของไหลเป็นฟิล์มบางๆ ทำหน้าที่เหมือนเบาะ ความร้อนจากผนังจะต้องผ่านชั้นนี้ก่อนถึงจะเดินทางไปถึงเม็ดของแข็ง โดยสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนจะเป็นสัดส่วนผกผันกับความหนาของฟิล์ม

ข. จากการเคลื่อนที่ของเม็ดของแข็ง ซึ่งบางครั้งเม็ดของแข็งวิ่งเข้าไปกระทบกับผนังเอง โดยตรง ในช่วงเวลาสั้นๆ ความร้อนจากผนังเข้ามาในเม็ดของแข็งด้วยวิธีการนำความร้อนทั้งเกิดจากอุณหภูมิต่างระหว่างผนังกับเม็ดของแข็ง

ค. ฟองก๊าซลอยผ่านเบตตรงบริเวณใกล้ผนัง เมื่อฟองก๊าซลอยผ่านไป กลุ่มเม็ดของแข็งกลุ่มหนึ่งก็เข้ามาแทนที่ กลุ่มเม็ดของแข็งนี้จะรับความร้อนจากผนังแล้วหลุดไปเพราะฟองก๊าซที่ลอยตามหลังดันกลุ่มเม็ดของแข็งให้อยู่ในส่วนอื่นของเบต ความร้อนทั้งหมดก็จะมาสะสมอยู่ในเบตหนาแน่น

ปัจจุบันนี้ ได้มีการนำเอาเทคนิคฟลูอิดไอเซชันมาใช้ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง ดังจะเห็นได้จากตัวอย่างเช่น การอบแห้ง กระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมี และการเผาไหม้ แต่ระบบฟลูอิดไอเซชันก็มีทั้งข้อดี และข้อเสีย ดังนี้

ข้อดี

1. จากคุณสมบัติที่เม็ดของแข็งมีพฤติกรรมเคลื่อนที่คล้ายของไหล ทำให้สามารถควบคุมระบบได้ง่าย และสามารถทำงานแบบต่อเนื่องได้
2. เม็ดของแข็งมีการผสมกันอย่างรวดเร็ว และสม่ำเสมอ ทำให้อุณหภูมิภายในเบตมีค่าคงที่เท่ากันทุกจุด
3. เนื่องจากการผสมของเม็ดของแข็งอย่างรวดเร็ว และสม่ำเสมอทำให้ระบบนี้เหมาะสมในกรณีที่ปฏิกิริยาที่มีการดูด หรือคายความร้อนเป็นปริมาณมากๆ
4. การที่เม็ดของไหลหมุนเวียนอยู่ในเบต เม็ดของแข็งนี้สามารถที่จะเป็นตัวนำความร้อนจากผนังแหล่งความร้อนให้กับของไหลได้มากกว่า เพราะมีสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนได้สูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบที่ความเร็วของไหลเดียวกัน
5. พื้นที่สัมผัสระหว่างเม็ดของแข็ง กับของไหลมีมากกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับเบตหนึ่งที่ใช้พวกเม็ดของแข็งเท่ากันจึงมีประโยชน์กับงานที่มีการถ่ายเทความร้อน และมวลสาร
6. การทำงานด้วยฟลูอิดไอเซชันเบตจะเสียพลังงานน้อยกว่า เพราะแรงเสียดทาน และความดันตกของเบตน้อยกว่าในเบตหนึ่ง

ข้อเสีย

1. เกิดการขัดสีระหว่างเม็ดของแข็ง และผนัง ทำให้เกิดการสึกกร่อนของเม็ดของแข็งทำให้มีขนาดเล็กลง
2. เวลาที่ของไหลสัมผัสกับเม็ดของแข็งสั้นมาก จึงต้องใช้เบตสูงๆ หรือเบตหลายชั้น ทำให้เปลืองเงินลงทุนมาก
3. การทำงานมีข้อจำกัดเพราะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง ต้องคอยปรับความเร็วของก๊าซเพื่อไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาปลิวออกไป ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้อยลง

4. การทำงานของระบบให้ได้ผลมีข้อจำกัดซึ่งขึ้นอยู่กับลักษณะของตัวกระจายของไหลชนิด รูปร่างของเบต ความเร็วของของไหลที่ใช้ ขนาด และชนิดของเม็ดของแข็ง

5. การใช้ก๊าซเป็นตัวกลาง ทำให้ต้องเปลืองพลังงานในการเพิ่มอุณหภูมิก๊าซนั้นทำให้ต้นทุนในการทำงานสูงขึ้น

2.5 ผลงานวิจัยในอดีต

แกลบเป็นชีวมวลซึ่งมีโครงสร้างซับซ้อน การศึกษาถึงลักษณะทางกายภาพ และชีวภาพ จะทำให้เราเข้าใจถึงพฤติกรรมต่างๆที่จะเกิดขึ้น แล้วสามารถเลือกใช้กระบวนการที่เหมาะสม ในการที่จะนำเอาองค์ประกอบต่างๆภายในแกลบมาใช้ประโยชน์ งานวิจัยถึงการใช้ประโยชน์ จากแกลบมีอยู่ค่อนข้างมากซึ่งอาจแบ่งออกได้คร่าวๆตามวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนั้น ส่วนมากจะ มุ่งสนใจในเรื่องการใช้ประโยชน์ของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในแกลบ เช่น ใช้เป็นอาหารสัตว์ ใช้เป็น เชื้อเพลิง ฯ อีกส่วนหนึ่งที่น่าสนใจเป็นเรื่องของการแปรรูปแกลบไปเป็นถ่านกัมมันต์ และซิลิกาที่จะ ช่วยเพิ่มความแข็งแรงในยาง ขั้นตอนในการคาร์บอนไนซ์ส่วนใหญ่จะเป็นขั้นการเตรียมวัตถุดิบ สำหรับผลิตซิลิกา และสารประกอบซิลิกาอื่นๆ

Lanning, Pannaiya และ Crumpton (1958) กล่าวว่าซิลิกาจะเข้าสู่ลำต้นทางราก ในรูปของสารละลาย อาจอยู่ในรูปของซิลิเกต หรือกรดโมโนซิลิซิค จากนั้นจะเคลื่อนที่ไปที่พื้นผิวด้านนอก เช่น ใบ ลำต้น และเปลือกนอกของเมล็ดพืชบางชนิด และเมื่อเกิดการระเหยของน้ำขึ้น ที่ผิวชั้นนอกจะทำให้มีการพอลิเมอไรซ์ได้แข็งของเซลลูโลส-ซิลิกา ซิลิกาที่เกิดขึ้นในต้นข้าวขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของดินที่มีธาตุที่จำเป็นในการเจริญเติบโตของข้าว เปลือกข้าวที่มีปริมาณซิลิกาอยู่ต่ำจะไม่ทนต่อโรค และศัตรูพืช ในภาคสนามได้มีการทดสอบใส่สารประกอบของซิลิกอนที่เหมาะสมลงในดิน พบว่าเกิดจุดสีน้ำตาลมีลักษณะใหม่เป็นจุดๆทั่วไป แต่ซิลิกาที่ได้จะมีปริมาณเพิ่มขึ้น

Cutler (1973) ศึกษาการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยนำแกลบมาเผาในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อยที่ไม่ต้องนำทรายมาผสมกับคาร์บอนก่อนแล้วจึงเผาตามวิธีการแบบเดิม เนื่องจากภายในแกลบมีซิลิกาที่มีความว่องไว และคาร์บอนของเซลลูโลสที่เป็นองค์ประกอบของแกลบ จากผลของการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน การละลายตัวขององค์ประกอบเซลลูโลสในแกลบจะปลดปล่อยก๊าซต่างๆ ออกมา ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน มีเทน และไอน้ำ ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีมากเกินไปจะขัดขวางปฏิกิริยา

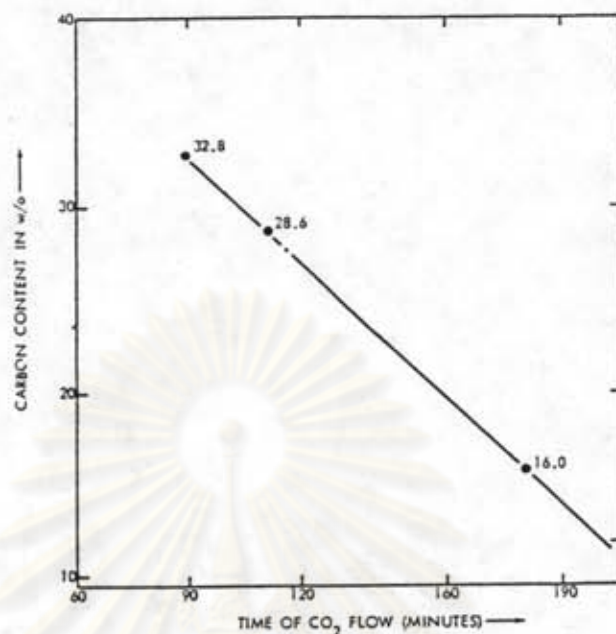
การเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ เนื่องจากมีก๊าซนี้เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเช่นเดียวกันซึ่งจะต้องมีการควบคุม สมดุลทางเคมีให้เกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ขึ้นอย่างช้าๆ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ประมาณ 1700 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบอีกว่าเมื่อเติมออกไซด์ของเหล็ก สารประกอบเหล็ก หรือธาตุทรานสิชันอื่นๆลงไปจะช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น

Mansour และ Hanna(1979) ศึกษาถึงผลกระทบของเหล็กต่อการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ การเตรียมแกลบดำได้จากการแช่แกลบในสารละลายเฟอร์รัสซัลเฟต และสารละลายแอมโมเนีย แล้วนำมาเผาในที่ไม่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำแกลบดำที่ได้มาเผาในบรรยากาศแอมโมเนียที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส จากการศึกษาที่กำหนดสภาวะที่เผาในบรรยากาศก๊าซเฉื่อยพบว่า การเติมเหล็กลงไปแกลบจะไม่มีผลต่อปริมาณซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้น

Ramsey(1973) ได้ทำการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ และซิลิกา ซึ่งการผลิตจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกจะถูกนำไปผ่านการคาร์บอนไนซ์ในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ประมาณ 1 ชั่วโมง ส่วนที่เหลือนำมาเผากับอากาศให้ได้ก๊าซที่มีซิลิกา หลังจากนั้นนำเถ้าจากการเผาไหม้ และคาร์บอนที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์มาผสมกันแล้วนำไปเผาในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ระหว่าง 1400-1600 องศาเซลเซียส การเติมพวกเฟอร์ริกออกไซด์ หรือเหล็กลงไปเล็กน้อยจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณซิลิกา 14-28 เปอร์เซ็นต์ จะทำให้ได้ซิลิกอนคาร์ไบด์เส้นยาวและมีขนาดใหญ่ นอกจากนี้การเผาแกลบที่อุณหภูมิเกิน 700 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดผลึกซิลิกาที่ไม่เหมาะในการใช้เป็นวัตถุดิบ เพราะจะทำให้ปฏิกิริยาช้ามาก

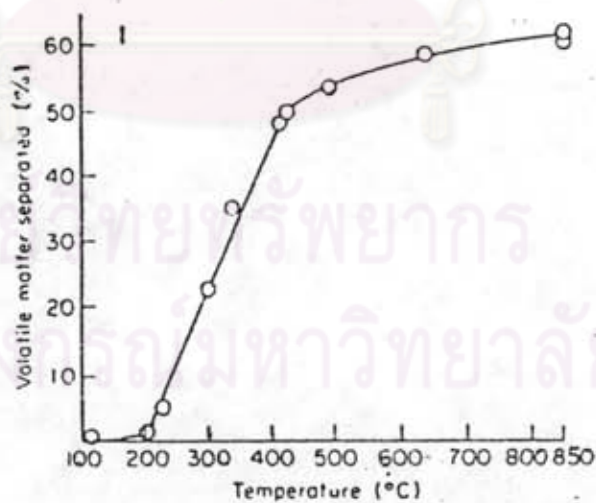
Amick(1980) ทดลองผลิตซิลิกอนเกรดโซลาร์(solar grade)ที่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งจะมีกระบวนการล้างวัตถุดิบบริสุทธิ์ โดยนำแกลบมาชะล้างด้วยกรด และน้ำ จากนั้นนำแกลบที่ผ่านการล้างแล้วมาเผาในบรรยากาศที่ไม่เกิดการออกซิไดซ์ แกลบดำที่ได้จะนำไปปรับอัตราส่วนคาร์บอนต่อซิลิกาให้ได้ประมาณ 2 ต่อ 1 โดยการควบคุมสภาวะในการเผาไหม้ดังรูปที่ 2.10 แล้วนำไปรีดิวซ์ซิลิกาให้ได้ซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์สูงต่อไป

Hamad(1981) ได้ศึกษาถึงพฤติกรรมทางความร้อนของแกลบ พบว่าการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำกว่า 220 องศาเซลเซียส จะไม่เกิดการสลายตัวขององค์ประกอบภายใน แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 องศาเซลเซียสจะมีการปลดปล่อยสารระเหยออกมามากขึ้นเรื่อยๆตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส โดย 90 เปอร์เซ็นต์ของสารระเหยทั้งหมดจะถูกปล่อยออกมาที่



ที่มา : Amick (1980)

รูปที่ 2.10 ปริมาณคาร์บอนในแก๊สที่ผ่านการไพโรไลซิส กับเวลาที่ใช้ในการเผาไหม้
ในก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (* แสดง C:Si = 2:1 โดยอะตอม)



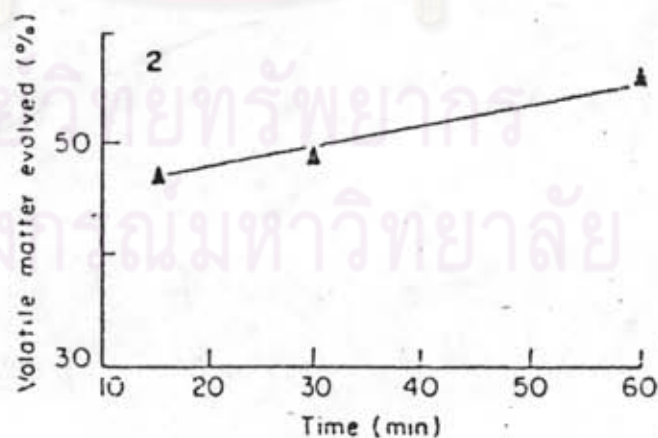
ที่มา : Hamad (1981)

รูปที่ 2.11 ปริมาณสารระเหยที่สลายตัวออกมาที่อุณหภูมิต่างๆ ที่แต่ละอุณหภูมิใช้
เวลาในการไพโรไลซิส 15 นาที

อุณหภูมิสูงกว่า 450 องศาเซลเซียสดังรูปที่ 2.11 ซึ่งการสลายตัวจะเกิดอย่างรวดเร็วและชันกับอุณหภูมิที่ใช้ นอกจากนี้เวลาก็ก็นเป็นตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการสลายตัวของแกลบด้วยดังแสดงในรูปที่ 2.12 ซึ่งเป็นการไพโรไลซิสแกลบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะเห็นว่ามี การปลดปล่อยสารระเหยเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยในช่วงเวลา 15 ถึง 60 นาที

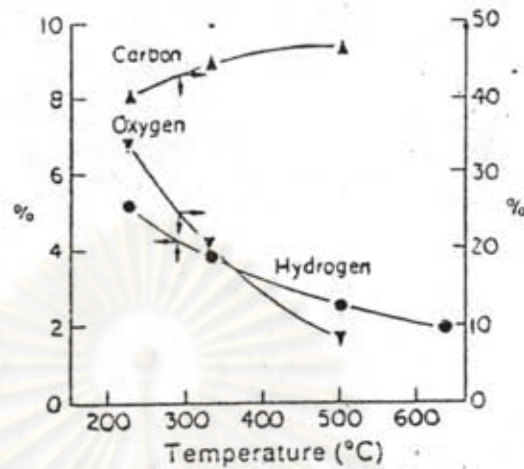
สำหรับคุณสมบัติผลิตภัณฑ์ที่ได้ต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิสต่อจะพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณคาร์บอนจะเพิ่มขึ้น และปริมาณออกซิเจน และไฮโดรเจนจะลดลง ดังแสดงในรูป 2.13 จากรูปจะพบว่าช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 280 องศาเซลเซียส ปริมาณของออกซิเจน และไฮโดรเจนลดลง อย่างรวดเร็วอาจเนื่องมาจากเกิดไอน้ำ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ กรดฟอร์มิก และกรดอะซิติกขึ้นจากกระบวนการไพโรไลซิส ส่วนช่วงอุณหภูมิระหว่าง 280 ถึง 500 องศาเซลเซียส ยังมีการเกิดก๊าซที่เผาไหม้ได้ และไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน ไฮโดรเจนฯ ขึ้นอันเป็นผลให้ปริมาณออกซิเจน และไฮโดรเจนในแกลบลดลง ในขณะที่ปริมาณคาร์บอนสูงขึ้นเนื่องจากสารอินทรีย์ถูกไล่ออกจากแกลบ เป็นผลทำให้แกลบมีปริมาณสูงขึ้นเช่นเดียวกัน

James และ Rao (1986) ได้ศึกษาถึงการสลายตัวทางความร้อนของแกลบโดยทำการตรวจสอบด้วยเครื่องมือที่ใช้การวิเคราะห์ความร้อนแบบพลวัต (dynamic thermo analytic techniques) ได้แก่ DTA (Differential Thermal Analysis), TG (Thermogravimetry), DTG (Differential Thermogravimetry) และการให้ความร้อนที่อุณหภูมิคงที่



ที่มา : Hamad (1981)

รูปที่ 2.12 ปริมาณสารระเหยที่สลายตัวออกมาที่เวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิการไพโรไลซิส 400 องศาเซลเซียส



ที่มา : Hamad (1981)

รูปที่ 2.13 ปริมาณของคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ที่อุณหภูมิของการไพโรไลซิสต่างๆ

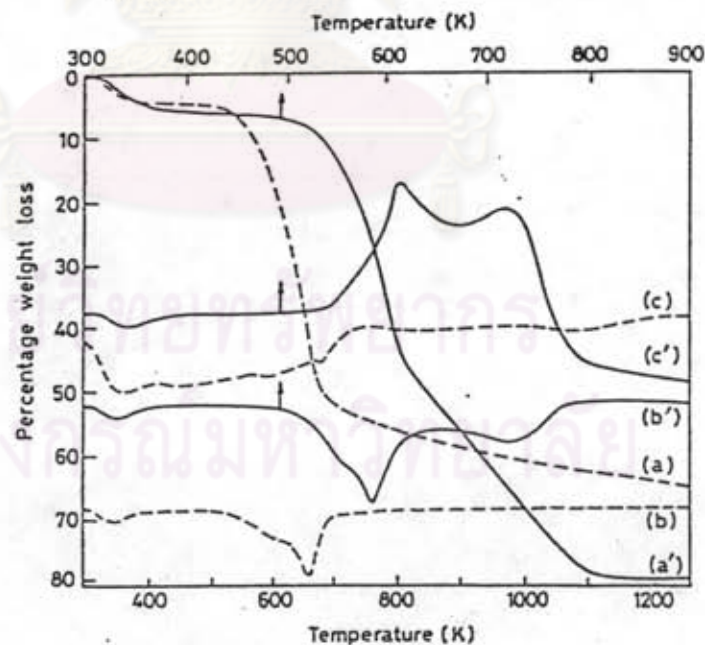
จากรูปที่ 2.14 a', b', c' เป็นกราฟทางอุณหภูมิของแกลบเผาที่สภาวะอากาศหนึ่งพบว่ามีการสลายตัวอยู่ 2 ช่วง แต่สำหรับกราฟทางอุณหภูมิในสภาวะที่ไม่มีออกซิไดซ์ (a, b, c) เช่นบรรยากาศก๊าซไนโตรเจน กราฟที่ได้จะแตกต่างกันมาก นอกจากนี้อัตราการไหลของก๊าซก็มีผลต่อการสูญเสียน้ำหนักของแกลบด้วย

การสลายตัวของแกลบทางความร้อนจะอธิบายถึงพฤติกรรมของการสลายตัวของสารที่มีองค์ประกอบหลัก ได้แก่ เซลลูโลส ลิกนิน และเถ้า สารพวกเซลลูโลส และลิกนินจะมีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 327-377 องศาเซลเซียส และ 227-500 องศาเซลเซียสตามลำดับ

จากรูปที่ 2.14 เมื่อพิจารณากราฟ TG และ DTG พบว่าน้ำหนักที่สูญเสียในช่วงอุณหภูมิ 52-102 องศาเซลเซียสจะเป็นการสูญเสียน้ำเป็นส่วนใหญ่ และการสูญเสียน้ำหนักส่วนใหญ่ประมาณ 45 ถึง 65 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 370-350 องศาเซลเซียส จะเป็นการสลายตัวของสารอินทรีย์ไปเป็นสารระเหยที่สามารถเผาไหม้ได้ น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และซาร์ ซึ่งสารระเหยเหล่านี้เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนจะเกิดการเผาไหม้มีเปลวไฟเกิดขึ้นให้พีคแรกของการคายความร้อนดังจะเห็นได้จากกราฟ DTA ส่วนในบรรยากาศของไนโตรเจนจะไม่เกิดการเผาไหม้ของสารระเหยขึ้น และพีคที่สองของการคายความร้อนในสภาวะของอากาศจะเป็นการเผาไหม้ของพวกเซลลูโลส และลิกนิน

จากกราฟ DTG จะมีพีคปรากฏขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าพีคแรกของการคายความร้อน ในกราฟ DTA ซึ่งให้เห็นว่าเป็นการปลดปล่อยสารระเหยจากแกลบก่อนที่จะเกิดการเผาไหม้ สัดส่วนของความสัมพันธ์ของการเผาไหม้ขึ้นอยู่กับความสามารถในการออกซิไดซ์ดังแสดงในรูปที่ 2.15 จะพบว่าพีคการคายความร้อนสูงสุดจะขึ้นกับอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน ซึ่งจะช่วยให้เกิดการเผาไหม้อย่างรวดเร็วทำให้เกิดการคายความร้อนเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเฉพาะที่ และอัตราการกลายเป็นก๊าซเพิ่มมากขึ้นสนับสนุนให้เกิดการเผาไหม้ และการสลายตัวของพวกเซลลูโลสได้อย่างสมบูรณ์

Hunt และคณะ (1984) ได้ทำการทดลองผลิตซิลิกอนบริสุทธิ์ โดยมีการสกัดสิ่งเจือปนที่อยู่ในแกลบ ได้แก่พวกอ็อกซิเจนบวกต่างๆ ที่มีอยู่ในแกลบด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.9 จะเห็นได้ว่าการชะล้างแกลบโดยต้มกับกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1:10 เป็นเวลา 15 นาที สามารถลดปริมาณแคลเซียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม และแมงกานีส ลงได้ 40 ถึง 100 เท่า และลดปริมาณโซเดียม ฟอสฟอรัส และกำมะถัน ลงได้ 3 ถึง 8 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับสิ่งเจือปนที่มีอยู่เดิมจากตารางที่ 2.5 จากนั้นนำแกลบที่ได้ไปทำการไพโรไลซิสในฟลูอิดไธซ์เบดที่ทำจากควอท์ซ์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยมีการผ่านก๊าซไนโตรเจน

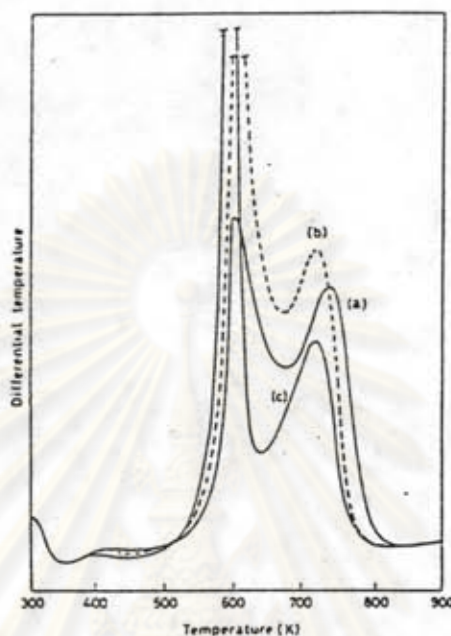


ที่มา : James และ Rao (1986)

รูปที่ 2.14 กราฟ TG,DTG และ DTA ของแกลบในสภาวะ

(a), (b), (c) : บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน

(a'), (b'), (c') : อากาศ



ที่มา : Jame และ Rao (1986)

รูปที่ 2.15 กราฟ DTA ของแกลบที่อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน

(a) 0.3 ลิตรต่อชั่วโมง (b) 0.9 ลิตรต่อชั่วโมง

(c) 1.8 ลิตรต่อชั่วโมง

อย่างต่อเนื่องที่อัตราการไหล 1 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปเป็น 800 องศาเซลเซียส นาน 15 นาที พบว่า น้ำหนักผลิตภัณฑ์จะลดลง 1 ใน 3 ส่วนจากน้ำหนักเริ่มต้น และประมาณ 65 เปอร์เซ็นต์ของแกลบที่ใช้จะเปลี่ยนไปเป็นสารระเหย และได้ผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วนอะตอมต่อโมเลกุลของคาร์บอนต่อซิลิกอน ไดออกไซด์เท่ากับ 4:1 ซึ่งสามารถปรับให้ค่าลดลงเป็น 2:1 เพื่อให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ได้โดยควบคุมการเผาไหม้

James และ Rao (1986) พบว่า เถ้าที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อนำมาเผาอีกครั้งที่อุณหภูมิสูงขึ้น เถ้าที่ได้จะมีคุณสมบัติที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น และเช่นเดียวกัน การเผาที่อุณหภูมิต่ำในช่วงเวลาหนึ่งนานๆกับการเผาเป็นช่วงๆ คุณสมบัติของเถ้าที่ได้จะเป็นไปตามจำนวนชั่วโมงที่ทำการเผา

ตารางที่ 2.9 ปริมาณสิ่งเจือปนที่เหลืออยู่หลังการต้มกรดไฮโดรคลอริกที่สภาวะต่างๆ

T(h)	0.25	0.25	5.0
Ratio (HCl:H ₂ O)	1:3	1:10	1:10
Temp. (°C)	Boil	Boil	50
Impurity*	Concentration(ppmw)		
Al	40	40	20
B	1	1	< 1
Ca	30	20	150
Fe	4	4	15
K	5	5	200
Mg	15	5	90
Mn	5	3	50
Na	10	5	15
Ti	1	5	5

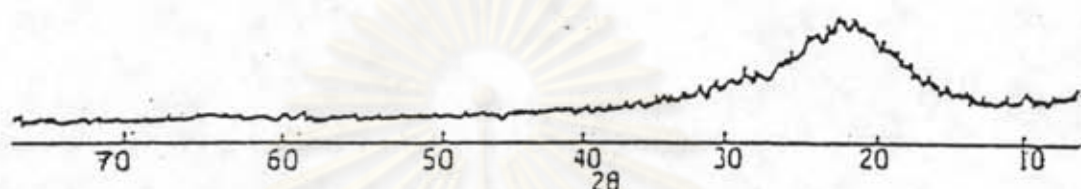
* Other impurities < 1 ppmw

ที่มา : Hunt และ คณะ (1984)

ถ้าที่ได้จากแกลบไม่ผ่านการปรับสภาพจะพบผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700 องศาเซลเซียส ไม่ว่าจะใช้เวลานานเท่าใด และจากการทดลองพบว่าจะมีผลึกเกิดขึ้นบางส่วนในช่วงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ใช้เวลาเผา 30 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาเผา 3 ชั่วโมง

ถึงแม้ว่าปกติรูปผลึกคริสโตบาไลต์(cristobalite)จะไม่มีเสถียร แต่สิ่งเจือปนที่มีอยู่ในถ้าสามารถทำให้เสถียรได้โดยเฉพาะอย่างยิ่งพวกโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ซึ่งจากตัวอย่างที่มีโซเดียม โพแทสเซียม และแคลเซียมออกไซด์อยู่จะเร่งให้เกิดผลึกคริสโตบาไลต์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติ นอกจากนี้สิ่งปนเปื้อนพวกอ็อกซิเจนก็เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนรูปผลึกจากอสัณฐาน(amorphous) ไปเป็นผลึกรูปคริสโตบาไลต์

ในการตรวจสอบรูปผลึกของซิลิกาในถ่านนั้น ใช้เทคนิค เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction) พบว่าลักษณะการเกิดรูปผลึกจะเปลี่ยนจากรูปผลึกฐานไปเป็นคริสโตไบไลต์ และ ไตรติไมต์ (tridymite) ตามลำดับ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เวลา และสิ่งปนเปื้อนที่มีอยู่ ซึ่งกราฟดิฟแฟรกโตแกรมที่เกิดขึ้นแสดง ได้ดังรูปที่ 2.16



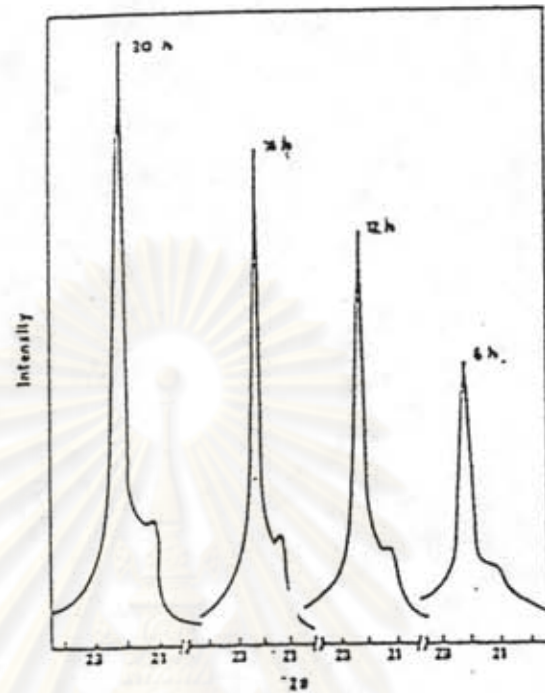
ที่มา : Kapur (1981)

รูปที่ 2.16 กราฟดิฟแฟรกโตแกรมของถ่านที่ทำการเผาไหม้แกลบนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 2.17 แสดงถึงเวลาในการเผาที่มีต่อปริมาณผลึกที่เกิดขึ้น จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้ เวลาในการเผาเพิ่มขึ้น ปริมาณผลึกของซิลิกาในถ่านเพิ่มขึ้นด้วย

Lin และคณะ (1986) ได้ทำการการศึกษาถึงการไพโรไลซิสอย่างรวดเร็วของแกลบน ในเครื่องไพโรไลซิสแบบคูรีพอยท์ (curie-point pyrolyser) ที่มีอัตราการให้ความร้อน 1500 ถึง 2000 องศาเซลเซียสต่อวินาที จากการทดลองพบว่า การไพโรไลซิสขั้นแรกจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ ระหว่าง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์ คือ ทาร์ สารอินทรีย์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และไอน้ำ เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์หนักบางส่วนที่ได้จากการไพโรไลซิสขั้นแรกจะแตกตัวไปเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรคาร์บอน ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณชาร์ที่เหลืออยู่จะลดลงจนกระทั่งคงที่ที่ 24 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งค่าที่ได้นี้ต่ำกว่าค่าจากการทดลองใน TGA ที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ 10 เปอร์เซ็นต์ ส่วนผลของ เวลาต่อการปลดปล่อยสารระเหยจะมีความสำคัญที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส เพราะที่ อุณหภูมิสูงกว่านี้จะเกิดการไพโรไลซิสอย่างรวดเร็ว ทำให้สารระเหยถูกปลดปล่อยอย่างสมบูรณ์ในช่วงการเพิ่มความร้อน ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้จากการไพโรไลซิสเซลลูโลส และลิกนิน จะได้ ทาร์ และชาร์ตามลำดับ โดยปริมาณชาร์ และสารระเหยที่ได้จากการการไพโรไลซิสสามารถ ประมาณได้จากปริมาณผลิตภัณฑ์ของการไพโรไลซิสเซลลูโลสรวมกับลิกนินในแต่ละตัว



ที่มา : Jame และ Rao (1986)

รูปที่ 2.17 เวลาที่มีผลกระทบต่อปริมาณผลึกซิลิกาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส *

Chakraverty และคณะ (1988) ได้ศึกษาถึงการเผาไหม้แกลบที่ผ่านการล้างกรดและไม่ได้ผ่านการล้างกรด เพื่อผลิตอสังฐานซิลิกาบริสุทธิ์ โดยใช้กรดต่างๆ คือ กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก และกรดไนตริกเพื่อกำจัดโลหะออกจากแกลบ ตารางที่ 2.10 แสดงถึงผลของการชะล้างแกลบด้วยกรดพบว่าแกลบที่ไม่ได้ผ่านการล้างกรดจะมีปริมาณสิ่งปนเปื้อนสูง ส่วนใหญ่จะเป็น โซเดียม โพแทสเซียม และแคลเซียม เมื่อผ่านการล้างกรดปริมาณสิ่งปนเปื้อนจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ปริมาณโลหะหลังจากผ่านการล้างด้วยกรดซัลฟูริกจะสูงกว่าการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก และกรดไนตริก นอกจากนี้ยังเกิดซิลเฟตของโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทที่ละลายน้ำได้น้อยจึงกำจัดโลหะออกได้ไม่มากนัก ดังนั้นกรดซัลฟูริกจึงไม่เหมาะสมกับการล้างแกลบ และจากการเปรียบเทียบระหว่างการใช้กรดไฮโดรคลอริก และกรดไนตริก พบว่ากำจัดโลหะออกได้ในปริมาณใกล้เคียงกัน ยกเว้นเหล็กที่กรดไนตริกกำจัดออกได้น้อยกว่าจึงใช้กรดไฮโดรคลอริกในการทดลอง การเพิ่มความเข้มข้นของกรดสามารถกำจัดโลหะออกได้เพิ่มขึ้น แต่เมื่อพิจารณาทางเศรษฐศาสตร์จะเห็นได้ว่าไม่คุ้มค่า ดังนั้นการใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้นต่ำก็เพียงพอต่อการล้างแกลบ

ตารางที่ 2.10 ผลของการชะล้างแกลบด้วยกรดต่อการกำจัดโลหะที่มีอยู่

Treatment	Metallic ingredients as oxides (p.p.m.)								
	Na	K	Ca	Fe	Mg	Mn	Zn	Cu	Total
Untreated	5125	11750	7042	946	2562	1192	179	31	28827
1 N HCl treated	46	50	58	362	187	19	19	6	747
3 N HCl treated	33	33	46	262	146	7	19	6	552
5 N HCl treated	25	HD	25	146	125	3	19	6	349
11.3 N HCl treated	12	HD	8	129	125	3	17	6	300
1 N H ₂ SO ₄ treated	87	25	2500	233	729	25	102	12	3713
4.5 N H ₂ SO ₄ treated	92	25	2417	225	646	25	98	6	3534
9 N H ₂ SO ₄ treated	75	25	2500	229	625	19	85	6	3564
18 N H ₂ SO ₄ treated	75	50	2667	217	625	24	83	6	3747
36 N H ₂ SO ₄ treated	117	100	3333	221	437	171	98	6	4483
4.5 N HNO ₃ treated	17	25	19	500	83	19	17	3	688
9 N HNO ₃ treated	8	25	11	442	83	12	12	6	599
18 N HNO ₃ treated	4	25	7	392	62	6	12	HD	508
1 N HCl + 4.5 N HNO ₃ (1:3)	4	25	3	375	52	12	19	6	496

ที่มา : Chakaverty และคณะ (1988)

ตารางที่ 2.11 ผลของการชะล้างแกลบด้วยกรด และอุณหภูมิในการเผาไหม้ต่อเวลาที่ต้องการให้ได้เถ้าสีฐานสีขาว (ตัวอย่าง ใช้แกลบสด 40 เมช ปริมาณ 5 กรัม)

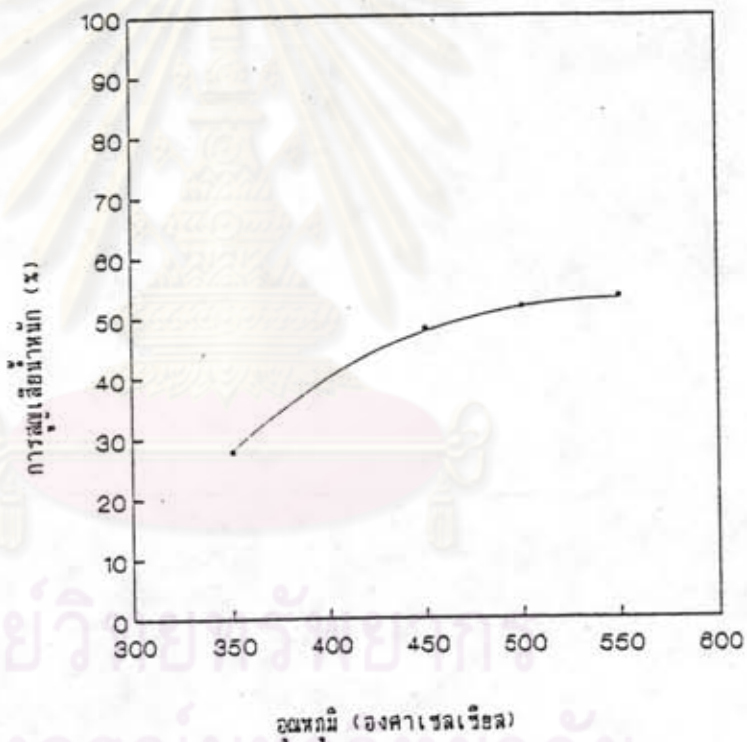
Treatment	Combustion temperature (°C)									
	300		400		500		600		700	
	Approx. time (h)	Colour of ash	Approx. time (h)	Colour of ash	Approx. time (h)	Colour of ash	Approx. time (h)	Colour of ash	Approx. time (h)	Colour of ash
Untreated	24	Black	24	Brown	5	Light brown (whitish)	3.5	Light brown (whitish)	1.5	Light brown (whitish)
1 N HCl treated	24	Black	24	Brown	5	White	3.5	White	1.5	White
3 N HCl treated	24	Black	24	Brown	5	White	3.5	White	1.5	White
5 N HCl treated	24	Black	24	Brown	5	White	3.5	White	1.5	White

ที่มา : Chakaverty และคณะ (1988)

อุณหภูมิ และ เวลาจะเป็นตัวแปรสำคัญต่อการเผาเพื่อให้ได้เถ้าสีขาวดังแสดง ในตารางที่ 2.11 จะเห็นได้ว่า การใช้อุณหภูมิสูงขึ้นจะใช้เวลาในการเผาไหม้สมบูรณ์ลดลง และแกลบที่ผ่านการล้างด้วยกรดหลังจากผ่านการเผาไหม้สมบูรณ์แล้วจะได้เถ้าสีขาว แสดงถึงกรดกำจัดโลหะ อันจะทำให้เถ้ามีสีอ่อนเจือปน และการล้างด้วยกรดก็ไม่ส่งผลให้ใช้เวลาในการเผาไหม้สมบูรณ์ลดลง

นายพงษ์ศักดิ์ ฟองเพชร (2535) ได้ทดลองผลิตซิลิกาจากแกลบด้วยเทคนิคฟลูอิดไอเซชัน โดยผ่านการต้มกับกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลต่อลิตร ประมาณ 3 ชั่วโมง แล้วนำแกลบที่ได้ไปผ่านการไพโรไลซิสในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการไหล 6.6 ลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เพื่อกำจัดสารระเหยที่ขัดขวางการเกิดสภาวะฟลูอิดไอเซชันออกไป ซึ่งแสดงการสูญเสียน้ำหนักดังรูปที่ 2.18

จากการทดลองในสภาวะที่เหมาะสมจะได้เถ้าซิลิกาสีขาว ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงในรูปของอสัณฐานซิลิกา และมีสิ่งปนเปื้อนที่มีองค์ประกอบหลัก คือ แคลเซียม ส่วนพวกอัลคาไลของธาตุนั้นๆอยู่เล็กน้อย



ที่มา พงษ์ศักดิ์ (2535)

รูปที่ 2.18 เปรอ์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักของแกลบที่อุณหภูมิต่างๆ ที่อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 6.6 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที