

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การกำจัดค่ามธันในถ่านหินโดยใช้สารละลายเฟอริกซัลเฟต



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

รฟ.  
๗ ๒๙๖๗

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เลขหน้.....๕๓๕๓

เลขทะเบียน.....40064

ปีการศึกษา 2543

วัน, เดือน, ปี.....๒๔ ก.ค. ๒๕๔๔

b.....  
i.....

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# REMOVAL OF SULFUR IN COAL BY FERRIC SULFATE SOLUTION



A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the  
Requirement for the Degree of Bachelor of Science

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

2000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต

โดย

นางสาวปวีณา เจนบุรณะยนต์

นางสาวอัญชติ เกียรติพัฒนา

ภาควิชา

เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
อนุมัติให้นำโครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



(ผศ.ดร. สมศักดิ์ วรมงคลชัย)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

คณะกรรมการ โครงการพิเศษ



(ผศ.ดร. ตะวัน สุน้อย)

ประธานกรรมการ



(ดร. ชลลดา ฤตวิรุฬห์)

กรรมการ



(อาจารย์อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต
นักศึกษา	นางสาวปวีณา เจนบุรณะยนต์ นางสาวอัญชลี เกียรติพัฒนา
อาจารย์ผู้ควบคุมโครงการพิเศษ	อาจารย์ อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล
ระดับการศึกษา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2543

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ จังหวัดลำปาง โดยทำปฏิกิริยากับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต ถ่านหินจะถูกนำมาบดและร่อนให้มีขนาด 75 ถึง 150 ไมครอน จากนั้นผสมกับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยใช้ปริมาณถ่านหิน 50 กรัมต่อสารละลาย 500 มิลลิลิตร ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ต่อกับใบพัดกวน ซึ่งกวนด้วยความเร็วรอบ 200 ถึง 300 รอบต่อนาที ทำการศึกษาอิทธิพลของเวลาและอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติของถ่านหิน การนำกลับมาใช้ใหม่ของสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต โดยนำไปทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจน และจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไพไรต์ จากการศึกษาพบว่า การลดลงของกำมะถันไพไรต์ กำมะถันรวม และถ้าจะเพิ่มขึ้นสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลา ขณะที่ค่าความร้อนจะสูงขึ้น สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่นำกลับมาใช้ใหม่โดยทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนจะมีประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันเทียบเท่ากับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ยังไม่ถูกนำมาใช้ ข้อมูลทางจลนศาสตร์จะถูกอธิบายโดยแบบจำลองแกนกลางหุดตัวที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา พบว่าขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา คือ ขั้นตอนการแพร่ของเฟอร์ริกไอออนผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ และปฏิกิริยานี้มีอันดับของปฏิกิริยาเป็นสองเมื่อเทียบกับไพไรต์

<b>Special project title</b>	Removal of Sulfur in Coal by Ferric Sulfate Solution
<b>Name</b>	Miss Paweena Janburanayon Miss Anchalee Keatpattana
<b>Special project advisor</b>	Mr. Amnat Permsubscul
<b>Department</b>	Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
<b>Academic year</b>	2000

### Abstract

This research studied the removal of sulfur in Mae Moh coal from Lampang province by reacting with ferric sulfate solution. Coal was crushed and screened into 75-150 micron particles, and then mixed with 1 M ferric sulfate solution at loading of 50 g / 500 ml. Solution in reactor was fitted with an agitator speed of 200-300 rpm.

The effect of reaction time and temperature on properties of treated coal, regeneration of ferric sulfate solution by reaction with oxygen and kinetics of coal desulfurization have been investigated. Reduction of pyrite sulfur, total sulfur, and ash content were found to increase with increasing temperature and time, while calorific value increased. Ferric Sulfate was regenerated with oxygen, the efficiency is similar to fresh ferric sulfate for leaching sulfur in coal.

The kinetic data was described by the unreacted shrinking core model, indicating that the desulfurization is controlled by ash layer diffusion. The order of reaction with respect to pyrite was second order.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย คณะผู้จัดทำโครงการพิเศษ  
ได้รับความอนุเคราะห์จึงใคร่ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณอาจารย์อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำตลอดจน  
ให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ผศ. ดร. ตะวัน สุขน้อย และ ดร. ชลลดา ฤตวิรุฬห์ และอาจารย์ภาควิชา  
เคมี คณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ให้คำปรึกษาในระหว่างการดำเนินโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณกรมทรัพย์สินที่ให้ความอนุเคราะห์ถ่านหินแม่เมาะ สำหรับโครงการ  
พิเศษนี้ เจ้าหน้าที่วิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ฝ่ายธุรการ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ที่ให้ความ  
ร่วมมือ และอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานโครงการพิเศษนี้ให้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

นอกเหนือจากบุคคลที่ได้กล่าวมาแล้วยังมีบุคคลอีกหลายท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ และให้  
กำลังใจตลอดโครงการพิเศษนี้ ทางผู้จัดทำใคร่ขอขอบคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ปวีณา เจนบูรณะยนต์

อัญชลี เกียรติพัฒนา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนและการดำเนินงาน	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
1.6 แผนการดำเนินงานวิจัย	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	
2.1 ถ่านหิน	5
2.1.1 ประเภทของถ่านหิน	5
2.1.2 โครงสร้างและสารประกอบของถ่านหิน	7
2.2 กำมะถันในถ่านหิน	11
2.2.1 กำมะถันไพไรต์	11
2.2.2 กำมะถันซัลเฟต	12
2.2.3 กำมะถันอินทรีย์	12
2.3 การกำจัดกำมะถัน	14
2.3.1 วิธีกำจัดกำมะถันทางกายภาพ	14
2.3.2 วิธีกำจัดกำมะถันทางเคมี	14
2.4 กระบวนการในการกำจัดกำมะถันทางเคมี	19
2.4.1 กระบวนการกำจัดกำมะถันโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 แบบจำลองทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหิน ด้วยสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต	21
2.5.1 การหาขั้นตอนการควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา	21
2.5.2 การหาอัตราของปฏิกิริยา อันดับปฏิกิริยา และพลังงานกระตุ้น	29
2.6 ผลการทดลองและงานวิจัยทั้งภายในและต่างประเทศ	31
บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย	
3.1 สารเคมี	33
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	33
3.3 การดำเนินการวิจัย	34
3.4 ขั้นตอนการทดลอง	34
3.4.1 การเตรียมถ่านหิน	34
3.4.2 การทำปฏิกิริยา	34
3.4.3 การนำกลับมาใช้ใหม่ของสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต	35
3.5 การวิเคราะห์ถ่านหิน	38
3.5.1 การวิเคราะห์ปริมาณธาในถ่านหินตัวอย่าง	38
3.5.2 การหาค่าความร้อนของถ่านหิน	39
3.5.3 การหาปริมาณกำมะถันรวม	40
3.5.4 การวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันซัลเฟต	41
3.5.5 การหาปริมาณกำมะถันไพไรต์	43
3.5.6 การหาปริมาณกำมะถันอินทรีย์	44
3.6 การวิเคราะห์หาปริมาณของเหล็ก (II) ในสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต	45
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 สมบัติของถ่านหินก่อนการกำจัดกำมะถัน	46
4.2 การศึกษาเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันใน ถ่านหิน โดยใช้สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต	48
4.3 การศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต	57

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4 จลนศาสตร์ของกำมะถันไฟไรต์	61
4.4.1 การหาขั้นตอนการควบคุมปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไฟไรต์ โดยใช้แบบจำลอง Shrinking – Core Model	61
4.4.2 การศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟไรต์	65
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	
5.1 สมบัติของถ่านหินก่อนการกำจัดกำมะถัน	73
5.2 ผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาศัลไฟด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟต	73
5.3 ผลจากการศึกษาการรีเจนเนอเรตสารละลายเฟอริกซัลเฟตด้วยก๊าซ ออกซิเจนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส	74
5.4 ผลจากการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไฟไรต์	74
บรรณานุกรม	76
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก การคำนวณความเข้มข้นของไฟไรต์ในถ่านหิน	78
ภาคผนวก ข การคำนวณ $t/T$ และ $r_c/R$ ของขั้นตอนต่างๆ ตามแบบ จำลอง Shrinking – Core Model	80

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนของธาตุที่มีอยู่ในถ่านหิน	6
ตารางที่ 2.2 การแบ่งลำดับถ่านหิน (rank) ตามสมบัติของถ่านหิน	8
ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมธาตุในถ่านหินลำดับต่างๆ	9
ตารางที่ 2.4 แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน	11
ตารางที่ 2.5 กระบวนการทางเคมีในการกำจัดกำมะถัน	15
ตารางที่ 3.1 ศึกษาผลของเวลาและอุณหภูมิที่มีต่อการกำจัดกำมะถันในถ่านหิน	37
ตารางที่ 3.2 ศึกษาการนำสารละลายเฟอริกซัลเฟตกลับมาใช้ใหม่โดยการรีเจนเนอเรตด้วยก๊าซออกซิเจน	37
ตารางที่ 4.1 สมบัติของถ่านหินเหมืองแม่เมาะก่อนการกำจัดกำมะถัน	46
ตารางที่ 4.2 สมบัติของถ่านหินหลังจากผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟต ที่เวลา 1 2 4 และ 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 80 และ 100 °C	48
ตารางที่ 4.3 แสดงผลของร้อยละการลดลงของเถ้าและการเพิ่มขึ้นของของค่าความร้อนของถ่านหินหลังจากปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟต ที่เวลา 1 2 4 และ 6 ชั่วโมง	49
ตารางที่ 4.4 แสดงผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการลดลงของกำมะถันซัลเฟต กำมะถันไพไรต์ กำมะถันอินทรีย์ และกำมะถันรวม	50
ตารางที่ 4.5 แสดงปริมาณของ $Fe^{2+}$ ที่วิเคราะห์ได้จากสารละลายเฟอริกซัลเฟตก่อนและหลังการรีเจนเนอเรตด้วยก๊าซออกซิเจน	58
ตารางที่ 4.6 แสดงสมบัติต่างๆ ของถ่านหินที่วิเคราะห์ได้จากสารละลายเฟอริกซัลเฟตก่อนและหลังการรีเจนเนอเรตด้วยก๊าซออกซิเจน	58
ตารางที่ 4.7 แสดงผลของร้อยละการลดลงหรือเพิ่มขึ้นของสมบัติต่างๆ ของถ่านหินหลังทำปฏิกิริยากับสารละลายเฟอริกซัลเฟตหลังการรีเจนเนอเรตด้วยก๊าซออกซิเจน	58
ตารางที่ 4.8 ค่าสัดส่วนการเปลี่ยน, $v/T$ และ $r_c/R$ ของปฏิกิริยาการกำจัดไพไรต์ที่อุณหภูมิต่างๆ	62

## สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 4.9 ค่าร้อยละกำมะถันไฟไรต์ ความเข้มข้นของไฟไรต์ ( $C_p$ ) ในถ่านหิน แม่เมาะที่เวลาและอุณหภูมิต่างๆ กัน	63
ตารางที่ 4.10 ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา ( $k_2$ ) ที่อุณหภูมิต่างๆ	71
ตารางที่ 4.11 ความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยากับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการ กำจัดกำมะถันในถ่านหินตามกฎของอาร์เรเนียส	72
ตารางที่ ก.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง $t/T$ กับ $r_c/R$ ของชั้นตอนทั้ง 3 ชั้นตอนตาม แบบจำลอง Shrinking – Core Model	78



## สารบัญรูป

	หน้า	
รูปที่ 2.1	สารประกอบอินทรีย์ที่มีในถ่านหิน	9
รูปที่ 2.2	โครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหิน	10
รูปที่ 2.3	โครงสร้างผลึกทางอินทรีย์ของถ่านหิน	10
รูปที่ 2.4	ลักษณะ โครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไดซัลไฟด์ ในโครงสร้างของถ่านหิน	13
รูปที่ 2.5	กระบวนการเมเยอร์	20
รูปที่ 2.6	ลักษณะการแพร่ผ่านของไอออนของ Shrinking – Core Model	22
รูปที่ 2.7	ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาตามแบบจำลองของ Shrinking – Core Model	23
รูปที่ 2.8	ขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มตามแบบจำลอง Shrinking – Core Model	24
รูปที่ 2.9	แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นของเฟอริกไอออนเมื่อการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา	26
รูปที่ 2.10	แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นของเฟอริกไอออนเมื่อเกิดปฏิกิริยาควบคุม อัตราเร็วปฏิกิริยา	28
รูปที่ 3.1	แผนภาพแสดงขั้นตอนการนำสารละลายเฟอริกซัลเฟตกลับมาใช้ใหม่ โดยการ Regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจน	36
รูปที่ 4.1	ถ่านหินที่ยังเป็นก้อน	47
รูปที่ 4.2	ถ่านหินบดแยกขนาด	47
รูปที่ 4.3	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและอุณหภูมิ กับ ร้อยละของปริมาณเถ้า	51
รูปที่ 4.4	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและอุณหภูมิ กับ ร้อยละการลดลงของ ปริมาณเถ้า	51
รูปที่ 4.5	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและอุณหภูมิ กับ ร้อยละของค่าความร้อน	52
รูปที่ 4.6	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและอุณหภูมิ กับ ร้อยละการเพิ่มขึ้นของ ค่าความร้อน	52
รูปที่ 4.7	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและอุณหภูมิ กับ ร้อยละของปริมาณ กำมะถันไฟไรต์	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและอุณหภูมิ กับ ร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันไฟโรต์	53
รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและอุณหภูมิ กับ ร้อยละของปริมาณกำมะถันรวม	54
รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและอุณหภูมิ กับ ร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวม	54
รูปที่ 4.11 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติต่างๆ กับครั้งที่ของการรีเจนเนอเรต	59
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนกับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ สำหรับประมาณค่า $\tau$	63
รูปที่ 4.13 การหาขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา	64
รูปที่ 4.14 กราฟระหว่าง $\ln C_p$ กับเวลาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	66
รูปที่ 4.15 กราฟระหว่าง $\ln C_p$ กับเวลาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส	66
รูปที่ 4.16 กราฟระหว่าง $\ln C_p$ กับเวลาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส	67
รูปที่ 4.17 กราฟระหว่าง $1/C_p$ กับเวลาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	67
รูปที่ 4.18 กราฟระหว่าง $1/C_p$ กับเวลาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส	68
รูปที่ 4.19 กราฟระหว่าง $1/C_p$ กับเวลาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส	68
รูปที่ 4.20 กราฟระหว่าง $[1/(1-x)]-1$ กับเวลาที่อุณหภูมิ 60, 80, และ 100 องศาเซลเซียส	70
รูปที่ 4.21 กราฟ $\ln k_2$ กับ $1/T$ ของปฏิกิริยาการกำจัดไฟโรต์ในถ่านหินด้วยสารละลายเพอริกซัลเฟตเข้มข้น 1.0 โมล/ลิตร	71

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการพิเศษ

ถ่านหินเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีความสำคัญมาก เกิดจากการสะสมทับถมของซากพืชซากสัตว์ต่างๆเป็นเวลาหลายสิบล้านปีขึ้นไป และเริ่มเปลี่ยนแปลงไปเป็นถ่านหินตามลักษณะต่างๆ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เช่น พีท (peat) ลิกไนต์ (lignite) ซับบิทูมินัส (subbituminous) บิทูมินัส (bituminous) และแอนทราไซต์ (anthracite)

ประเทศไทยมีถ่านหินชนิดลิกไนต์ที่จัดว่ามีคุณภาพต่ำ ให้ความร้อนประมาณ 2,000-6,000 แคลอรี/กรัม เป็นจำนวนมาก และเนื่องจากสาเหตุการขาดแคลนพลังงานของโลกที่เกิดจากการขึ้นราคาน้ำมันของกลุ่มประเทศอาหรับ ทำให้มีการวางแผนเร่งรัดพัฒนาการนำเอาถ่านหินที่มีจำนวนมากในประเทศมาใช้ประโยชน์ให้ได้มากที่สุด โดยนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันในการผลิตไฟฟ้า ทดแทนน้ำมันเตาต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ อุตสาหกรรมกระดาษ โรงบ่มใบยา เป็นต้น

การนำถ่านหินมาใช้เป็นจำนวนมากในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงทำให้เกิดปัญหาที่สำคัญ อันเนื่องมาจากในถ่านหินมีปริมาณกำมะถันประกอบอยู่ประมาณร้อยละ 1 ถึง 10 ซึ่งนับว่ามากพอสมควรในการที่จะก่อให้เกิดปัญหาในด้านการเผาไหม้ เพราะเมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้แล้ว กำมะถันที่ประกอบอยู่จะรวมตัวกับออกซิเจนในอากาศกลายเป็น ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ( $\text{SO}_3$ ) ที่สามารถรวมกับน้ำในอากาศกลายเป็น กรดซัลฟูรัส ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) และกรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ซึ่งมีฤทธิ์ในการกัดกร่อนอุปกรณ์การเผาไหม้ จากสาเหตุนี้จะพบว่าการที่มีกำมะถันประกอบอยู่ในถ่านหินปริมาณสูงจะก่อให้เกิดปัญหาในด้านสถานะแวดล้อมเป็นพิษ และปัญหาในด้านการกัดกร่อนอย่างมาก ดังนั้นจึงสมควรที่จะมีการศึกษาปรับปรุงคุณภาพถ่านหินให้ดีขึ้น โดยให้ความสำคัญในการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหินก่อนนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งการกำจัดถ่านหินที่น่าสนใจคือวิธีทางเคมี ใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur) ซึ่งเป็นส่วนประกอบในถ่านหินนำมาทำปฏิกิริยากับสารที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต (Ferric sulfate,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ (Ferric chloride,  $\text{FeCl}_3$ ) ก๊าซออกซิเจน เป็นต้น หรืออาจใช้สารละลายต่าง เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide,  $\text{NaOH}$ ) โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) เป็นต้น จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทำให้สามารถลดปริมาณกำมะถันในถ่านหินได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และยังทำให้ปริมาณเถ้าลดลง ค่าความร้อนเพิ่มขึ้น ดังนั้นถ่านหินที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ เมื่อนำไปใช้งานจะสามารถลดปัญหาต่างๆ ที่เกิดจากกำมะถันที่มีในถ่านหิน ให้ลดลงเป็นที่น่าพอใจได้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการพิเศษ

1. เพื่อปรับปรุงคุณภาพถ่านหินให้ดีขึ้น โดยศึกษาถึงการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหินจากการทำปฏิกิริยาทางเคมีกับสารละลายที่เป็นตัวออกซิไดซ์ คือ เฟอร์ริกซัลเฟต
2. เพื่อศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน เช่น เวลาของปฏิกิริยา และอุณหภูมิ รวมถึงการนำสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตกลับมาใช้ใหม่โดย regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจน
3. เพื่อศึกษาจลนศาสตร์ของกระบวนการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน โดยใช้สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต

## 1.3 ขอบเขตของโครงการพิเศษ

ทำการศึกษาการใช้สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตในการทำปฏิกิริยากับกำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน และศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน เช่น เวลาของปฏิกิริยาโดยแปรเปลี่ยนเวลาเป็น 1 , 2 , 4 และ 6 ชั่วโมง และอุณหภูมิโดยแปรเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 60 , 80 และ 100 °C ทำการศึกษาถึงการนำกลับมาใช้ใหม่ของสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตโดย regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจน โดยกำหนดความเข้มข้นของสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต ขนาดถ่านหิน และอัตราการกวนให้คงที่ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาดังจลนศาสตร์ของปฏิกิริยากระบวนการกำจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยใช้สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต ในด้านของอันดับของปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตรา และขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

#### 1.4 ขั้นตอนและการดำเนินการ

1. ศึกษาหลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบการทดลอง จัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมี
3. ทำการทดลองวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆในถ่านหิน เช่น ปริมาณเถ้า ค่าความร้อน ปริมาณกำมะถันรวม กำมะถันไพไรต์ และกำมะถันซัลเฟต
4. ทำการวิเคราะห์ตัวแปรต่างๆที่มีอิทธิพลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน เช่น เวลาที่ทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ และนำสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ทำปฏิกิริยาแล้วมาทำการ regenerated ด้วยออกซิเจนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
5. สรุปและรายงานผลงานวิจัย

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการพิเศษ

1. สามารถปรับปรุงคุณภาพของถ่านหินให้ดีขึ้นได้โดยการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน หรือทำให้กำมะถันในถ่านหินมีปริมาณลดลง
2. สามารถทราบถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน และยังสามารถนำข้อมูลนี้ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้
3. นำประโยชน์จากการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหินไปใช้ในการรักษาสิ่งแวดล้อม

### 1.6 แผนการดำเนินงานวิจัย

ขั้นตอนการดำเนินงาน	มี.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.
1. ศึกษาหลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	↔								
2. ออกแบบการทดลอง จัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมี		↔	↔						
3. ทำการทดลองวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆในถ่านหิน เช่น ปริมาณเถ้า ค่าความร้อน ปริมาณกำมะถันรวม กำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต			↔	↔					
4. ทำการวิเคราะห์ตัวแปรต่างๆที่มีอิทธิพลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน เช่น เวลา อุณหภูมิ และน้ำ $Fe_2(SO_4)_3$ ที่ทำปฏิกิริยาแล้วมาทำการ regenerated ด้วยออกซิเจนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่				↔	↔	↔	↔	↔	↔
5. สรุปและรายงานผลงานวิจัย									↔

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้.

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

บทนี้จะอธิบายถึงทฤษฎีและหลักการที่เป็นพื้นฐานของโครงการพิเศษ ได้แก่ ถ่านหิน การกำจัดกำมะถันในถ่านหินและกระบวนการจลศาสตร์ที่เกี่ยวข้อง รวมถึง งานวิจัยที่ผ่านมา ดังแสดงในหัวข้อ 2.1-2.6

#### 2.1 ถ่านหิน [1]

ถ่านหิน (Coal) เป็นเชื้อเพลิงแข็งชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีการตั้งสมมติฐานกันว่าถ่านหินเกิดจากการทับถมของซากพืชพรรณไม้สิ่งมีชีวิตชั้นส่วนของพืชที่ถูกพัดพามาหรือดินโคลนที่มีอินทรีย์วัตถุถูกทับถมภายใต้พื้นดินที่มีความกดดัน และความร้อนสูงเป็นเวลานานหลายล้านปี ทำให้สิ่งเหล่านี้เน่าเปื่อย ผุพัง แล้วเกิดปฏิกิริยาทางเคมีฟิสิกส์ และชีววิทยาจนกระทั่งถูกแรงกดดันบีบอัดตัวเป็นชั้นๆ แปรสภาพเป็นชั้นของถ่านหิน โดยมีธาตุที่เป็นองค์ประกอบสำคัญคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน และอาจมีธาตุอื่นเจือปนบ้าง เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน เป็นต้น

##### 2.1.1 ประเภทของถ่านหิน

เราสามารถแบ่งชนิดของถ่านหินตั้งแต่ชนิดที่มีคุณภาพต่ำไปจนถึงถ่านหินที่มีคุณภาพสูงได้ 5 ชนิดคือ

1. ถ่านพีท (peat)
2. ถ่านลิกไนต์ (lignite)
3. ถ่านบิทูมินัส (bituminous)
4. ถ่านซับบิทูมินัส (subbituminous)
5. ถ่านแอนทราไซต์ (anthracite)

ถ่านหินประกอบด้วยธาตุต่างๆต่อไปนี้เป็น คาร์บอน ออกซิเจน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน นอกจากนี้ยังมีซิลิกอน อะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม และแมกนีเซียม ธาตุเหล่านี้เมื่อเกิดการรวมตัวกับออกซิเจนจะได้ออกไซด์ของโลหะต่างๆ เมื่อเกิดการเผาไหม้ถ่านหินจะมีการเปลี่ยนแปลงสภาพ ไฮโดรเจน และออกซิเจนจะลดลงตามลำดับเนื่องจากเกิดสารระเหย (Volatile matter) และจะทำให้อัตราส่วนของธาตุคาร์บอนของถ่านหินเพิ่มสูงขึ้นโดยขึ้นอยู่กับเวลา จากเหตุผลดังกล่าวนี้เองจึงทำให้มีการแยกชั้นของถ่านหิน และมีชื่อเรียกแตกต่างกันออกไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเปลี่ยนแปลงของธาตุที่เป็นส่วนประกอบจะเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการเปลี่ยนแปลงของถ่านหิน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 โดยไม่ได้คิดในส่วนที่เป็นความชื้นด้วย

ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนของธาตุที่มีอยู่ในถ่านหิน (% โดยน้ำหนัก) [1]

ชนิดของธาตุ ชนิดของถ่านหิน	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ออกซิเจน	ไนโตรเจน	กำมะถัน	เถ้า
ถ่านพีท	23.1	9.6	59.6	1.3	0.4	6.0
ถ่านลิกไนต์	42.4	6.7	43.3	0.7	0.7	6.2
ถ่านซับบิทูมินัส	58.8	6.0	29.6	1.3	0.3	4.0
ถ่านบิทูมินัส	79.6	4.3	4.8	1.7	1.0	7.2
ถ่านแอนทราไซต์	86.7	2.2	2.9	0.8	0.5	6.9

1. ถ่านพีท (peat) เกิดจากเศษที่เน่าเปื่อยผุพัง จัดเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำที่สุด ลักษณะของถ่านพีทเป็นสีน้ำตาล มีรูพรุนคล้ายฟองน้ำ เมื่อนำไปเผาไฟจะมีควันออกมามาก (smoky flame) มีกลิ่น (odour) ให้ค่าความร้อนต่ำ ถ่านพีทจะมีปริมาณคาร์บอนน้อยกว่าถ่านหินชนิดอื่น แต่มีความชื้นมาก
2. ถ่านลิกไนต์ (lignite) จัดเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำ มีวิวัฒนาการมาจากถ่านพีท ซึ่งอาจต้องใช้เวลาการแปรสภาพถึงหลายร้อยล้านปี ถ่านลิกไนต์ที่มีคุณภาพสูงจะเป็นสีดำหรือเรียกว่า ลิกไนต์ดำ (black lignite) เมื่อนำไปเผาไหม้จะให้ความร้อนสูงกว่าและเกิดควันน้อยกว่าถ่านพีท
3. ถ่านซับบิทูมินัส (subbituminous) เป็นถ่านหินที่จัดอยู่ระหว่างชั้นของถ่านหินลิกไนต์กับชั้นของถ่านบิทูมินัส ถ่านซับบิทูมินัสยังแบ่งออกเป็นหลายชนิด เช่น ซับบิทูมินัส A ซับบิทูมินัส B ซับบิทูมินัส C ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของธาตุต่างๆ และค่าความร้อนทางเชื้อเพลิง ถ่านหินชนิดนี้มีอายุประมาณ 200 ล้านปี
4. ถ่านบิทูมินัส (bituminous) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพสูงกว่าถ่านหินลิกไนต์กับถ่านซับบิทูมินัส จะให้ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงสูง หลังการเผาไหม้จะมีเถ้าถ่านต่ำ และเกิดควันน้อยขณะเผาไหม้ โดยทั่วไปถ่านหินชนิดนี้จะมีปริมาณคาร์บอนประมาณ 75-90 เปอร์เซ็นต์ ความชื้นประมาณ 4-6 เปอร์เซ็นต์ ค่าความร้อนเชื้อเพลิงเฉลี่ยประมาณ 8,000 กิโลแคลอรี/กิโลกรัม
5. ถ่านแอนทราไซต์ (anthracite) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพดีที่สุด มีปริมาณเนื้อถ่านมาก มีสีดำสนิท เวลาเผาไหม้เกิดควันน้อยมาก ให้ค่าความร้อนทั้งเชื้อเพลิงสูง และมีความชื้นไม่ต่ำกว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มาก ติดไฟยาก แต่เมื่อติดไฟแล้วจะเผาไหม้เป็นเวลายาวนาน ในประเทศไทยยังไม่มีการผลิตถ่านหินชนิดนี้เลย ถ่านแอนทราไซต์มีค่าความร้อนประมาณ 8,600 แคลอรี/กรัม

### 2.1.2 โครงสร้างและสารประกอบของถ่านหิน [2]

ธาตุส่วนใหญ่ที่เป็นสารประกอบของถ่านหินคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ธาตุที่ปริมาณน้อยคือกำมะถัน ไนโตรเจน ซิลิกอน อะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และดีตาเนียม ธาตุอื่นๆที่เหลือที่เป็นสารประกอบที่มีอยู่ในดินจะเป็นธาตุที่พบในถ่านหินด้วย ปริมาณธาตุต่างๆที่มีอยู่ในถ่านหินขึ้นอยู่กับกระบวนการในการเกิดถ่านหิน (Coalification) ซึ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากซากพืชไปเป็นถ่านหิน โดยอิทธิพลของความร้อนและความดัน โดยใช้เวลานานมาก การเกิดถ่านหินจะเกิดเป็นลำดับขั้นคือ พีท (peat) ลิกไนต์ (lignite) ซับบิทูมินัส (subbituminous) บิทูมินัส (bituminous) และแอนทราไซต์ (anthracite) ซึ่งเปลี่ยนแปลงและแตกต่างกันที่ปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และกำมะถันอย่างมีนัยสำคัญ พบว่าเมื่อลำดับถ่านหิน (rank) หรือคุณภาพถ่านหินสูงขึ้น ถ่านหินจะมีปริมาณคาร์บอนมากขึ้นเพราะในกระบวนการเกิดถ่านหินจะมีก๊าซไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน ออกไปเป็นปริมาณมากในรูปก๊าซมีเทน (methane) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และในกระบวนการ pyrolysis มีการกำจัดไฮโดรเจน และออกซิเจนอย่างสมบูรณ์ คาร์บอนยังคงอยู่ ส่วนไนโตรเจนและกำมะถันเหลือในปริมาณน้อยมาก ถ่านหินที่มีคุณภาพสูงหรือลำดับถ่านหินสูง จะมีค่าสารระเหยต่ำ ค่าคาร์บอนคงตัว และค่าความร้อนสูง ซึ่งสมบัติทั้งสามนี้เป็นพื้นฐานของการแบ่งลำดับถ่านหิน ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การแบ่งลำดับถ่านหิน (rank) ตามสมบัติของถ่านหิน [2]

Class	ASTM classification method		Ultimate analysis ratio <sup>b</sup>		
	Limits of fixed carbon <sup>a</sup> (% w/w)	Limits of heat content <sup>a</sup> (Btu/lb)	Carbon	Hydro-gen	Oxygen
I. Anthracite	86-98	-	90-97	3-5	1-3
II. Bituminous			85-90	4-5	5-10
low-volatile	68-86	-			
medium-volatile	69-78	-			
high-volatile A	<69	<14,000			
high-volatile B		13-14,000			
high-volatile C		11,500-13,000			
III. Subbituminous		8,300-11,500	75-85	5	10-20
IV. Lignitic		6,300-8,300	70-75	4-5	20-25
(plants and trees)	25-30	4,000-5,000 (1)	50-60	5-5	35-40

<sup>a</sup>Mineral-matter-free (mmf) basis. To convert to MJ/kg, multiply by 0.00232.

<sup>b</sup>Dry mineral-matter-free (dmmf) basis, normalized for exclusion of sulfur and nitrogen.

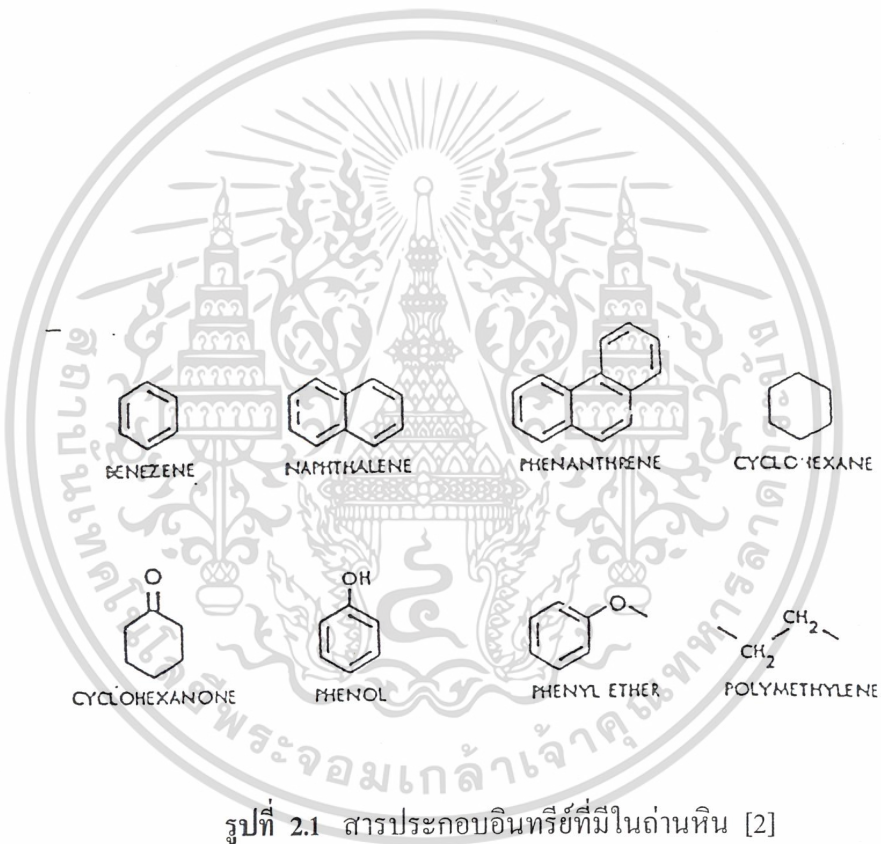
เมื่อพิจารณาสมบัติทางเคมีพบว่าโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ส่วนคือ ส่วนของโครงสร้างที่เป็นอินทรีย์ และส่วนที่เป็นแร่ธาตุ ดังนี้คือ

### 1. โครงสร้างอินทรีย์ (Organic structure)

ตารางที่ 2.2 พบว่ามีคาร์บอนประมาณ 90-97 ส่วน ไฮโดรเจน 3-5 ส่วน ออกซิเจน 1-2 ส่วน มีกำมะถันและไนโตรเจนในส่วนของโครงสร้างอินทรีย์ 1-2 ส่วน เมื่อคิดจากพื้นฐานอัตราส่วนโดยน้ำหนักอะตอมของธาตุ (atomic ratio) พบว่าไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของโครงสร้างถ่านหินดังแสดงในตารางที่ 2.3 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนจะลดลงเมื่อลำดับถ่านหินสูงขึ้น และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของออกซิเจนต่อคาร์บอนลดลง เมื่อลำดับถ่านหินสูงขึ้นเช่นเดียวกัน สารอินทรีย์ต่างๆที่เป็นสารประกอบสำคัญที่พบในโครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหินเช่น benzene , cyclohexane , cyclohexanone , methylene , naphthalene , phenol , phenylether , polymethylene , phenanthrene และสารประกอบพวก dihydroaromatic เช่น carbazole, benzathiofene และ pyridine ส่วน functional group ต่างๆที่มีคือ hydroxy , carboxy , amino และ thiol ดังแสดงในรูปที่ 2.1

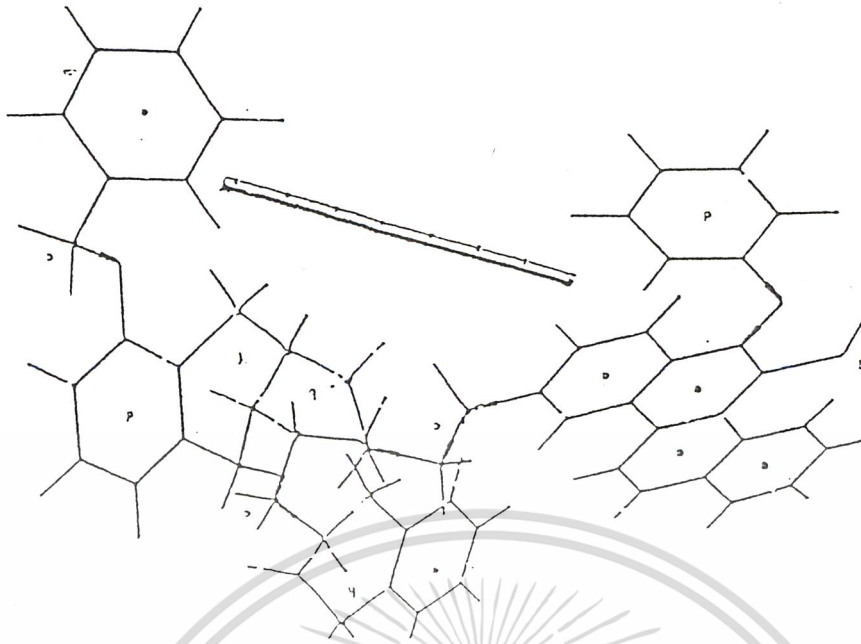
ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมธาตุในถ่านหินลำดับต่างๆ [2]

Coal rank	Atomic ratio				
	C	H	O	N	S
Anthracite	100	50	2-5	1-2	1/2-1
Bituminous	100	70	4-8	1-2	1/2-1
Subbituminous	100	80	10-20	1-2	1/2-1
Lignite	100	80	20-25	1-2	1/2-1



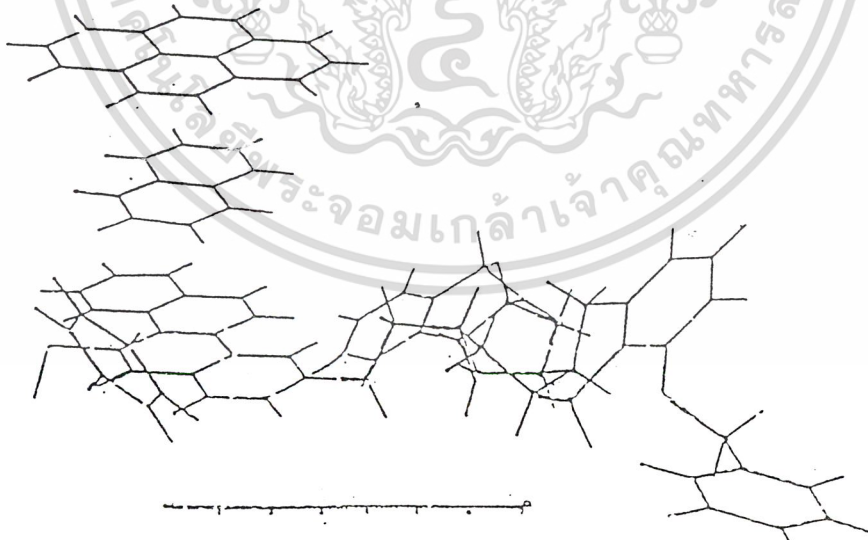
โครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ เชื่อมต่อกันด้วยพันธะเคมีเป็น crosslink polymer และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างพอลิเมอร์ polymer chain ที่พบในถ่านหินบิทูมินัสดังแสดงในรูปที่ 2.2 การวัดความสามารถการเป็นผลึก (crystallinity) ของถ่านหินวัดโดยใช้ X - ray scattering technique พบว่าเมื่อลำดับถ่านหินสูงขึ้นวงอะโรมาติกจะเชื่อมกันมากขึ้น และผลึกมีลักษณะคล้ายกราฟไฟต์ molecular model ของถ่านหินบิทูมินัสแสดงในรูปที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหิน : Scale bar 7Å° [2]

- |                                 |                  |
|---------------------------------|------------------|
| a. condensed aromatic ring      | e. benzene       |
| b. cyclohexane                  | f. cyclohexane   |
| c. methylene หรือ polymethylene | g. thiol         |
| d. phenylether                  | h. cyclohexanone |



รูปที่ 2.3 Coal Organic Crystalline Structure : scale bar 7Å [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2. สารประกอบแร่ธาตุ

ส่วนที่เป็นแร่ธาตุของถ่านหิน ซิลิกอน เป็นธาตุที่พบมากที่สุด นอกจากนี้ยังมีอะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียมและโปตัสเซียม ธาตุเหล่านี้รวมตัวกันเป็นสารประกอบหรือรวมกับอะตอมของธาตุอื่นๆ ให้สารประกอบต่างๆมากมาย หมู่แร่ธาตุต่างๆที่มีในถ่านหินแสดงในตารางที่ 2.4 ซึ่งนอกจาก Clay แล้วยังพบแร่ซัลไฟด์ คาร์บอเนต และซิลิกา เป็นต้น

ตารางที่ 2.4 แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน [2]

Mineral group	Mineral	Formula
Aluminosilicate (clay)	Illite	$(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6 \cdot \text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}$
	Kaolinite	$(\text{OH})_6\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{16}$
Sulfide	Pyrite	$\text{FeS}_2$
Carbonates	Dolomite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	Ankerite	$2\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$
	Calcite	$\text{CaCO}_3$
Silica	Quartz	$\text{SiO}_2$

### 2.2. กำมะถันในถ่านหิน [2]

ในการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน ธาตุที่มีความสำคัญมากคือ กำมะถันซึ่งเป็นสารที่เป็นมลพิษมาก โดยปกติแบ่งกำมะถันในถ่านหินออกเป็น 2 หมู่คือ กำมะถันอินทรีย์และกำมะถันอนินทรีย์ ส่วนใหญ่แสดงปริมาณกำมะถันของถ่านหินในรูปของกำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต กำมะถันไพไรต์ และกำมะถันอินทรีย์ ซึ่งในส่วนแร่ธาตุกำมะถันที่พบเป็นปริมาณน้อยมาก คือ กำมะถันซัลเฟต

#### 2.2.1 กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur)

กำมะถันไพไรต์มีอยู่ในถ่านหินในลักษณะของสารประกอบโลหะซัลไฟด์ แร่ที่พบมากที่สุดคือ แร่ไพไรต์ (pyrite) และแร่มาคาไรต์ (marcasite) มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{FeS}_2$  ไพไรต์มีรูปร่างผลึก cubic มาร์คาไรต์มีรูปร่างผลึก rhombic การขจัดกำมะถันไพไรต์ให้น้อยลงสามารถทำได้โดยวิธีทางกายภาพ (physical cleaning) คือนำถ่านหินมาบดให้ละเอียดเพื่อให้กำมะถันไพไรต์ที่ประกอบอยู่แยกตัวออกมา และอีกวิธีหนึ่งคือวิธีทางเคมี (chemical cleaning) ที่จำเป็น

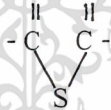
ต้องอาศัยปฏิกิริยาเคมีของกำมะถันไฟไรต์ในการจัด ซึ่งวิธีการนี้ต้องไม่ทำลายโครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหิน

### 2.2.2 กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulfur)

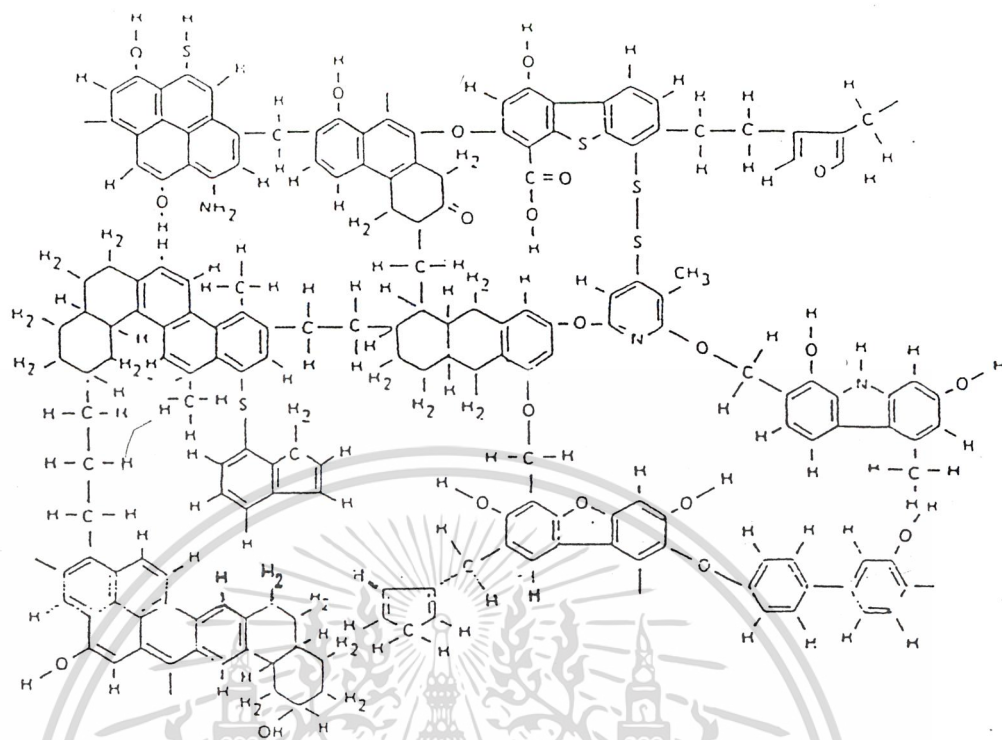
พบกำมะถันซัลเฟตในถ่านหินในลักษณะของโลหะซัลเฟต เช่น สารประกอบแคลเซียมซัลเฟต ( $\text{CaSO}_4$ ) สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก ทองแดง แมกนีเซียม เป็นต้น หรืออาจพบในลักษณะแร่ เช่น ยิปซัม (gypsum) ปกติพบว่ากำมะถันซัลเฟตมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับกำมะถันไฟไรต์และกำมะถันอินทรีย์

### 2.2.3 กำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur)

พบว่ามียุกระจัดกระจายทั่วไปในถ่านหิน ประกอบด้วยในลักษณะที่เป็นโครงสร้างพันธะเคมีหลายรูปแบบที่สลับซับซ้อน กำมะถันอะตอมที่รวมเป็นโครงสร้างในโครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหิน ส่วนมากเป็นสารประกอบ heterocyclic ( $=\text{CH-S-CH}=\text{}$ ) thioether ( $\text{R-S-R}'$ ) mercaptan ( $\text{R-S-H}$ ) และ thiophenol ( $\text{C-S-H}$ ) ตัวอย่างลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกโคซัลไฟด์ที่ประกอบอยู่ในโครงสร้างของถ่านหิน ดังแสดงในรูปที่ 2.4 กำมะถันอินทรีย์พวกสารประกอบ heterocyclic พบมากที่สุด และเป็นสารประกอบที่มีพันธะที่เสถียรมาก มีสูตรโครงสร้างเป็น  $-\text{C}-\text{C}-$  สารประกอบ heterocyclic ของกำมะถันอินทรีย์เสถียร



มากจึงต้องการปฏิกิริยาเคมีที่รุนแรงและเฉพาะมากในการทำลายหรือจัดสารประกอบพวกนี้



รูปที่ 2.4 ลักษณะ โครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไคซัลไฟด์ในโครงสร้างของถ่านหิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3 การกำจัดกำมะถัน

การกำจัดกำมะถันโดยกระบวนการทางกายภาพไม่สามารถกำจัดกำมะถันอินทรีย์ออกมาได้ แต่สามารถกำจัดกำมะถันไพไรต์ได้ ส่วนกำมะถันอินทรีย์สามารถกำจัดโดยกระบวนการทางเคมีเพียงอย่างเดียว

#### 2.3.1 วิธีกำจัดกำมะถันทางกายภาพ (Physical Method) [3]

วิธีการกำจัดกำมะถันทางกายภาพเป็นวิธีที่ง่ายและไม่ซับซ้อนคือ เป็นวิธีที่กำจัดเฉพาะกำมะถันไพไรต์เท่านั้น ซึ่งในกระบวนการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหินนั้นต้องทำการบดถ่านหินให้ละเอียดแล้วนำไปแยกเอากำมะถันไพไรต์และแร่ธาตุอื่นๆ ที่ประกอบอยู่ในถ่านหินแยกตัวออกจากถ่านหินโดยอาศัยหลักของความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะคือ ปกติถ่านหินมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.3 ส่วนกำมะถันไพไรต์มีความถ่วงจำเพาะประมาณ 5 วิธีการนี้มีข้อดีคือค่าใช้จ่ายในการลงทุนต่ำ แต่มีข้อเสียคือ กำจัดได้เฉพาะกำมะถันไพไรต์เท่านั้น

#### 2.3.2 วิธีกำจัดกำมะถันทางเคมี [4]

การกำจัดกำมะถันโดยกระบวนการทางเคมีโดยให้ถ่านหินทำปฏิกิริยากับสารเคมีภายใต้อิทธิพลทางกายภาพต่างๆ ปฏิกิริยาที่ใช้ต้องเลือกทำปฏิกิริยากับกำมะถันเท่านั้น และความร้อนที่ใช้ในกระบวนการต้องไม่ทำลายโครงสร้างอินทรีย์ สิ่งที่สำคัญที่สุดที่พิจารณาและต้องการให้เกิดคือตัวทำปฏิกิริยา (reactant) จะแพร่ซึมเข้าไปทำปฏิกิริยากับอนุภาคของถ่านหินและแพร่ซึมออกมาหลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้ว ซึ่งอัตราเร็วของการแพร่ซึมผ่านช้ามาก ปฏิกิริยาส่วนใหญ่จึงมักเป็นแบบ diffusion controlled เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสามารถลดได้โดยการให้ถ่านหินขนาดเล็กและให้อัตราเร็วในการคววนสูง

Meyer เสนอกระบวนการทางเคมีต่างๆ ดังตารางที่ 2.5 กระบวนการที่มีการพัฒนามากคือ กระบวนการ TRW และกระบวนการ Magnox กระบวนการทางเคมีต่างๆ นี้ใช้ตัวทำปฏิกิริยาต่างกัน เช่น  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{O}_2$ , air,  $\text{Cl}_2$  และ น้ำ กำมะถันที่กำจัดได้อยู่ในรูปสารประกอบซัลเฟตของเหล็ก ธาตุกำมะถัน ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ยิบซัม และกรดซัลฟิวริก

### ตารางที่ 2.5 กระบวนการทางเคมีในการกำจัดกำมะถัน

Process	TRW [100]	Magnex [101]	Entelle [102]	Ledgement Amcs [103]	Amcs [104]	PERC [105]	JPL [106]	KVB [107]	GE [108]	ARCO [109]
Method	Acid leach	Dry chemical pre-treatment plus magnetic separation	Caustic leach	Oxygen/ammonia leach	Oxygen/sodium carbonate leach	Air/water leach	Chlorine/water leach	Dry oxidation	Micro-wave caustic leach	Two stage chemical oxidation
Reagent(s)	$Fe_2(SO_4)_3$ , $H_2O$ , $O_2$ , acetone	$Fe(CO)_5$ , $NH_3$ , $Cu(OH)_2$ , $H_2O$ , $NH_3$ , $CO_2$ , lime	$NaOH$ , $O_2$ , $H_2O$ , $NH_3$ , $Na_2CO_3$ , lime	$O_2$ , $Al_2O_3$ , $H_2O$ , $Na_2CO_3$ , lime	$O_2$ , $Al_2O_3$ , $H_2O$ , $Na_2CO_3$ , lime		$Cl_2$ , $H_2O$ , $CH_2Cl_2$	$O_2$ , $H_2O$ , $NaOH$	$H_2O$ , $NaOH$	N.A. <sup>a</sup>
Pressure (psia)	15-80	Atmospheric	350-2,500	0-1000	0-1000	500-1500	Atmospheric	15-300	Atmospheric	N.A.
Temperature (°C)	90-135	150-200	220-350	10-230	10-230	150-200	35-25	40-460	N.A.	N.A.
Retention (hr)	1/2-10	1/10-1	1/4-1/2	1/4-24	0-1	0-1	2-4	1	N.A.	N.A.
Ash reduction	0	Up to 40	0	0	0	0	0	0	N.A.	N.A.
Pyritic sulfur reduction (%)	90	90	90	90	50	90	30	90	N.A.	95
Organic sulfur reduction (%)	0	0	Up to 40	Up to 25	Up to 25	Up to 40	Up to 50	Up to 40	N.A.	40
Sulfur product	Iron sulfates, elemental sulfur	Dry sulfurous mineral matter	$H_2S$ , elemental sulfur	Gypsum	Gypsum	Gypsum	$H_2SO_4$	Gypsum	N.A.	N.A.
Status	Plot plant, 8 tons/day	Plot unit, 200 lb/dny	Plot unit, 0.25 ton/year	Inclive scale	Bench scale	Bench scale of continuous unit	Bench scale	Inclive	Bench scale	Laboratory

<sup>a</sup>N.A., not available.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.2.1 การกำจัดกำมะถันอินทรีย์

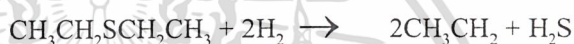
กำมะถันอินทรีย์สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ออกซิเดชัน หรือทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ก. ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน [4] เป็นปฏิกิริยาที่ก๊าซไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับกำมะถันอินทรีย์รูปต่างๆแล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

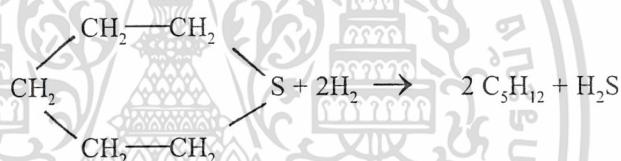
ethanethiol



3-thiapentane



Thiacyclohexane

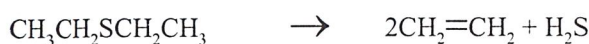


ข. ปฏิกิริยาคีโอมโพซิชัน [4] เป็นปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์โดยอาศัยความร้อนที่อุณหภูมิสูงให้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และเนื่องจากกำมะถันอินทรีย์เป็นสารประกอบพวก heterocyclic มีพันธะที่เสถียรมาก ปฏิกิริยาคีโอมโพซิชันของสารประกอบพวกนี้จึงเกิดยากกว่าพวกพันธะ C-S ซึ่งสลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ

ethanethiol



3-thiapentane



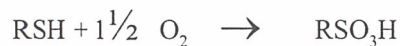
3,4-dithiahexane



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค. ปฏิกริยาออกซิเดชัน [4] เป็นปฏิกริยาที่ใช้สารเคมีเป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น ออกซิเจนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำปฏิกริยากับกำมะถันอินทรีย์ในรูปแบบต่างๆ แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบพวกกรดซัลโฟนิก (sulfonic acid)

สารประกอบพวก mercaptan



สารประกอบพวกซัลไฟด์



ปฏิกริยาออกซิเดชันของกำมะถันอินทรีย์ในรูปแบบ สารประกอบ thiol และ disulfide ทำปฏิกริยากับออกซิเจนที่สภาวะปกติ พบว่าพวกสารประกอบที่มีพันธะ C-S ธรรมดา กับพวกที่เป็น ring structure สามารถที่จะทำปฏิกริยาแล้วให้กรดซัลโฟนิกทั้งคู่

ง. ปฏิกริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ [5] ปฏิกริยานี้ใช้ในการกำจัดสารประกอบพวก mercaptan ออกจาก gasoline ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ดังปฏิกริยา



การละลายของสารประกอบ mercaptan ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลดลง เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น

กรณีสารประกอบ mercaptan ในถ่านหิน ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ



กรณีสารประกอบซัลไฟด์ในถ่านหิน ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ



### 2.3.2.2 การกำจัดกำมะถันไฟไรต์

กำมะถันไฟไรต์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution) ปฏิกิริยาทำให้เป็นกลางด้วยกรดหรือด่าง (Acid-base neutralization) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปฏิกิริยารีดักชัน และปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ก. ปฏิกิริยาทำให้เป็นกลางด้วยกรดหรือด่าง [3] ส่วนใหญ่เป็นกระบวนการล้างถ่านหินด้วยกรด ใช้ในการล้างแร่ออกไปจากถ่านหิน ไม่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์

ข. ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน [4] เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินแล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบซัลไฟด์ของเหล็กกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

ค. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน [4] เป็นปฏิกิริยาที่ใช้สารเคมีที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น สารประกอบพวกเพอริกซัลเฟต [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ] สารละลายเพอริกคลอไรด์ [ $\text{FeCl}_3$ ] หรือออกซิเจน ทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหิน ให้ผลิตภัณฑ์เป็นธาตุกำมะถันอิสระหรือซัลเฟตไอออน ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) กับเฟอร์รัสไอออน ( $\text{Fe}^{2+}$ )

กรณีที่ใช้กำมะถันซัลเฟตในการกำจัดกำมะถันไฟไรต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



กรณีใช้ออกซิเจนในการกำจัดกำมะถันไฟไรต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



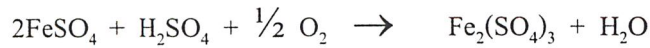
การใช้ก๊าซออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันในถ่านหินจะเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญอีกปฏิกิริยาหนึ่ง คือ ปฏิกิริยาที่ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับสารละลายของเกลือเฟอร์รัส ( $\text{Fe}^{2+}$ ) แล้วให้สารละลายเกลือเฟอร์ริก ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงเป็นประโยชน์

ในการนำสารละลายกลับมาใช้ประโยชน์ได้อย่างต่อเนื่อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

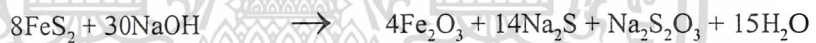
(Regeneration)



ง. ปฏิกริยารีดักชัน หรือปฏิกริยา **Hydrodesulfurization** [3,4] ปฏิกริยานี้ กำมะถันไพไรต์สลายตัวให้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ เช่น กระบวนการ coal gasification และ liquefaction ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ



จ. ปฏิกริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ [5] ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาที่ กำมะถันไพไรต์ในถ่านหินทำปฏิกริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วแยกกำมะถันออกมา ในรูปผลิตภัณฑ์เกลือ



#### 2.4 กระบวนการในการกำจัดกำมะถันทางเคมี

จากสมบัติในการเกิดปฏิกริยาเคมีของกำมะถันอินทรีย์ กำมะถันไพไรต์ โดยเกิดปฏิกริยาหลักสามปฏิกริยา คือ ไฮโดรจีเนชัน ออกซิเดชัน และปฏิกริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้มีผู้คิดค้นหากระบวนการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหินโดยอาศัยหลักเกณฑ์ของแต่ละปฏิกริยาดังกล่าวมาแล้วข้างต้นในหัวข้อ 2.3

##### 2.4.1 กระบวนการกำจัดกำมะถันโดยใช้ปฏิกริยาออกซิเดชัน [4,6]

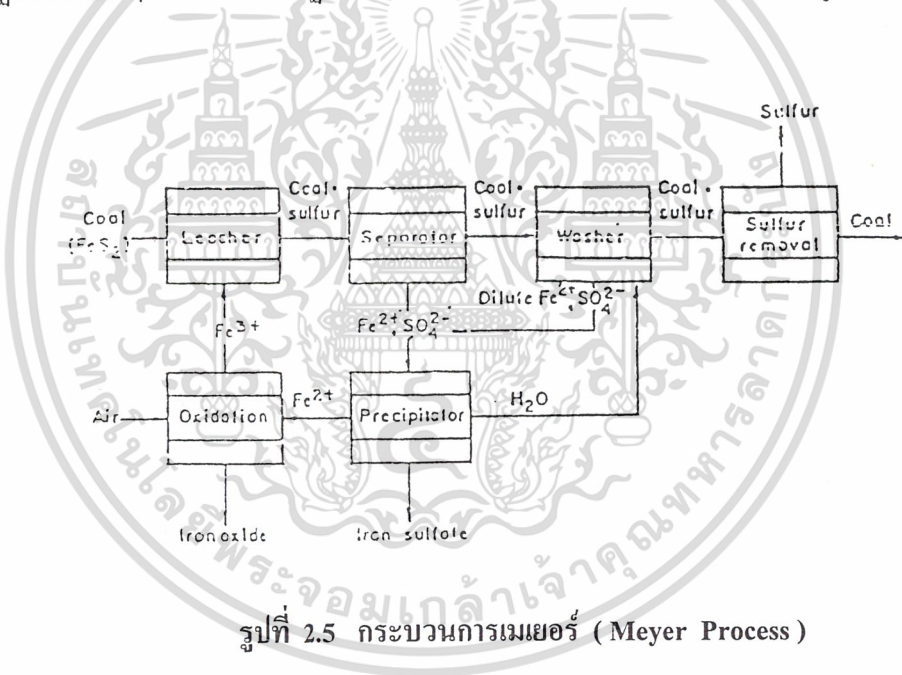
กระบวนการที่ใช้ปฏิกริยาออกซิเดชันทุกกระบวนการเป็นการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินให้ดีขึ้น คือ ลดปริมาณกำมะถันที่ประกอบอยู่ในถ่านหินให้น้อยลงก่อนที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง

ก. **Dillon Process** กระบวนการนี้ใช้ถ่านหินผสมกับน้ำและอากาศ ที่ความดันและอุณหภูมิที่เหมาะสม โดยทำปฏิกริยาในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดกวน ผลที่ได้ปรากฏว่าสามารถทำให้กำมะถันทั้งหมดลดลงเหลือร้อยละ 0.48 โดยที่ปริมาณกำมะถันไพไรต์ทั้งหมดและครึ่งหนึ่งของกำมะถันอินทรีย์ถูกกำจัดออกไปจากถ่านหิน

ข. **Mukai Process** กระบวนการนี้ใช้สารละลายเป็นตัวออกซิไดซ์ คือสารละลาย 3% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ทำปฏิกริยากับกำมะถันในถ่านหินชนิดบิทูมินัสในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดกวน ซึ่งหลังจากถ่านหินผ่านกระบวนการนี้แล้วนั้นปริมาณกำมะถันไฟไรต์จะถูกกำจัดออกไปจนหมดถึงแม้จะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องก็ตาม

ก. **Meyer Process** เป็นกระบวนการที่ใช้ถ่านหินที่บดละเอียดผสมกับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตหรือเฟอร์ริกคลอไรด์ โดยทำปฏิกิริยากันในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดกวน กำมะถันไฟไรต์จะถูกออกซิไดซ์โดยสารละลายแล้วให้กำมะถันอิสระและสารละลายของอนุมูลซัลเฟตไอออน ซึ่งสามารถแยกออกจากถ่านหินโดยการกรองแล้วนำสารละลายไป regenerate เพื่อนำกลับไปใช้ในกระบวนการใหม่ได้ ส่วนถ่านหินที่กรองได้นำไปล้างให้หมดกรด แล้วใช้ตัวทำละลาย เช่น โทลูอิน (toluene) สกัดเอากำมะถันอิสระที่เกาะติดอยู่ที่ถ่านหินออกก่อนนำไปใช้งาน จากกระบวนการนี้ Meyer ได้กล่าวที่สามารถกำจัดกำมะถันไฟไรต์ออกจากถ่านหินได้หมดโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์หลายๆ ตัวในการทำปฏิกิริยา รายละเอียดของกระบวนการแสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กระบวนการเมเยอร์ (Meyer Process)

ง. **Ledgemont Process** กระบวนการนี้ใช้ตัวออกซิไดซ์คือออกซิเจนทำปฏิกิริยากับถ่านหินที่ผสมน้ำในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดกวนที่ทนความดันได้พอประมาณ หลังจากการทำปฏิกิริยากันที่สภาวะที่เหมาะสมแล้วนั้น นำถ่านหินมาแยกออกจากน้ำล้างโดยการกรองและนำน้ำล้างไปทำให้เป็นกลางด้วย CaO เพื่อจะได้นำน้ำกลับไปทำปฏิกิริยาใหม่หลังจากที่แยกเอาสารประกอบพวกเหล็กและซัลเฟอร์ออกไปแล้ว จากกระบวนการนี้สามารถกำจัดกำมะถันไฟไรต์ออกจากถ่านหินได้หมด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5 แบบจำลองทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟต

สำหรับแบบจำลองทางวิศวกรรมจะต้องมีการแสดงออกอย่างชัดเจนและใกล้เคียงกับความเป็นจริงมากที่สุดซึ่งสามารถควบคุมและปฏิบัติได้โดยมีความซับซ้อนทางคณิตศาสตร์ไม่มากเกินไป แต่ก็มีส่วนน้อยที่เลือกแบบจำลองที่ใกล้เคียงความจริงแต่มีความซับซ้อนและยุ่งยากมาก ซึ่งเราก็ไม่สามารถแก้ไขได้

### 2.5.1 การหาขั้นตอนการควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันในสารละลายเป็นระบบของปฏิกิริยาสหพันธ์ (heterogeneous reaction) มีความยุ่งยากกว่าระบบของปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous reaction) โดยสมการอัตราเร็ว (rate equation) ต้องพิจารณาทั้งการถ่ายเทมวลสารและจลนศาสตร์เคมีด้วย

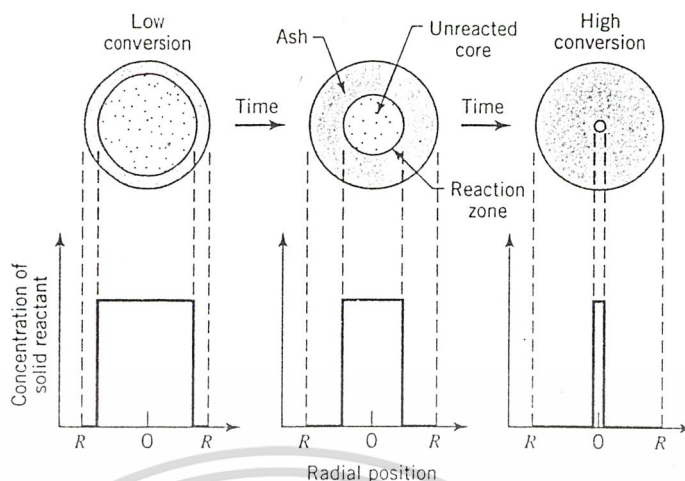
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันในสารละลายเฟอริกซัลเฟตจะมีความสอดคล้องกับแบบจำลองแกนกลางหดตัวที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา (Shrinking Unreacted – Core Model หรืออาจเรียกสั้นๆ ว่า Shrinking – Core Model (SCM))

#### Shrinking – Core Model (SCM) [7]

สำหรับปฏิกิริยาของอนุภาคของแข็งกับของไหลซึ่งไม่ใช่ระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (non-catalytic system) แสดงดังสมการ



ในที่นี้พบว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในตอนแรกที่ผิวชั้นนอกของอนุภาค แล้วบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาก็จะเคลื่อนที่เข้าไปในของแข็ง และทั้งส่วนที่เปลี่ยนแปลงแล้วและของแข็งเฉื่อยไว้ข้างหลังซึ่งนั่นก็คือ ผลิตภัณฑ์ (ash layer) ดังนั้นสารส่วนที่เป็นแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา (unreacted core) จะมีการลดขนาดลงในช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ลักษณะการแพร่ผ่านของเฟอร์ริกไอออนตามแบบจำลอง Shrinking – Core Model

ในการตรวจสอบภาคตัดขวางของอนุภาคของแข็งที่ถูกทำปฏิกิริยาแล้วบางส่วน พบว่าของแข็งส่วนที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยาถูกล้อมรอบด้วยชั้นเปลือกแกนกลางเสมอ โดยจากการสังเกตการเผาไหม้ของถ่านไม้ และถ่านหินอัดก้อน มักจะมีรูปแบบ Shrinking – Core Model

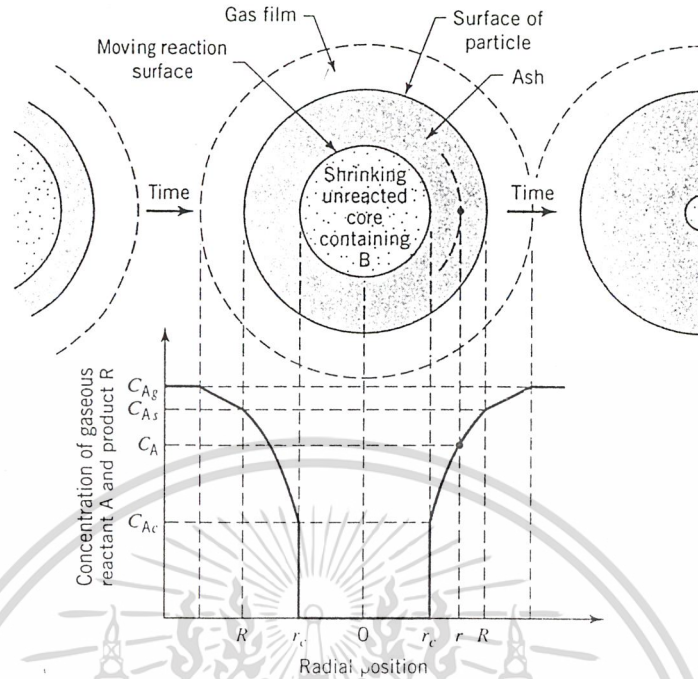
เนื่องจาก Shrinking – Core Model นั้นดูเหมือนว่าสามารถทำนายสถานการณ์จริงได้อย่างสมเหตุสมผล ดังนั้นเราจึงพัฒนาสมการทางจลนศาสตร์ (kinetic equation) สำหรับแบบจำลองนี้โดยจะพิจารณาปฏิกิริยาระหว่างของแข็งและของเหลว

แบบจำลองนี้ถูกสร้างขึ้นโดย Yagi และ Kunii (1955, 1961) ซึ่งสามารถแบ่งการเกิดปฏิกิริยาออกเป็น 3 ขั้นตอน (รูปที่ 2.7) คือ

- ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบอนุภาคไปยังพื้นผิวของของแข็ง
- ขั้นตอนที่ 2 การแทรกซึมและการแพร่ของสาร A เกิดขึ้นผ่านชั้นของเถ้าไปยังผิวของแกนกลาง ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา ซึ่งประกอบด้วยสาร B
- ขั้นตอนที่ 3 ปฏิกิริยาของสาร A กับของแข็ง B ที่พื้นผิว (surface reaction)

เราสามารถหาสมการการเปลี่ยนแปลง (conversion equation) ของอนุภาคทรงกลมโดยสมมติให้ขั้นตอนที่ 1, 2 และ 3 เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา (rate controlling step)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาตามแบบจำลองของ Shrinking – Core Model

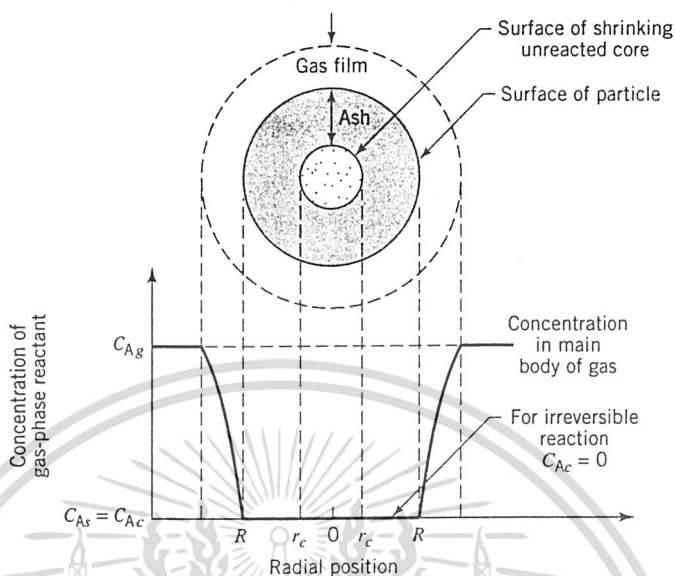
**ขั้นตอนที่ 1** การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นขั้นตอนควบคุม (Diffusion through gas film control)

เมื่อใดก็ตามที่ความต้านทานของฟิล์มที่ล้อมรอบอนุภาคมีอิทธิพลมากกว่า รูปแบบความเข้มข้นของสาร A จะเป็นดังรูป 2.8 จากรูปนี้จะเห็นว่าไม่มีสารตั้งต้น A อยู่ที่ผิวของอนุภาคเลย ( $C_{AS} = 0$ ) ดังนั้นแรงขับเคลื่อน (driving force)  $C_{AL} - C_{AS}$  จะกลายเป็น  $C_{AL}$  และคงที่ตลอดเวลา สมการทางจลนศาสตร์โดยเปรียบเทียบกับพื้นผิว โดยพิจารณาว่าพื้นผิวของอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลง ( $S_{ex}$ ) สังเกตว่าจาก stoichiometry ของสมการ  $dN_B = b dN_A$  เราเขียนได้ว่า

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_L (C_{AL} - C_{AS}) = b k_L C_{AL} = \text{ค่าคงที่} \quad (2.1)$$

- เมื่อ  $N$  = จำนวนโมล
- $R$  = รัศมีของอนุภาค (m)
- $b$  = สัมประสิทธิ์ทาง stoichiometry
- $C_{AL}$  = ความเข้มข้นของเฟอริกซัลเฟต (mol/l)
- $C_{AS}$  = ความเข้มข้นของสารละลายเฟอริกซัลเฟตที่ผิวของอนุภาค (mol/l)
- $k_L$  = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลผ่านชั้นฟิล์ม ( $m^3 \text{ liquid} / m^2 \text{ surface Sulfur}$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นเฟอริกไอออน เมื่อการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเปื้อนขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

ถ้า  $\rho_B$  เป็นความหนาแน่นเชิงโมล (molar density) ของ B ในของแข็ง และ  $V$  เป็นปริมาตรของอนุภาค ปริมาณของ B ในอนุภาคคือ

$$N_B = \rho_B V = \left( \frac{\text{mole B}}{m^3 \text{ solid}} \right) (m^3 \text{ solid}) \tag{2.2}$$

การลดลงของปริมาตรหรือรัศมีของแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นพร้อมๆ กับการหายไปของ mole  $dN_B$  ของสารตั้งต้นของแข็ง ซึ่งจะได้สมการ คือ

$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \tag{2.3}$$

เมื่อ  $r_c$  = รัศมีของแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา (m)

แทนที่สมการ (2.3) ใน (2.1) จะได้อัตราของการเกิดปฏิกิริยาในเทอมของรัศมีของแกนกลางที่ยังไม่

เกิดปฏิกิริยาที่ลดลงดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$-\frac{1}{S_{cx}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B r_C^2}{R^2} \frac{dr_C}{dt} = bk_L C_{AL} \quad (2.4)$$

เมื่อจัดรูปสมการใหม่และทำการอินทิเกรต จะได้ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยากับเวลา ดังนี้

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_0^{r_C} r_C^2 dr_C = bk_L C_{AL} \int dt \quad (2.5)$$

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_L C_{AL}} \left[ 1 - \left( \frac{r_C}{R} \right)^3 \right]$$

กำหนดให้  $\tau$  เป็นเวลาสำหรับการเกิดการเปลี่ยนแปลงที่สมบูรณ์ของอนุภาค โดยให้  $r_c = 0$  ในสมการที่ (2.5) จะได้

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_{AL} C_{AL}} \quad (2.6)$$

รัศมีของแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาในทอมส์ส่วนส่วนของเวลาที่เทียบกับการเปลี่ยนแปลงอย่างสมบูรณ์ได้จากการรวมสมการที่ (2.5) และ (2.6) คือ

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left( \frac{r_C}{R} \right)^3$$

สามารถเขียนได้ในรูปของ fractional conversion ( $X_B$ ) ได้จาก

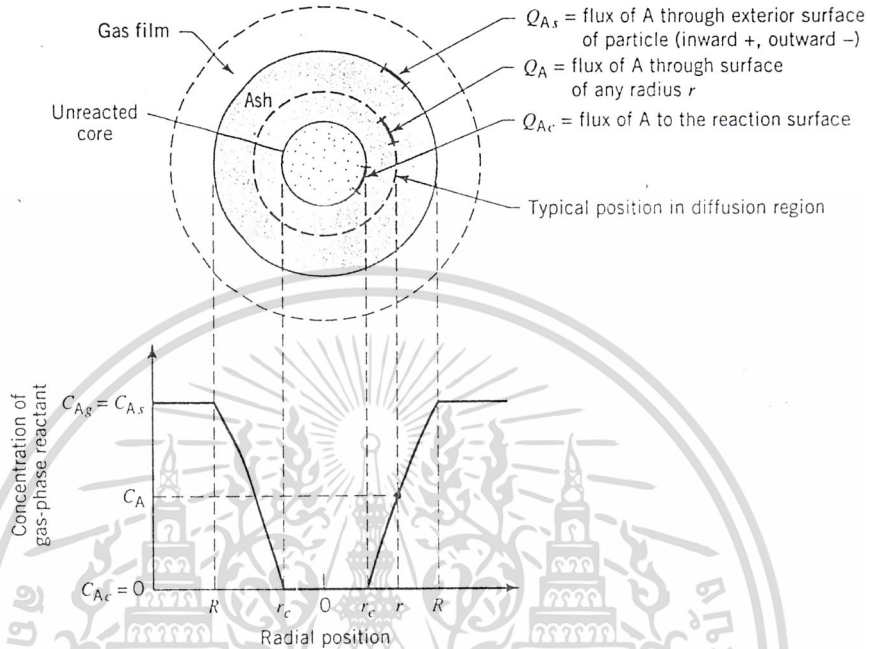
$$1 - X_B = \frac{\text{(ปริมาตรของ แกนกลางที่ ไม่เกิดปฏิกิริยา)}}{\text{(ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค)}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_C^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \left( \frac{r_C}{R} \right)^3 \quad (2.7)$$

ดังนั้นจะได้

$$\boxed{\frac{t}{\tau} = 1 - \left( \frac{r_C}{R} \right)^3 = X_B} \quad (2.8)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ขั้นตอนที่ 2** การแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางเป็นขั้นตอนควบคุม  
(diffusion through ash layer control)



รูปที่ 2.9 แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นเฟอริกไอออน เมื่อการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

เนื่องจากอัตราการลดขนาดหรือรัศมีของแกนกลางช้ากว่าอัตราความเร็วของการแพร่กระจายของก๊าซเข้าสู่แกนกลางประมาณ 1000 เท่า ประมาณอย่างคร่าว ๆ เท่ากับอัตราส่วนของความหนาแน่นระหว่างของแข็งกับก๊าซ ด้วยเหตุนี้ขนาดของแกนกลางที่เวลาใด ๆ จะคงที่ ตามรูปที่ 2.9 จากสมมติฐานนี้ช่วยให้การแก้สมการง่ายขึ้น ดังนั้นอัตราของปฏิกิริยาของ A ที่เวลาใดเวลาหนึ่ง คือ อัตราการแพร่ผ่านของ A เข้าสู่ผิวบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา

$$\frac{-dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{A_s} = 4\pi r_c^2 Q_{A_c} = \text{ค่าคงที่} \quad (2.9)$$

เมื่อ  $Q_A$  คืออัตราการถ่ายเทมวลต่อหน่วยพื้นที่ (flux) ของ A ( $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ )  
ถ้าอัตราการถ่ายเทมวลต่อหน่วยพื้นที่ (flux) ของ A ในชั้นเปลือกแกนกลางเป็นไปตามรูปแบบสมการของ Fick's law สำหรับการแพร่กระจายของจำนวนโมลที่เท่ากัน และสวนทางกัน (equimolar counter diffusion) นั่นคือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$Q_A = De \frac{dC_A}{dr} \quad (2.10)$$

เมื่อ  $De$  คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร A ในชั้นเปลือกแกนกลาง แทนค่าสมการ (2.9) ใน (2.10) จะได้สมการในเทอมของรัศมี

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 De \frac{dc_A}{dt} = \text{ค่าคงที่} \quad (2.11)$$

อินทิเกรตระหว่างชั้นเปลือกแกนกลางจาก  $r = R$  ไปถึง  $r = r_c$

$$\begin{aligned} -\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} &= 4\pi De \int_{C_{AL}}^{C=0} dC_A \\ -\frac{dN_A}{dt} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) &= 4\pi De C_{AL} \end{aligned} \quad (2.12)$$

ในส่วนที่สองของการวิเคราะห์ สำหรับการแพร่กระจายของก๊าซผ่านชั้นเปลือกแกนกลางขนาดของแกนกลางจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ดังนั้นชั้นเปลือกแกนกลางจะหนาขึ้นมีผลต่อการแพร่ของ A ทำให้ช้าลง ดังนั้นเมื่อเปลี่ยนค่า  $N_A$  ในเทอมของ  $r_c$  โดยใช้ความสัมพันธ์ในสมการ (2.3)

$$\begin{aligned} -\rho_B \int_{r_c}^R \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c &= bDeC_{AL} \int dt \\ t &= \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{AL}} \left[ 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

เมื่อ  $r_c = 0$  จะทำให้

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{AL}}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือในเทอมของความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับสัดส่วนการเปลี่ยน (conversion)

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \tag{2.14}$$

**ขั้นตอนที่ 3** การควบคุมด้วยปฏิกิริยาเคมี (chemical reaction control)

จากรูปที่ 2.10 แสดงความแตกต่างของความเข้มข้นภายในอนุภาคระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนควบคุม



**รูปที่ 2.10** แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นเพอริคไอออน เมื่อการเกิดปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนควบคุม อัตราเร็วปฏิกิริยา

การดำเนินไปของปฏิกิริยาจะไม่ถูกผลกระทบจากชั้นของผลิตภัณฑ์ตั้งนั้น อัตราของปฏิกิริยาจะแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิวของแกนกลางที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา ดังนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาตามรูปที่ 2.10 คือ

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk''C_{Ae} \tag{2.15}$$

เมื่อ  $k''$  คือค่าคงที่อัตราสำหรับปฏิกิริยาพื้นผิว

แทนค่า  $N_B$  ในเทอมรัศมีของแกนกลางที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาจะได้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$-\frac{1}{4\pi r_C^2} \rho_B 4\pi r_C^2 \frac{dr_C}{dt} = -\rho_B \frac{dr_C}{dt} = bk'' C_{AL}$$

$$-\rho_B \int_R^{r_C} dr_C = bk'' C_{AL} \int dt$$

เมื่อ  $r_C = 0$  จะได้

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk'' C_{AL}}$$

ดังนั้น

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_C}{R} = 1 - (1 - X_B)^2 \quad (2.16)$$

### 2.5.2 การหาอัตราของปฏิกิริยา อันดับปฏิกิริยา และพลังงานกระตุ้น

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันในสารละลายเป็นระบบของปฏิกิริยาสหพันธ์ (heterogeneous reaction) มีความยุ่งยากกว่าปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous reaction) โดยสมการอัตราเร็วมีมากกว่าหนึ่งสถานะ ดังนั้นสมการอัตราเร็วต้องพิจารณาทั้งการถ่ายเทมวลสาร และ จลนศาสตร์เคมีไปพร้อมกัน

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา คือ โมเลกุลของสาร B เข้าทำปฏิกิริยากับของแข็ง A ดังสมการ



$$-r_A = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

- เมื่อ
- $C_A$  = ความเข้มข้นของไฟโรต์ในถ่านหิน
  - $C_B$  = ความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตในสารละลาย
  - $\alpha$  = อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับไฟโรต์
  - $\beta$  = อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับเฟอร์ริกซัลเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในตอนเริ่มต้น  $C_{B0} \gg C_{A0}$  และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป  $C_B$  แทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับ  $C_{B0}$  เราจึงสมมติให้  $C_B^\beta \sim C_{B0}^\beta$  มีค่าคงที่

ดังนั้น 
$$-r_A = k' C_A^\alpha \quad \text{เมื่อ} \quad k' = k C_{B0}^\beta$$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 เทียบกับไฟไรต์  $\alpha=1$

ดังนั้น 
$$-r_A = -(dC_A / dt) = k' C_A$$

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int k' dt$$

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - k' t$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง  $\ln C_A$  กับ  $t$  จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ  $k'$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 เทียบกับไฟไรต์  $\alpha=2$

$$-(dC_A / dt) = k' C_A^2$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int k' dt$$

จะได้ 
$$\frac{1}{C_A} = k' t + \frac{1}{C_{A0}}$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง  $1/C_A$  กับ  $t$  จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ  $k'$

การทดสอบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรือสองนั้น ทำได้โดยการเขียนกราฟระหว่าง  $\ln C_p$  กับเวลา สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และ  $1/C_p$  กับเวลา สำหรับปฏิกิริยาอันดับสอง แล้ว  
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตรวจสอบว่าอันดับใดถูกต้องกว่ากัน โดยดูได้จากการเป็นเส้นตรงของกราฟและพิจารณาค่ากำลังสองของสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (The coefficient of determination,  $R^2$ ) ซึ่งอันดับที่ถูกต้องจะมีค่า  $R^2$  สูงกว่าหรือเข้าใกล้ 1 มากกว่า

เมื่อนำค่า  $k$  ที่อุณหภูมิต่างๆในการทดลองมาเขียนกราฟระหว่าง  $\ln k$  กับ  $1/T$  ตามสมการ Arrhenius คือ

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

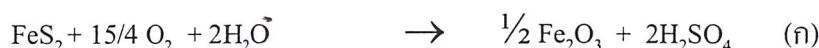
$$\ln k = \ln k_0 - E/RT$$

จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ  $-E/R$  ซึ่งจะนำมาหาค่าพลังงานกระตุ้นได้

## 2.6 ผลงานทดลองและงานวิจัยทั้งภายในและต่างประเทศ

**Meyer [8]** ได้ศึกษากระบวนการในการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหินโดยใช้สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ทำปฏิกิริยาแทนสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต ซึ่ง Meyer ได้ใช้ถ่านหินบดละเอียดทำปฏิกิริยากับสารละลายในสภาวะที่เหมาะสม ภายหลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้วได้สารละลายเกลือเฟอร์รัส( $Fe^{2+}$ ) และกำมะถันอิสระเกิดขึ้น สารละลายแยกออกจากถ่านหินโดยการกรองแล้วนำไป regenerate เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ ส่วนถ่านหินที่แยกได้นำไปล้างแล้วทำให้แห้ง จากนั้นจะแยกเอากำมะถันอิสระที่ติดอยู่กับถ่านหินออกโดยการสกัดด้วยสารละลายโทลูอีน ในกระบวนการนี้ Meyer สามารถลดกำมะถันไฟโรต์ลงได้อย่างน้อยไม่ต่ำกว่าร้อยละ 60 โดยใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิอยู่ในช่วง  $50-110^{\circ}C$  เวลา  $1/2 - 2$  ชม. ขนาดของถ่านหินอยู่ในช่วงต่ำกว่า 74 ไมโครเมตร ถึง 1.27 ซม. และความดันปกติ

**Tai และคณะ [9]** ศึกษาการกำจัดกำมะถันไฟโรต์โดยการทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง ดังปฏิกิริยา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าการใช้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่างช่วยทำให้สารละลายทั้งหมดในเครื่องปฏิกรณ์มีฤทธิ์เป็นกลางและยังช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยา (ก) เร็วขึ้นด้วย งานวิจัยนี้ใช้ถ่านหินขนาด 74 ไมโครเมตร ปริมาณถ่านหิน 50 กรัม/500 มล. สารละลายด่างที่ใช้คือ สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{NaCO}_3$ ) ทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนที่ความดัน 3.27 บรรยากาศในเครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิ  $150^\circ\text{C}$  เวลา 2 ชม. ผลที่ได้จะสามารถลดปริมาณกำมะถันไฟโรต์ได้ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 70

วิทยา ปันสุวรรณ [10] ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันไฟโรต์ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ โดยศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารละลายเฟอริกซัลเฟต งานวิจัยนี้ใช้ถ่านหินขนาด 100 -250 ไมครอน ที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  ความเข้มข้นสารละลายเฟอริกซัลเฟต 1 โมลาร์ อัตราการกวน 1000-1400 รอบ/นาที เวลา 4 ชม. ปริมาณถ่านหิน 50 กรัม/500มล. สารละลาย ผลที่ได้คือปริมาณกำมะถันถูกกำจัดออกได้ร้อยละ 30ของกำมะถันรวมทั้งหมด กำมะถันไฟโรต์ถูกกำจัดร้อยละ 60 ของกำมะถันไฟโรต์ และปริมาณเถ้าถูกกำจัดออกไม่ต่ำกว่าร้อยละ 17

### บทที่ 3

#### การดำเนินการวิจัย

##### 3.1 สารเคมี

1. ถ่านหินจากเหมืองแม่เมาะ จ. ลำปาง
2. เฟอริกซัลเฟต (Ferric sulfate,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท UNILAB
3. โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท UNIVAR
4. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท UNIVAR
5. แบเรียมคลอไรด์ (Barium chloride,  $\text{BaCl}_2$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท MERCK
6. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid,  $\text{HCl}$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท BDH
7. ซิลเวอร์ไนเตรท (Silver nitrate,  $\text{AgNO}_3$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท CARLO ERBA
8. เมทิลออเรนจ์ (Methyl orange)
9. เอทิลแอลกอฮอล์ 95% (Ethyl alcohol) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท BDH
10. กรดไนตริก (Nitric acid,  $\text{HNO}_3$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท BAKER ANALYZED
11. แลนทานัมคลอไรด์ (Lanthanum chloride,  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท APS
12. น้ำโบรมีน เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท CARLO ERBA
13. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassiumpermanganate,  $\text{KmnO}_4$ ) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท UNIVAR

##### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. Automatic Bomb Calorimeter จากบริษัท GALLENKEMP AUTOBOMB
2. Atomic Absorption / Flame Emission Spectrophotometer รุ่น AA-680 จากบริษัท SHIMUDZU
3. เตาเผา รุ่น 6000 FURNACE จากบริษัท THERMOLYNE
4. ถังบรรจุก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์
5. สารชุดสำหรับบรรจุก๊าซออกซิเจนเข้า Bomb Calorimeter
6. ตู้อบ
7. ชุด Condenser
8. Heating Mantle
9. Hot plate

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. ขวด 3 คอ ขนาด 1000 cm<sup>3</sup>
11. ชุดกวนเชิงกล (Mechanical stirrer)
12. ครุชีเบ็ดแบบ Porcelain
13. ครุชีเบ็ดแบบ Nickel
14. เคชเคเตอร์
15. ตะเกียงบนเสนพร้อมขาตั้ง
16. กระจกกรองเบอร์ 1 และเบอร์ 42
17. กระจกทดสอบ pH
18. ชุดกรองแบบลดความดัน

### 3.3 การดำเนินการวิจัย

การวิจัยนี้ แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ตอน ดังต่อไปนี้

- ตอนที่ 1 ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 , 80 และ 100 °C และในแต่ละอุณหภูมิจะทำการทดลองที่เวลา 1 , 2 , 4 และ 6 ชั่วโมง ตามลำดับ ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 3.1
- ตอนที่ 2 ศึกษาการนำสารละลายเฟอริกซัลเฟตกลับมาใช้ใหม่ โดยการ regenerate ด้วยออกซิเจนโดยทำการทดลองนำสารละลายเฟอริกซัลเฟตที่ใช้แล้ว 1 , 2 และ 3 ครั้ง ตามลำดับ ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 3.2

### 3.4 ขั้นตอนการทดลอง

#### 3.4.1 การเตรียมถ่านหิน

นำตัวอย่างถ่านหินมาอบให้แห้ง แล้วนำไปบดให้ละเอียด จากนั้นนำไปร่อนแยกขนาดในตะแกรงร่อน (sieve) เบอร์ 100 และ 200 mesh เพื่อแยกเก็บถ่านหินขนาด 75-150 ไมครอน

#### 3.4.2 การทำปฏิกิริยา

1. ชั่งน้ำหนักของถ่านหินตามที่ต้องการใส่ในขวด 3 คอ
2. เติมสารละลายเฟอริกซัลเฟตความเข้มข้นที่ต้องการลงในขวด 3 คอ 500 ml.
3. นำขวด 3 คอ ใส่ลงใน Heating Mantle ที่อุณหภูมิตามต้องการ
4. เปิดเครื่องกวนปรับความเร็วของอัตราการกวนตามระยะเวลาที่ต้องการ เมื่อครบกำหนดระยะเวลาจึงปิดเครื่องกวน

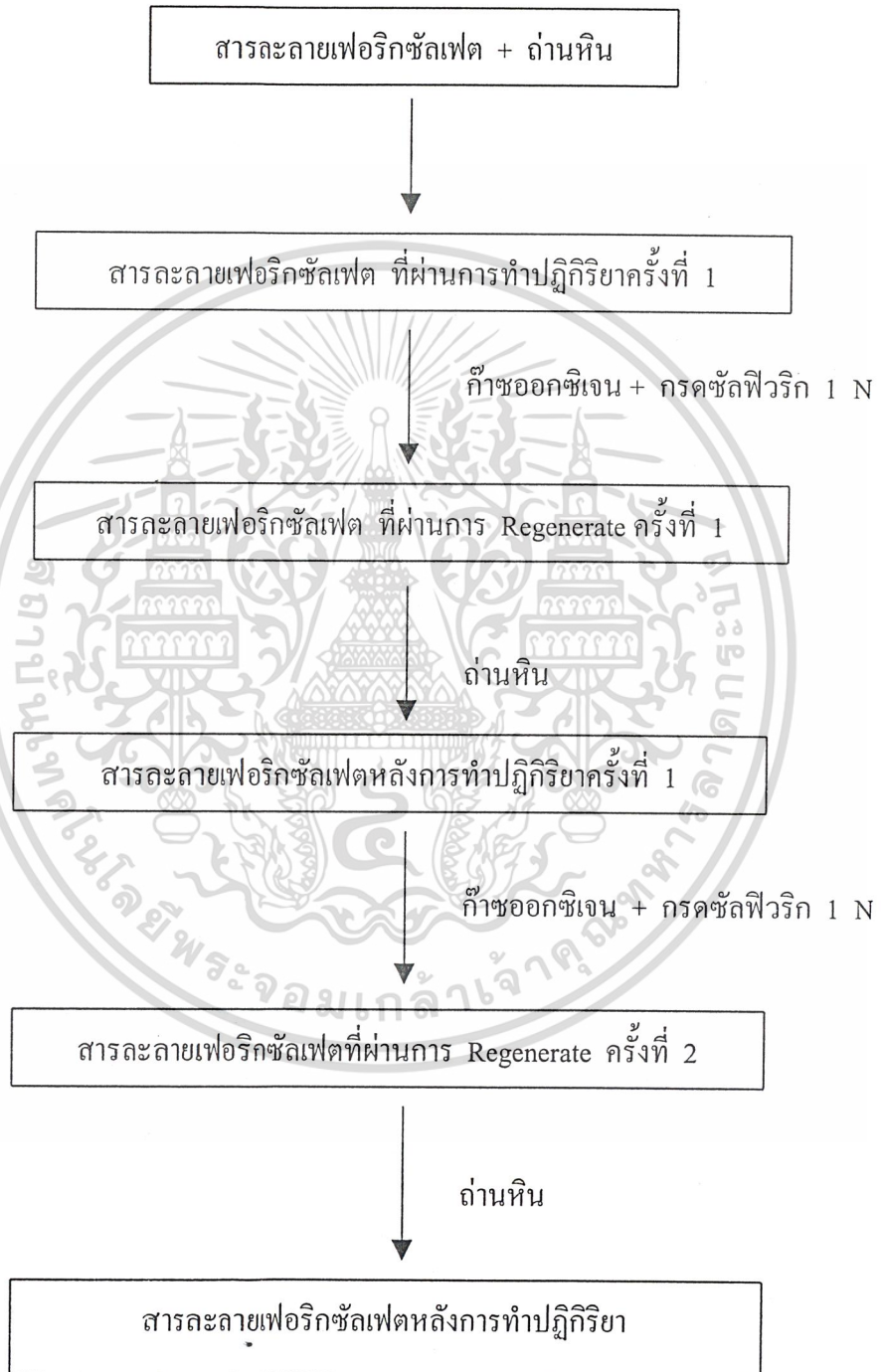
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. หลังจากเสร็จสิ้นการทำปฏิกิริยาแล้ว กรองถ่านหินและสารละลาย เพื่อแยก ถ่านหินออกจากสารละลาย หลังจากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำร้อนเพื่อล้างสารละลาย ให้หมดจากถ่านหิน
6. นำถ่านหินไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำ ออกมาผึ่งให้สมดุลกับอากาศ
7. นำถ่านหินไปวิเคราะห์ผล

### 3.4.3 การนำสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตกลับมาใช้ใหม่โดยทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจน

1. นำสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับถ่านหินที่อุณหภูมิ 100 °C เวลา 4 ชั่วโมง จะถูกนำไปกรอง จากนั้นจึงตวงสารละลาย 150 ml. ใส่ใน Bomb
2. เติมสารละลายกรดซัลฟิวริก 1 N จำนวน 1 ml. จากนั้นนำไปให้ความร้อน พร้อมทั้งบันทึกเวลาจนมีอุณหภูมิประมาณ 90 °C
3. นำมาอัดด้วยก๊าซออกซิเจนที่ความดัน 20 bar แล้วนำไปให้ความร้อนต่อที่ อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ผ่านการ Regenerate จะนำมาวิเคราะห์ปริมาณ  $Fe^{2+}$  ต่อไป
5. สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ผ่านการ Regenerate จะถูกนำไปทำปฏิกิริยากับถ่าน หินที่อุณหภูมิ 100 °C เวลา 4 ชั่วโมง สารละลายที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วจะ กรอง และนำไป Regenerate อีกครั้งตามวิธีในหัวข้อ 3.4.3

แผนภาพแสดงขั้นตอนการนำสารละลายเฟอริกซัลเฟตกลับมาใช้ใหม่โดยการ Regenerate ด้วย  
ก๊าซออกซิเจน แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการนำสารละลายเฟอริกซัลเฟตกลับมาใช้ใหม่โดยการ Regenerate  
ด้วยก๊าซออกซิเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 ผลของเวลาและอุณหภูมิที่มีต่อการกำจัดกำมะถันในถ่านหิน

สารละลาย	ขนาดถ่านหิน	ปริมาณถ่านหิน	ความเข้มข้น	อัตราการกวน	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	75-150 μm	50g/500ml.	1.00 M	200-300rpm	60	1
						2
						4
						6
					80	1
						2
						4
						6
					100	1
						2
						4
						6

ตารางที่ 3.2 ศึกษาการนำเฟอร์ริกซัลเฟตกลับมาใช้ใหม่ด้วยการ regenerate ด้วยออกซิเจน

สารละลาย	ขนาดถ่านหิน	อัตราการกวน	ปริมาณถ่านหิน	ความเข้มข้น	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	จำนวนครั้งของการ regenerate
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	75-150 μm	200-300 rpm	50g/500ml	1.00 M	100	4	1
							2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5 การวิเคราะห์ถ่านหิน

ในการวิเคราะห์ผล จะทำการวิเคราะห์ผลถ่านหินที่ทำปฏิกิริยาแล้วดังนี้ คือ

- 3.5.1 การวิเคราะห์ร้อยละของปริมาณเถ้า
- 3.5.2 การหาค่าความร้อน
- 3.5.3 การหาค่าร้อยละกำมะถันรวม
- 3.5.4 การหาค่าร้อยละกำมะถันซัลเฟต
- 3.5.5 การหาค่าร้อยละกำมะถันไพไรต์
- 3.5.6 การหาค่าร้อยละกำมะถันอินทรีย์

#### 3.5.1 ปริมาณเถ้าในถ่านหินตัวอย่าง (Ash) : ASTM D3174 [11]

##### วิธีการทดลอง

1. เเผา porcelain crucible พร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเคสิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนัก crucible พร้อมฝา
2. ชั่งถ่านหินตัวอย่างใส่ crucible ประมาณ 1 กรัม บันทึกน้ำหนักถ่านหินที่ใช้จริง
3. เเผา crucible ที่บรรจุถ่านหินเพื่อไล่ควันด้วยตะเกียงเบนเสนโดยใช้ไฟอ่อน ๆ เมื่อควันหมดแล้ว เเผาต่อจนกระทั่งถ่านหินร้อนแดง จึงยกออกแล้วปิดฝา
4. นำ crucible ที่เผาไล่ควันออกแล้วเข้าเตาเผาโดยเปิดฝาออก เเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. เมื่อครบ 2 ชั่วโมงแล้ว นำ crucible ออกมาวางทิ้งไว้เพื่อให้ crucible เย็นลง แล้วนำไปใส่ไว้ในเคสิเคเตอร์
6. ชั่ง crucible พร้อมฝา บันทึกผล

##### สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$A = \frac{(W_3 - W_4)}{W} \times 100$$

เมื่อ A = ร้อยละของเถ้า

$W_3$  = น้ำหนักของ crucible พร้อมฝาปิด และเถ้า (กรัม)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$W_4$  = น้ำหนักของ crucible พร้อมฝาปิด (กรัม)

$W$  = น้ำหนักของถ่านหินตัวอย่าง (กรัม)

### 3.5.2 การหาค่าความร้อนของถ่านหิน (Gross heat of combustion) : ASTM D2015 [12]

#### วิธีการทดลอง

1. ชั่งถ่านหินใส่ลงใน crucible โลหะ ประมาณ 1.2 กรัม หลังจากนั้นนำไปทำการอัดเม็ดด้วยอุปกรณ์สำหรับอัดเม็ด โดยต้องใส่ด้าย cotton ยาวประมาณ 12 ซม. ลงไปในอุปกรณ์อัดเม็ดด้วย เมื่ออัดเม็ดแล้วชั่งน้ำหนักที่แท้จริงของถ่านหินอีกครั้ง
2. นำ crucible ใส่ลงใน ring support จากนั้นจึงลวดให้ความร้อน (firing wire) ที่มีความยาว 6 ซม. ระหว่าง electrode 2 ข้างให้ตึง แล้วนำปลายด้าย cotton ที่เหลือจากการอัดเม็ดตัวอย่างผูกที่กึ่งกลางของลวดให้ความร้อน
3. บีบน้ำกลั่น 1 ml. ใส่ลงใน bomb เพื่อดูดกลืนไอน้ำจากการสันดาป ประกอบ bomb แล้วปิดฝาให้แน่น
4. ค่อยๆ อัดก๊าซออกซิเจนลงใน bomb ผ่านทาง filling tube อย่างช้าๆ เพื่อป้องกันออกซิเจนที่เข้าไปเป่าตัวอย่างหักจาก crucible ทำการอัดก๊าซให้ได้ความดันประมาณ 30 bar
5. นำน้ำประปา 2100 กรัม ใส่ลงใน calorimeter vessel จากนั้นนำ bomb ที่ใส่ตัวอย่างและก๊าซออกซิเจนเรียบร้อยแล้วใส่ลงไป
6. เมื่อสัญญาณไฟขึ้นที่ปุ่ม “READY” แสดงว่าเครื่องพร้อมจะทำงานแล้ว ให้ทำการวัดอุณหภูมิตอนเริ่มต้น (T<sub>1</sub>) จากนั้นตามด้วยปุ่ม “FIRE” เพื่อเป็นการจุดระเบิด
7. ให้อ่านค่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทุก ๆ 10 วินาที ไปจนกว่าอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นสูงสุดและคงที่ (T<sub>2</sub>) (ประมาณ 6-8 นาที) อุณหภูมิสุดท้ายไม่ควรจะต่างกันเกิน 0.002 องศาเซลเซียส
8. นำ bomb ออกจาก calorimeter vessel ทำการ release ก๊าซออกซิเจนที่เหลือออกก่อน จากนั้นเปิดฝา bomb นำ wash solution มาล้าง crucible ข้างในตัวและฝา bomb จนกระทั่งหมดความเป็นกรด สังเกตได้จากน้ำที่ล้างออกมาไม่เป็นสีชมพูแล้ว โดยเก็บน้ำที่ล้างไว้ในบีกเกอร์ขนาด 250 ml. ทำการวัดความยาวลวดที่เหลือหลังการเผาไหม้บันทึกผล
9. นำน้ำที่ได้จากข้อ 8 มาไตเตรทกับสารละลาย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  จนได้จุดยุติเป็นสีเหลือง บันทึกปริมาตรที่ใช้ไปเพื่อนำไปคำนวณค่าความร้อนของตัวอย่าง
10. นำสารละลายจากข้อ 9 มาทำการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวม ดังแสดงในข้อ 3.5.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สูตรที่ใช้ในการคำนวณหาค่าความร้อนของตัวอย่าง

$$\text{ค่าความร้อนของถ่านหิน (cal/g)} = [(\Delta T)(W) - e_1 - e_2 - e_3 - e_4] / g$$

เมื่อ	$\Delta T$	=	อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น
	$W$	=	Energy equivalent of calorimeter ; (cal/ °C)
		=	2500 cal/ °C
	$e_1$	=	การแก้ค่าความร้อนของการเกิด $\text{HNO}_3$ ; (cal)
		=	1.4 x ml ของ 0.0725 N $\text{Na}_2\text{CO}_3$
	$e_2$	=	การแก้ค่าความร้อนของการเกิด $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (cal)
		=	22.6 x (%S)
	$e_3$	=	การแก้ค่าความร้อนของจุดเดือด ; (cal)
		=	$(335 \times 2.479 \times 10^{-3})$ (ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้)
	$e_4$	=	การแก้ค่าความร้อนของด้าย cotton ; (cal)
		=	$(4180 \times 8.80 \times 10^{-3})$ (ความยาวด้ายที่ถูกเผาไหม้)
	$g$	=	น้ำหนักถ่านหินที่ใช้ (กรัม)

**3.5.5 การหาปริมาณกำมะถันรวม (Total sulfur) : ASTM D3177 [13]**

วิธีการทดลอง

- นำสารละลายที่ได้จากข้อ 9 ในขั้นตอนการทดลองการหาค่าความร้อนมาปรับ pH ให้ได้ประมาณ 5.5 – 7
- ต้มสารละลายที่ปรับ pH แล้วจนเดือด นำมากรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 1 และล้างด้วยน้ำร้อนต่อ 5-6 ครั้ง ปรับปริมาตรด้วยน้ำร้อนให้ได้ 250 ml.
- หยด HCl 1:1 จำนวน 1 ml ลงไป นำสารละลายที่ได้ไปต้มให้เดือด ขณะเดียวกันก็เติมสารละลาย  $\text{BaCl}_2$  ลงไป 10 ml ด้วย pipette อย่างช้า ๆ พร้อมกับคนไปด้วยตลอดเวลา
- นำไปต้มให้เดือดนาน 15 นาที แล้วนำมาตั้งทิ้งไว้ไม่ต่ำกว่า 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ที่เป็น fine ashless paper แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนหลาย ๆ ครั้งจนหมดคลอไรด์ ซึ่งทดสอบโดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรท ( $\text{AgNO}_3$ )
- นำ porcelain crucible พร้อมฝา มาทำการอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส นาน 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในเคสเคเตอร์ซึ่งน้ำหนักแล้วบันทึกผล
5. นำกระดาษกรองที่กรองตะกอนของ  $\text{BaSO}_4$  มาใส่ใน porcelain crucible แล้วเผากระดาษกรองจนไหม้หมด โดยใช้ตะเกียงเบนเสนจากนั้นนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง
  6. นำ porcelain crucible มาทิ้งไว้ให้เย็นในเคสเคเตอร์ บันทึกน้ำหนักของ porcelain crucible พร้อมกระดาษกรองหลังอบ
  7. คำนวณหาปริมาณกำมะถัน

#### สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\% \text{ กำมะถันรวม} = \frac{\text{น้ำหนัก } \text{BaSO}_4 (13.738)}{\text{น้ำหนักถ่านหินที่ใช้}}$$

#### 3.5.4 การวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันซัลเฟต (sulfate sulfur) : ASTM D2492 สารเคมี

1. สารละลายกรดเกลือ (HCl) เข้มข้น 12 โมลาร์ (ถ.พ. 1.19)
2. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ( $\text{BaCl}_2$ ) 100 กรัม/ลิตร
3. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 5 โมลาร์
4. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.45 โมลาร์
5. สารละลายกรดเกลือ (HCl) เข้มข้น 4.8 โมลาร์
6. น้ำโบรมีนอิ่มตัว
7. methyl orange ละลาย 0.02 กรัม methyl orange ในน้ำร้อน 100 มล.
8. สารละลายเอทิลแอลกอฮอล์ร้อยละ 95 โดยปริมาตร

#### วิธีการทดลอง

1. ชั่งตัวอย่างถ่านหินที่จะวิเคราะห์ประมาณ 2 กรัม ใส่ในบีกเกอร์แล้วเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 4.8 โมลาร์ 50 มล.
2. เติมสารละลายเอทิลแอลกอฮอล์ 2 มล. นำขึ้นต้มบน hot plate พร้อมปิดด้วยกระดาษฟิคา เป็นเวลานาน 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. กรองและล้างตะกอนด้วยน้ำเย็น นำตะกอนที่ได้เก็บไว้วิเคราะห์หากำมะถันไฟฟรอสต์ ส่วนสารละลายเติมน้ำโบรมีน 10 มล. ต้มให้เดือดอย่างน้อย 5 นาที
4. เติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 4 โมลาร์ จนกระทั่งสารละลายเป็นด่างเล็กน้อย แล้วเติมให้เกินพอ 5 มล.
5. กรองตะกอนที่ได้ล้างตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 0.45 โมลาร์
6. นำสารละลายมาเติม methyl orange indicator 2-3 หยด แล้วเติมสารละลายกรดเกลือเข้มข้น 12 โมลาร์ ลงไปจนสารละลายเป็นกรด
7. นำขึ้นต้มให้เดือดบน hot plate แล้วค่อย ๆ เติมสารละลายเบเรียมคลอไรด์อย่างช้า ๆ 20 มล. ต้มสารละลายให้เดือดต่ออีกประมาณ 15 นาที ตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 2 ชม.
8. กรองสารละลายผ่านกระดาษกรอง ashless แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนจนหมดคลอไรด์ ไอออน
9. นำตะกอนที่ได้ใส่ใน crucible ที่ทราบน้ำหนักแล้วนำเข้าเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 925 องศาเซลเซียส ประมาณ 1 ชม. จึงนำออกจากเตาเผาทำให้เย็นในเดซิเคเตอร์ แล้วจึงชั่งน้ำหนัก
10. ทำ blank correction เหมือน 1-9 โดยไม่ได้ตัวอย่างถ่านหินในการวิเคราะห์

#### สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของปริมาณกำมะถันซัลเฟต} = \frac{(A^* - B^*) \times 13.738}{C}$$

$$A^* = \text{น้ำหนักของตะกอน BaSO}_4 \text{ (กรัม)} = W_{10} - W_4$$

$$B^* = \text{น้ำหนักของตะกอน BaSO}_4 \text{ ใน blank (น้อยมาก)}$$

$$C = \text{น้ำหนักถ่านหินที่ใช้ (กรัม)} = W_9 - W_8$$

$$W_8 = \text{น้ำหนักภาชนะที่ใส่สาร (กรัม)}$$

$$W_4 = \text{น้ำหนัก crucible พร้อมฝาปิด (กรัม)}$$

$$W_9 = \text{น้ำหนักภาชนะที่ใส่สารและน้ำหนักถ่านหิน (กรัม)}$$

$$W_{10} = \text{น้ำหนัก crucible พร้อมฝาปิด และน้ำหนัก BaSO}_4 \text{ (กรัม)}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5.5 การหาปริมาณกำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur) : ASTM D2492 [14]

#### สารเคมี

1. สารละลาย  $\text{HNO}_3$  เข้มข้น 2 โมลาร์
2. สารละลาย  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

#### วิธีการทดลอง

1. นำตะกอนและกระดาษกรองจากการวิเคราะห์หาคำมะถันซัลเฟต มาชั่งด้วยสารละลาย  $2\text{ M HNO}_3$  50 มล. ประมาณ 30 นาที
2. กรองสารละลายและล้างตะกอนด้วยน้ำเย็นจนสารละลายมีปริมาตรประมาณ 150 มล.
3. ทำสารละลายให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 250 มล. ในขวดปริมาตร
4. บีบสารละลายมา 1 มล. ใส่ในขวดปริมาตรขนาด 10 มล. พร้อมเติมสารละลาย  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ลงไป 1 มล. ทำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นเป็น 10 มล.
5. นำไปวัดหาปริมาณเหล็กด้วยเครื่อง atomic absorption spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 372 นาโนเมตร

#### การเตรียม standard curve ของเหล็ก

1. นำสารละลายมาตรฐานของเหล็กที่ความเข้มข้น 1000 ppm มา 2.5 มล. ทำให้เป็น 100 มล. ในขวดปริมาตรขนาด 100 มล. จะทำให้ได้ความเข้มข้นของเหล็ก 25 ppm
2. บีบสารละลายในข้อ 1 มา 1 มล. ทำให้เป็น 10 มล. จะได้ความเข้มข้น 2.5 ppm, บีบสารละลายในข้อ 1 มา 2 มล. ทำให้เป็น 10 มล. จะได้ความเข้มข้น 5.0 ppm, บีบสารละลายในข้อ 1 มา 3 มล. ทำให้เป็น 10 มล. จะได้ความเข้มข้น 7.5 ppm, บีบสารละลายในข้อ 1 มา 4 มล. ทำให้เป็น 10 มล. จะได้ความเข้มข้น 10 ppm.
3. นำสารละลายมาตรฐานที่เตรียมไว้คือ 2.5, 5, 7.5, 10 ppm มาวัดค่า absorbance โดยเครื่อง atomic absorption spectrophotometer
4. สร้าง standard curve ระหว่างค่า absorbance กับความเข้มข้นของเหล็ก
5. จากค่า absorbance ของสารละลายที่วิเคราะห์สามารถหาปริมาณของเหล็กได้

#### สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของเหล็ก} = \frac{1}{4} \left( \frac{X}{W} \right)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ  $X$  = ความเข้มข้นของเหล็กที่อ่านจาก standard curve (ppm)

$W$  = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

ร้อยละของกำมะถันไพไรต์ = ร้อยละของเหล็ก  $\times 1.148$

หมายเหตุ แสดงที่มาของสูตร

หน่วย ppm = มิลลิกรัม/ลิตร

สมมติว่าได้ปริมาณเหล็ก  $X$  มก./ลิตร ในสารละลายตัวอย่าง 10 มล.

นั่นคือสารละลายตัวอย่างจริง 1 มล. มีปริมาณเหล็ก =  $\frac{10X}{1000}$  มก.

นั่นคือสารละลายตัวอย่างจริง 250 มล. มีปริมาณเหล็ก =  $\frac{10X(250)}{1000}$  มก.

นั่นคือน้ำหนักถ่านหิน  $W$  กรัม มีปริมาณเหล็ก =  $\frac{10X(250)}{1000(1000)}$  กรัม

นั่นคือน้ำหนักถ่านหิน 100 กรัม มีปริมาณเหล็ก =  $\frac{1}{4}\left(\frac{X}{W}\right)$

ถ้ามีปริมาณเหล็ก 55.85 กรัม จะเป็นซัลเฟอร์ในรูป pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) =  $32 \times 2$  กรัม

$$\begin{aligned} \text{ถ้ามีปริมาณเหล็ก } \frac{1}{4}\left(\frac{X}{W}\right) \text{ กรัม เป็นซัลเฟอร์ในรูป pyrite } (\text{FeS}_2) \\ &= \left(\frac{32 \times 2}{55.85}\right) \frac{1}{4}\left(\frac{X}{W}\right) \\ &= 1.148 \times \text{ร้อยละของเหล็ก} \end{aligned}$$

### 3.5.6 การหาปริมาณกำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

ร้อยละของกำมะถันอินทรีย์ = ร้อยละของกำมะถันรวม - ร้อยละของกำมะถันไพไรต์  
- ร้อยละของกำมะถันซัลเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.6 การวิเคราะห์ปริมาณของเหล็ก (II) ในสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต

#### สารเคมี

1. สารละลาย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เข้มข้น 2.0 F
2. สารละลาย  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เข้มข้นร้อยละ 85
3. สารละลายมาตรฐานค่างทับทิมเข้มข้น 0.02 F

#### วิธีการทดลอง

1. เปิดสารละลายตัวอย่างมา  $10.0 \text{ cm}^3$  ใส่ในขวดรูปกรวยขนาด  $250 \text{ cm}^3$
2. เติมสารละลาย  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $10 \text{ cm}^3$  และ สารละลาย  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $2 \text{ cm}^3$  ลงไป
3. นำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานค่างทับทิม จนได้สีชมพูอ่อน (ไม่จางหายไป 30 วินาที)

#### สูตรที่ใช้ในการคำนวณ



$$\begin{aligned} \text{จำนวน โมลของ } \text{Fe}^{2+} &= 5 \text{ เท่าของจำนวน โมล } \text{MnO}_4^{2-} \\ &= \frac{5 \times CV}{1000} \end{aligned}$$

เมื่อ C = ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (mol/l)

V = ปริมาตรสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ใช้ในการไทเทรต ( $\text{cm}^3$ )

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต โดยงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ตอน คือ ตอนที่ 1 เป็นการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยา ได้แก่ เวลา และอุณหภูมิ โดยใช้สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ความเข้มข้นเดียวกัน ใช้ถ่านหินในการทำปฏิกิริยาในปริมาณและขนาดที่เท่ากัน ตอนที่ 2 เป็นการนำสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ผ่านการทำปฏิกิริยามาแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ และตอนที่ 3 เป็นการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันในแง่ของขั้นตอนที่เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา อันดับของปฏิกิริยา และค่าคงที่อัตรา

#### 4.1 สมบัติของถ่านหินก่อนกำจัดกำมะถัน

ถ่านหินที่ใช้ในงานวิจัยนี้มาจากเหมืองแม่เมาะจังหวัดลำปาง โดยมีลักษณะเป็นก้อนดังรูปที่ 4.1 หลังจากนั้นนำมาทำการบดและร่อนผ่านตะแกรงคัดขนาด จะได้ถ่านหินที่บดแยกขนาดแล้วดังรูปที่ 4.2 ถ่านหินที่บดแยกขนาดแล้วจะนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะก่อนการกำจัดกำมะถัน

รายการที่ทำการวิเคราะห์	สมบัติถ่านหินแม่เมาะ (%)
การวิเคราะห์แบบประมาณ	
สารระเหย	28.90
คาร์บอนคงตัว	24.01
เถ้า	38.59
ความชื้น	8.5
รูปแบบกำมะถัน	
กำมะถันรวม	3.17
กำมะถันไพไรต์	0.8429
กำมะถันซัลเฟต	0.2391
กำมะถันอินทรีย์	2.088
ค่าความร้อน (Cal/g)	3832.47
ความหนาแน่น ( $\text{g/cm}^3$ )	1.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 ถ่านหินที่ยังเป็นก้อน

รูปที่ 4.2 ถ่านหินบดแยกขนาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2 การศึกษาเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารละลายเฟอริกซัลเฟต

ในการศึกษาผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการกำจัดกำมะถันในถ่านหินแม่เมาะโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งทำการทดลองโดยใช้สารละลายเฟอริกซัลเฟตที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ขนาดถ่านหิน 75 – 150 ไมโครเมตร ปริมาณถ่านหิน 50 กรัมต่อสารละลายเฟอริกซัลเฟต 500 มิลลิลิตร อัตราการกวน 200 – 300 รอบต่อนาที โดยเวลาของปฏิกิริยาเป็น 1 2 4 และ 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 80 และ 100 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สมบัติของถ่านหินหลังจากผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟต ที่เวลา 1 2 4 และ 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 80 และ 100 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชม.)	% เถ้า	ค่าความร้อน (Cal/g)	ร้อยละของปริมาณกำมะถัน			
				รวม	ไพไรต์	ซัลเฟต	อินทรีย์
60	1	35.05	4432.92	2.51	0.6622	0.2011	1.6467
	2	32.15	4482.01	2.67	0.5673	0.1951	1.7476
	4	30.70	4572.61	2.02	0.5471	0.1890	1.2839
	6	25.56	4781.13	2.12	0.5622	0.1758	1.3820
80	1	31.22	4482.01	2.51	0.6017	0.1955	1.7128
	2	31.99	4500.67	2.44	0.5779	0.1839	1.6782
	4	23.90	4537.75	1.81	0.5531	0.1806	1.0763
	6	22.54	4903.08	1.62	0.4652	0.1698	0.9850
100	1	28.56	4582.80	2.69	0.5890	0.1823	1.9187
	2	28.99	4524.68	2.37	0.5197	0.1693	1.6810
	4	25.46	4744.55	1.43	0.4757	0.1610	0.7933
	6	22.50	4889.88	1.40	0.3622	0.1521	0.8857

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.2 สามารถนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การลดลงหรือเพิ่มขึ้นของตัวแปรต่างๆ เปรียบเทียบก่อนการกำจัดกำมะถันได้จากสมการที่ (4.1) ถึง (4.3)

$$\% \text{ การลดลงของเถ้า} = \frac{(\text{ร้อยละของเถ้าเริ่มต้น}-\text{ร้อยละของเถ้าหลังปฏิกิริยา}) \times 100}{\text{ร้อยละของเถ้าเริ่มต้น}} \quad (4.1)$$

$$\% \text{ การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน} = \frac{(\text{ค่าความร้อนหลังปฏิกิริยา}-\text{ค่าความร้อนเริ่มต้น}) \times 100}{\text{ค่าความร้อนเริ่มต้น}} \quad (4.2)$$

$$\% \text{ การลดลงของกำมะถัน} = \frac{(\text{ร้อยละของกำมะถันเริ่มต้น}-\text{ร้อยละของกำมะถันหลังปฏิกิริยา}) \times 100}{\text{ร้อยละของกำมะถันเริ่มต้น}} \quad (4.3)$$

โดยเปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันจะคำนวณแยกตามรูปแบบกำมะถันนั้นคือเปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันรวม เปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันไฟไรต์ เปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันซัลเฟต และ เปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันอินทรีย์

ซึ่งเปอร์เซ็นต์การลดลงของเถ้าและการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนเมื่อเวลาและอุณหภูมิของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันต่างๆ กัน แสดงดังตารางที่ 4.3 ส่วนเปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันรูปแบบต่างๆ ที่เวลาและอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่แตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 แสดงผลของ % การลดลงของเถ้า และ % การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนของถ่านหินหลังจากปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่เวลา 1, 2, 4 และ 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 80 และ 100 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชม.)	%การลดลงของเถ้า	%การเพิ่มขึ้นของค่า ความร้อน
60	1	9.17	15.67
	2	16.69	16.95
	4	20.45	19.31
	6	33.77	24.75
80	1	19.10	16.95
	2	17.10	17.44
	4	38.07	18.40
	6	41.59	27.94

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 (ต่อ)

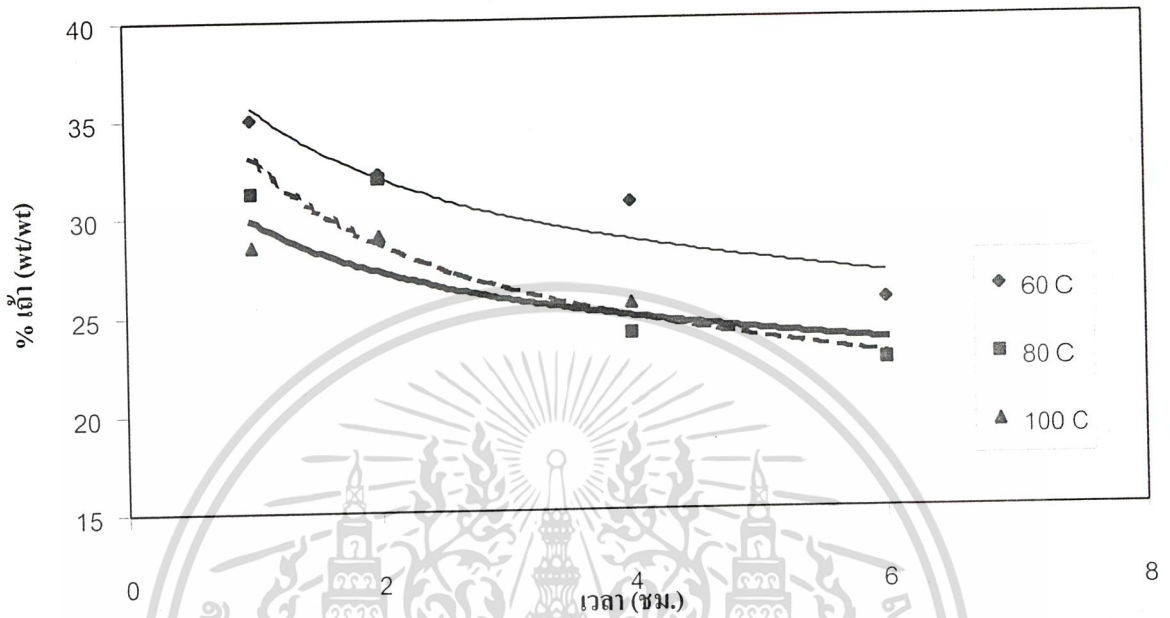
อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	เวลา (ชม.)	% การลดลงของเถ้า	% การเพิ่มขึ้นของค่า ความร้อน
100	1	25.99	19.58
	2	24.88	18.06
	4	34.02	23.80
	6	41.69	27.59

ตารางที่ 4.4 แสดงผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อ % การลดลงของกำมะถันซัลเฟต กำมะถันไพไรต์ กำมะถันอินทรีย์ และกำมะถันรวม

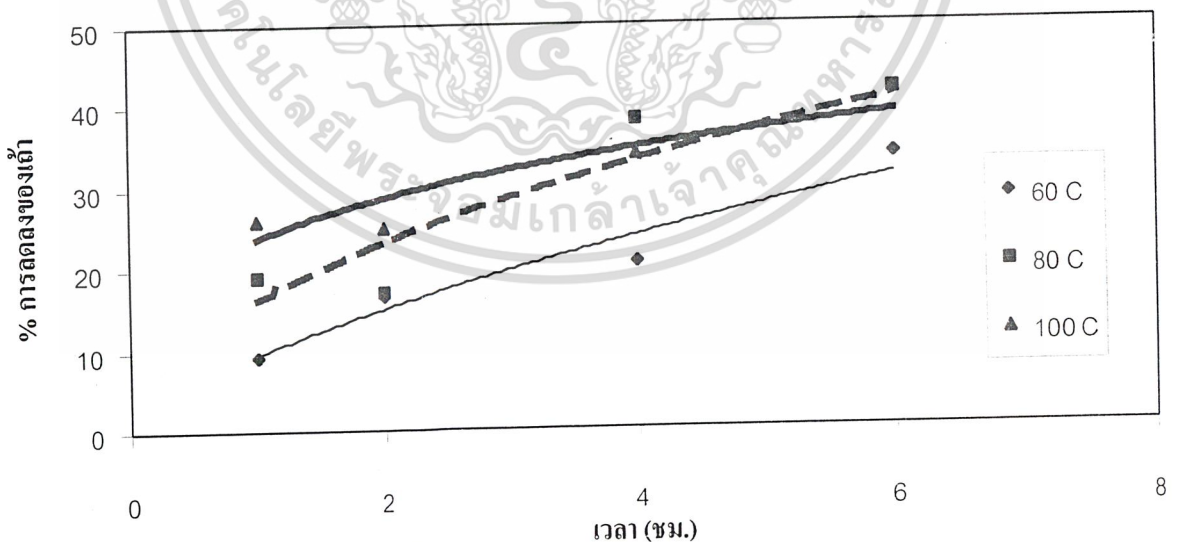
อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	เวลา (ชม.)	% การลดลงของกำมะถัน			
		ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์	รวม
60	1	15.89	21.44	21.14	20.82
	2	18.40	32.70	16.30	15.77
	4	20.95	35.09	38.51	36.28
	6	26.47	33.30	33.81	33.12
80	1	18.24	28.62	17.97	20.82
	2	23.09	31.44	19.63	23.03
	4	24.47	34.38	48.45	42.90
	6	28.98	44.81	52.83	48.90
100	1	23.76	30.12	8.11	15.14
	2	29.19	38.34	19.49	25.24
	4	32.66	43.56	62.01	54.89
	6	36.39	57.03	57.58	55.84

ผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติของถ่านหิน และร้อยละการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของสมบัติถ่านหิน แสดงดังรูปที่ 4.3 ถึง 4.10 สำหรับร้อยละของกำมะถัน และเปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันจะแสดงเฉพาะกำมะถันรวมและกำมะถันไพไรต์เท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



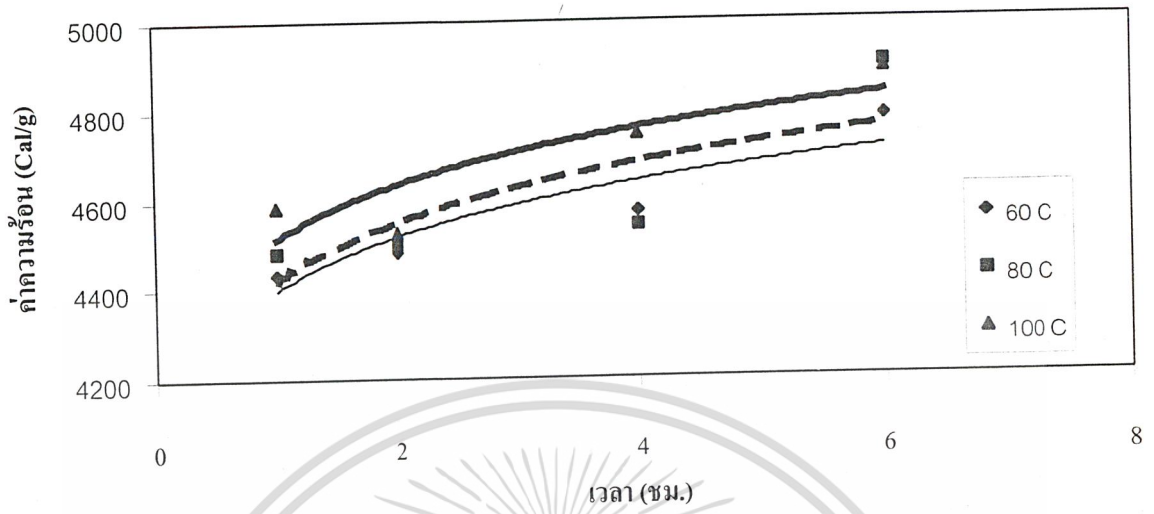
รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลา กับ ร้อยละของปริมาณเถ้าในถ่านหิน



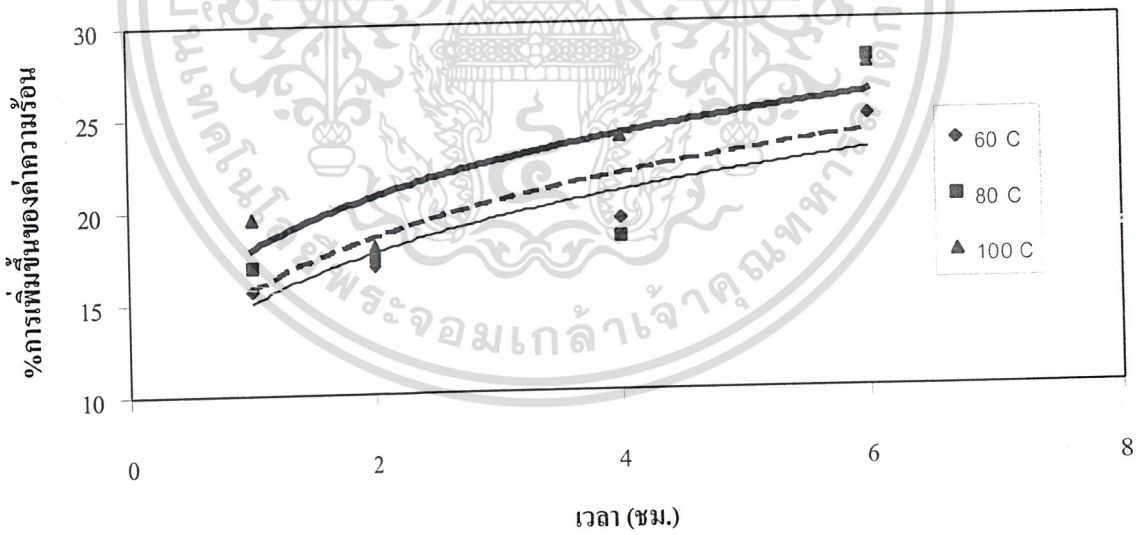
รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลา กับ ร้อยละการลดลงของปริมาณเถ้าใน

ถ่านหิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

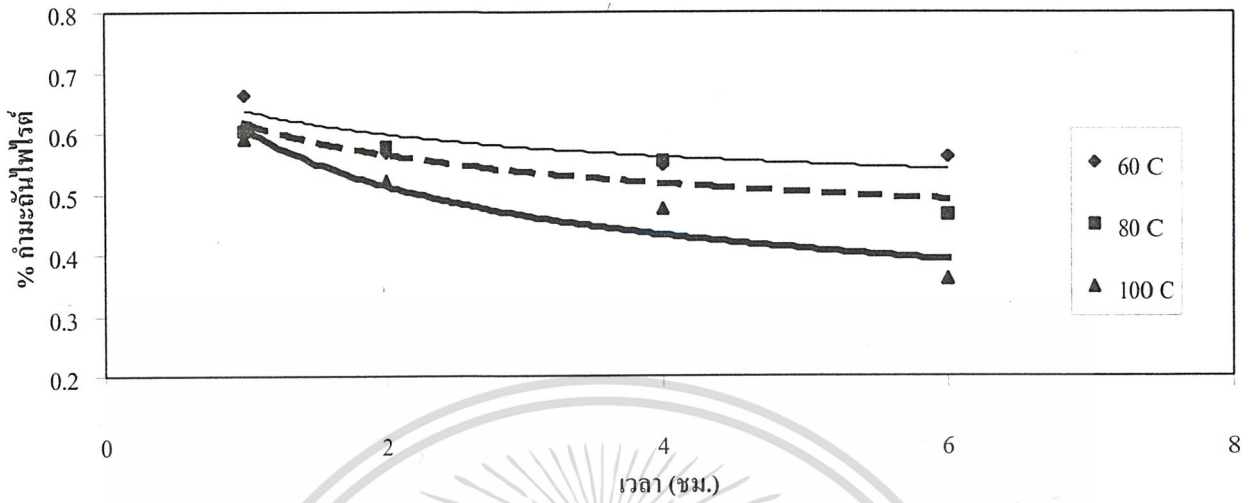


รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลา กับ ค่าความร้อนของถ่านหิน

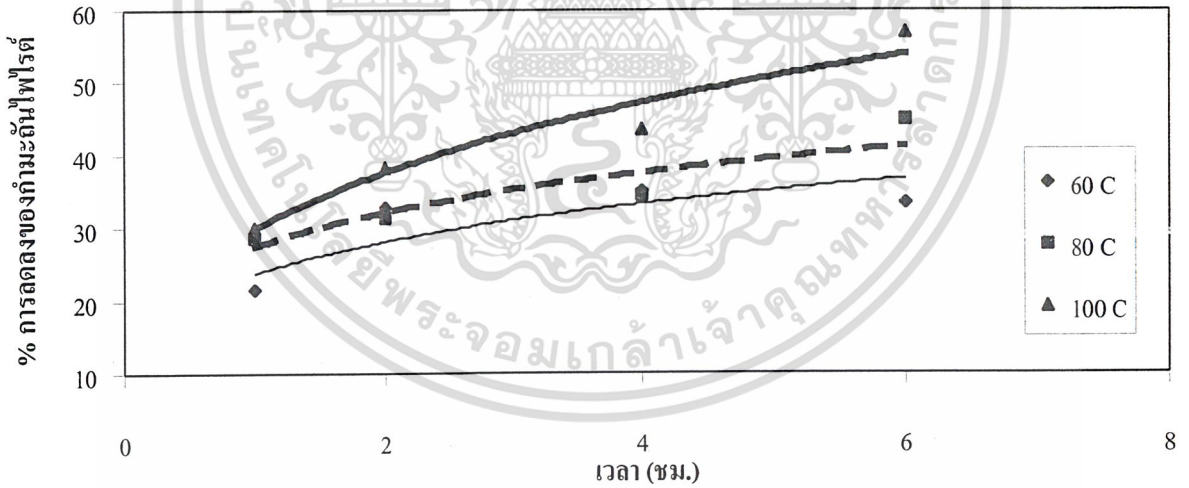


รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลา กับ ร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนของ ถ่านหิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

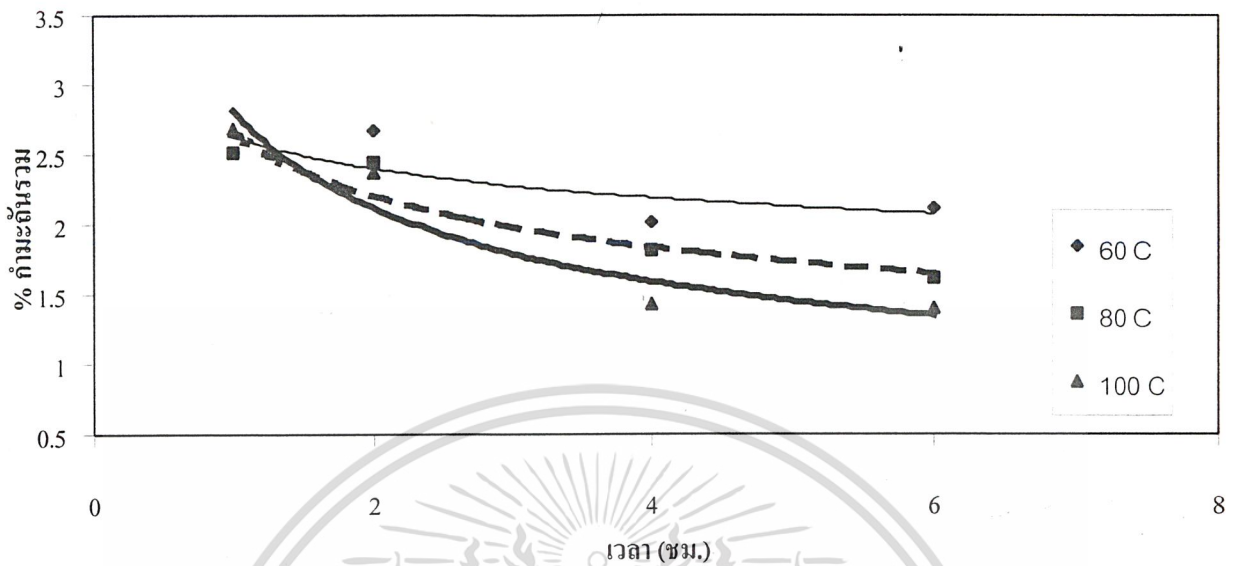


รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลา กับ ร้อยละของปริมาณกัมมะถันไฟไรต์

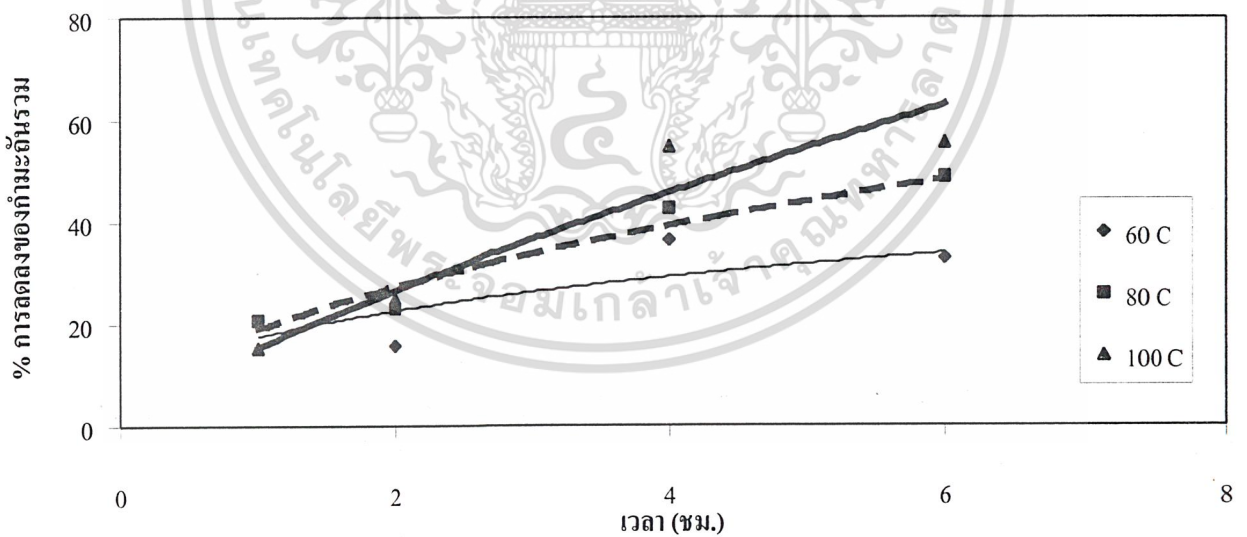


รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลา กับร้อยละการลดลงของปริมาณกัมมะถันไฟไรต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลา กับ ร้อยละของปริมาณกำมะถันรวม



รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลากับร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ผลของเวลาและอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณเถ้า

เนื่องจากในถ่านหินประกอบไปด้วยโครงสร้างอินทรีย์ และสารประกอบแร่ธาตุ เมื่อนำถ่านหินไปเผาไหม้กับก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงกว่า  $600^{\circ}\text{C}$  โครงสร้างอินทรีย์ก็จะเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ส่วนสารประกอบแร่ธาตุในถ่านหินได้แก่ แร่กลุ่ม aluminosilicate เช่น kaolinite  $[(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5]$  แร่กลุ่มซัลไฟด์ เช่น pyrite  $(\text{FeS}_2)$  แร่กลุ่มคาร์บอเนต เช่น dolomite  $(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3)$ , ankerite  $(2\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3)$  และ calcite  $(\text{CaCO}_3)$  แร่กลุ่มซัลเฟต เช่น gypsum  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  และ epsomite  $(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$  เป็นต้น [2] ซึ่งเมื่อเกิดการเผาไหม้แล้วก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะสูญเสียจากแร่กลุ่มคาร์บอเนต และจะเกิดการไฮเดรชันของน้ำจากแร่กลุ่มอลูมิเนียมซิลิเกต ทำให้หลังการเผาไหม้แร่ธาตุกลุ่มนี้ก็ยังคงเหลืออยู่ แต่เปลี่ยนสภาพไปเป็นสารประกอบออกไซด์ เช่น  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  และที่สำคัญ  $\text{FeS}_2$  จะเปลี่ยนเป็น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  โดยมีการสูญเสียกำมะถันออกไปสู่บรรยากาศในรูปของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์  $(\text{SO}_2)$  และก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์  $(\text{SO}_3)$  [16] ดังนั้นถ้าปริมาณแร่ธาตุต่างๆ เหล่านี้ในถ่านหินมีอยู่ในปริมาณที่มากจะทำให้เกิดเถ้ามาก ซึ่งจะส่งผลเสียต่อการนำถ่านหินมาใช้งาน ดังนั้นควรมีการลดปริมาณเถ้าโดยการลดปริมาณกำมะถันไฟไรต์ และแร่ธาตุเหล่านี้ลงในปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟต ซึ่ง  $\text{FeS}_2$  จะถูกทำปฏิกิริยากับสารละลายเฟอริกซัลเฟตเป็น  $\text{FeSO}_4$  ซึ่งเข้าไปอยู่ในสารละลาย จึงเป็นวิธีหนึ่งในการลดกำมะถันไฟไรต์ได้ นอกจากนี้แร่ธาตุบางชนิดที่มีกำมะถันหรือไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบจะมีคุณสมบัติละลายน้ำได้ค่อนข้างดี เช่น gypsum  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , dolomite  $(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3)$ , หรือ calcite  $(\text{CaCO}_3)$  ก็สามารถถูกชะออกมาจากถ่านหินให้เข้าไปอยู่ในสารละลายเฟอริกซัลเฟตได้

รูปที่ 4.3 และ รูปที่ 4.4 จะแสดงปริมาณเถ้าและเปอร์เซ็นต์การลดลงของเถ้าในถ่านหินที่อุณหภูมิและเวลาดังที่กล่าวมาแล้วนั้น โดยรูปที่ 4.3 แสดงผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละของปริมาณเถ้าในถ่านหิน พบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และเวลา 1 ชั่วโมง มีร้อยละของปริมาณเถ้ามากที่สุดและมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิและเวลาเพิ่มขึ้น จนกระทั่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และเวลา 6 ชั่วโมง จะมีร้อยละปริมาณเถ้าที่น้อยที่สุดคือร้อยละ 22.50 รูปที่ 4.4 แสดงผลของเวลาและอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการลดลงของปริมาณเถ้าในถ่านหิน พบว่าค่านี้จะสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลายาวขึ้น จึงสอดคล้องกับผลข้างต้นที่กล่าวมาแล้ว ทั้งนี้อาจเกิดเนื่องมาจากเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของกำมะถันไฟไรต์เกิดได้มากขึ้นและการละลายของแร่ธาตุบางชนิดจะสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เช่น เมื่อเปรียบเทียบที่อุณหภูมิ 60 80 และ 100 องศาเซลเซียส โดยทำการทดลองที่เวลาเดียวกัน พบว่าค่าร้อยละของปริมาณเถ้ามีค่าลดลงเรื่อยๆ และลดลงได้มากที่สุดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง เป็นต้น และเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิเดียวกัน แต่เปลี่ยนแปลงเวลาของปฏิกิริยา ร้อยละการลดลงของเถ้าจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลา โดยเป็นผลมาจากเมื่อเวลาของปฏิกิริยานานขึ้น สารละลายเฟอริกซัลเฟตจะมีเวลาที่มากขึ้นในการเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟไรต์และการละลายของแร่ธาตุก็จะมากขึ้นด้วย จากการทดลองสามารถลดปริมาณเถ้าลงได้ 26-42 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

#### ผลของเวลาและอุณหภูมิที่มีต่อค่าความร้อน

รูปที่ 4.5 แสดงผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าความร้อนของถ่านหิน และรูปที่ 4.6 แสดงผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน พบว่ารูปทั้งสองมีแนวโน้มของกราฟที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันในทุกๆ อุณหภูมิ ซึ่งเกิดเนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้สารละลายเฟอริกซัลเฟตสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินได้มากขึ้น ทำให้กำจัดกำมะถันออกจากถ่านหินและลดปริมาณเถ้าได้มากขึ้น จึงมีค่าความร้อนที่สูงขึ้น

#### ผลของเวลาและอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณกำมะถัน

รูปที่ 4.7 แสดงผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละของปริมาณกำมะถันไฟไรต์ และรูปที่ 4.8 แสดงผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันไฟไรต์ พบว่าในระยะเริ่มต้นการกำจัดกำมะถันไฟไรต์เกิดได้ดีและเกิดได้ช้าลงในช่วงหลัง เนื่องจากช่วงแรกยังมีปริมาณกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินอยู่มาก และชั้นเปลือกแกนกลาง(ash layer) ที่เกิดจากปฏิกิริยายังมีอยู่น้อยดังนั้นการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางเข้าสู่แกนกลางที่ไม่เกิดปฏิกิริยา(กำมะถันไฟไรต์) จะเป็นไปได้อย่างรวดเร็วจึงเกิดปฏิกิริยาได้ดี ต่อมาในช่วงหลังปริมาณกำมะถันลดลง การเกิดชั้นเปลือกแกนกลางจึงเกิดได้มากขึ้น ทำให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ช้าลงเนื่องมาจากความต้านทานการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางที่มากขึ้นนั่นเอง ซึ่งสังเกตได้จากรูปที่ 4.7 โดยทุกอุณหภูมิจะมีร้อยละของกำมะถันไฟไรต์ลดลงเป็นแนวโน้มเดียวกัน และที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง มีร้อยละของปริมาณกำมะถันไฟไรต์น้อยที่สุด คือ ร้อยละ 0.3622 และมีร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันไฟไรต์มากที่สุด คือ ร้อยละ 57.03 แสดงว่าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง สามารถกำจัดกำมะถันไฟไรต์ได้ดีที่สุด และเมื่อพิจารณาที่เวลาเดียวกัน จะเห็นได้ว่าร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฟโรต์จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เกิดจากการที่เพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เฟอร์ริก (III) ไฮดรอกไซด์มีพลังงานจลน์ที่สูงขึ้น จึงเคลื่อนที่ผ่านชั้นฟิล์มและชั้นเปลือกแกนกลางเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟโรต์ได้มากขึ้นและในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับกำมะถันไฟโรต์จะมีค่าคงที่อัตรา (rate constant) ของปฏิกิริยาขึ้นกับอุณหภูมิตามกฎของอาร์เรเนียส ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ค่าคงที่อัตราเพิ่มมากขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงขึ้นด้วย จึงส่งผลให้การกำจัดกำมะถันไฟโรต์จะเกิดได้มากขึ้นด้วย

รูปที่ 4.9 แสดงผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละของปริมาณกำมะถันรวม และรูปที่ 4.10 แสดงผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวม พบว่าร้อยละของปริมาณกำมะถันรวมจะมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิและเวลาสูงขึ้น ซึ่งอธิบายโดยใช้หลักการเดียวกันกับการลดลงของปริมาณกำมะถันรวม โดยเริ่มแรกในถ่านหินจะมีปริมาณกำมะถันรวมอยู่ปริมาณที่มาก และชั้นเปลือกแกนกลางของการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในปริมาณที่น้อย ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาให้มากขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ชั้นปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้น การลดลงของกำมะถันรวมจึงเพิ่มขึ้น สามารถอธิบายได้ดังรูปที่ 4.10 ซึ่งแสดงถึงการลดลงของปริมาณกำมะถันรวม โดยที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง มีการลดลงของกำมะถันรวมได้มากที่สุดคือ ร้อยละ 57.03 จึงสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิและเวลาในสภาวะนี้สามารถกำจัดกำมะถันรวมได้ดีที่สุด นอกจากนี้การลดลงของร้อยละปริมาณกำมะถันรวมยังมาจากการลดลงของกำมะถันซัลเฟตและกำมะถันอินทรีย์อีกด้วย ดังแสดงในตารางที่ 4.4

#### 4.3 การศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต

สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ผ่านการทำปฏิกิริยากำจัดกำมะถันแล้ว จะถูกนำกลับมาใช้ใหม่โดยทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิ 100° ซ ในสภาวะกรด จากนั้นสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ผ่านการ regenerate กับก๊าซออกซิเจนแล้ว จะนำไปทำปฏิกิริยากำจัดกำมะถันโดยสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตก่อนและหลังทำการ regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจน จะถูกวิเคราะห์ปริมาณ  $Fe^{2+}$  เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงปริมาณ  $Fe^{2+}$  โดยปริมาณ  $Fe^{2+}$  ที่วิเคราะห์ได้ก่อนและหลังทำการ regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจนจะแสดงดังตารางที่ 4.5 และถ่านหินที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ผ่านการ regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจนจะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่าง และคำนวณร้อยละการลดลงหรือเพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 4.6 และ 4.7

**ตารางที่ 4.5** แสดงปริมาณของ  $Fe^{2+}$  ที่วิเคราะห์ได้จากสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตก่อนและหลังการ regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจน

ครั้งที่ของ การ Regenerate	ความเข้มข้นของ $Fe^{2+}$ (mol / l)	
	ก่อน Regenerate	หลัง Regenerate
1	0.083	0.043
2	0.162	0.034

**ตารางที่ 4.6** แสดงสมบัติต่างๆ ของถ่านหินที่วิเคราะห์ได้จากสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตก่อนและหลังการ regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจน

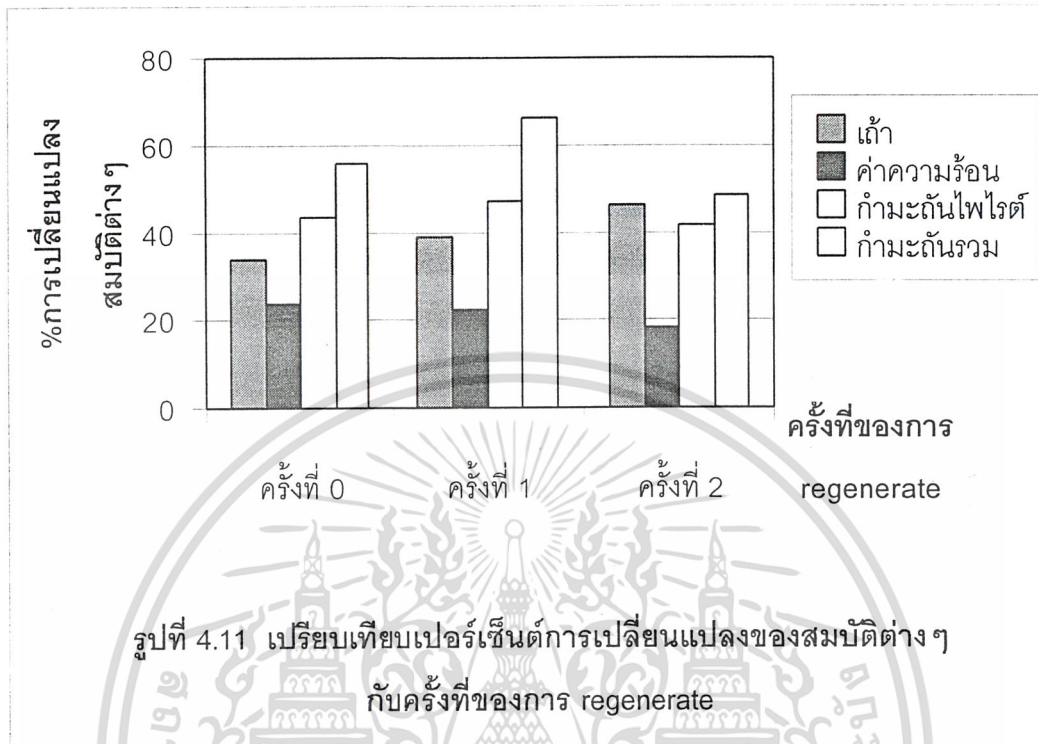
ครั้งที่ของการ Regenerate	%ถ่าน	ค่าความร้อน	ร้อยละของปริมาณกำมะถัน	
			ไพไรต์	รวม
0	25.46	4744.55	0.4757	1.43
1	19.68	4689.63	0.4474	1.0760
2	17.25	4536.48	0.4927	1.6320

**ตารางที่ 4.7** แสดงผลของร้อยละการลดลงหรือเพิ่มขึ้นของสมบัติต่างๆ ของถ่านหินหลังทำปฏิกิริยากับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตหลังการ Regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจน (ร้อยละการลดลงหรือเพิ่มขึ้นเทียบกับถ่านหินที่ยังไม่ทำปฏิกิริยา)

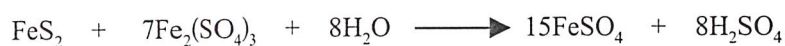
จำนวนครั้งที่ ของการ Regenerate	%การลดลง ของถ่าน	%การเพิ่ม ขึ้นของค่า ความร้อน	% การลดลงของกำมะถัน	
			กำมะถัน ไพไรต์	กำมะถันรวม
0	34.02	23.80	43.56	54.89
1	38.79	22.37	46.92	66.06
2	46.35	18.37	41.55	48.52

หมายเหตุ ครั้งที่ regenerate เท่ากับ ศูนย์ หมายถึง สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่เตรียมใหม่ก่อนทำปฏิกิริยากับถ่านหินในครั้งแรก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



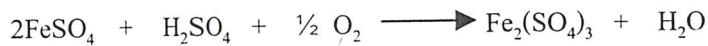
จากตารางที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ผ่านการ regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจนแล้วจะมีความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{2+}$  ลดลงจากสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตก่อนทำการ regenerate ในทั้งสองครั้งของการ regenerate สามารถสรุปได้ว่า ปริมาณ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่ลดลงหลังจาก regenerate นั้น เป็นผลมาจากก่อนการ regenerate สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตจะผ่านการทำปฏิกิริยากับกำมะถันในถ่านหิน ซึ่ง  $\text{Fe}^{3+}$  จากเฟอร์ริกซัลเฟตจะถูกรีดิวซ์เป็น  $\text{Fe}^{2+}$  ซึ่งอยู่ในรูปของ  $\text{FeSO}_4$  ดังปฏิกิริยา



ซึ่ง  $\text{Fe}^{2+}$  ในสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตหลังทำปฏิกิริยากับกำมะถันในถ่านหินควรมีปริมาณที่สูงขึ้น

เมื่อนำสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตหลังทำปฏิกิริยาซึ่งจะมี  $\text{Fe}^{2+}$  เกิดขึ้น มาทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนเพื่อ regenerate  $\text{Fe}^{2+}$  จะถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนเป็น  $\text{Fe}^{3+}$  ได้ดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ปริมาณ  $\text{Fe}^{2+}$  ควรจะลดลงกว่าก่อนการ regenerate ซึ่งจากการทดลองจะเห็นว่า เป็นไปตามเหตุผลที่อธิบายไว้ข้างต้น โดยจะเห็นว่าร้อยละของ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่ลดลงในการ regenerate ครั้งที่ 1 เท่ากับ 48.2 เปอร์เซ็นต์ ส่วนร้อยละของ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่ลดลงในการ regenerate ครั้งที่ 2 เท่ากับ 79.0 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งร้อยละของ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่ลดลงในการ regenerate ครั้งที่ 2 จะสูงกว่าในการ regenerate ครั้งที่ 1 เนื่องจาก  $\text{Fe}^{2+}$  บางส่วนอาจจะถูกเปลี่ยนเป็น  $\text{Fe}^{3+}$  ในรูปของออกไซด์ ซึ่งจะตกตะกอน ส่วน  $\text{Fe}^{2+}$  ในส่วนที่เหลือจะถูกเปลี่ยนเป็น  $\text{Fe}^{3+}$  ในรูปเฟอร์ริกซัลเฟต ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตลดลง

จากตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.11 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งของการ regenerate ร้อยละการลดลงของเถาจะเพิ่มขึ้น ส่วนร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนจะลดลงไม่มากนัก สำหรับร้อยละการลดลงของกำมะถันไฟไรต์จะให้ค่าที่ใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ผ่านการ regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจนแล้วสามารถนำมาทำปฏิกิริยากับถ่านหินได้อีก โดยจะส่งผลดีต่อปริมาณร้อยละการลดลงของเถา ส่วนร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนมีความใกล้เคียงกันกับร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนในถ่านหินที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่เตรียมใหม่ แต่ถ้าทำการ regenerate มากกว่าสองครั้ง ร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนอาจจะลดลง

จากขั้นตอนการทดลองจะมีการเพิ่มกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N ลงไปเพื่อให้ปฏิกิริยาการ regenerate เกิดอย่างสมบูรณ์ แต่กรดซัลฟิวริกอาจจะมีปริมาณหลงเหลืออยู่ในสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตหลังทำการ regenerate เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับถ่านหิน กรดซัลฟิวริกที่เหลืออยู่จะสามารถเข้าไปชะ (leaching) กำมะถันจากไฟไรต์ได้

ซึ่งจะเห็นได้ว่ากรดซัลฟิวริกที่เหลืออยู่จะช่วยทำปฏิกิริยากับ  $\text{Fe}^{3+}$  ในการกำจัดกำมะถันไฟไรต์ได้ ซึ่งทำให้ร้อยละการลดลงของกำมะถันไฟไรต์ และร้อยละการลดลงของเถาในการ regenerate ครั้งที่ 1 เพิ่มขึ้น เนื่องจากกำมะถันไฟไรต์ที่ลดลงและแร่ธาตุอนินทรีย์ต่างๆ ที่ถูกชะออกมาในสารละลาย

เมื่อนำสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตมาทำการ regenerate ครั้งที่ 2 โดยทำการทดลองขั้นตอนเดิม พบว่าร้อยละของกำมะถันไฟไรต์ และร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนจะให้ค่าที่ต่ำกว่าในการ regenerate ครั้งที่ 1 อาจเกิดเนื่องมาจากสถานะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีความเป็นกรดมากเกินไปไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Onganer และคณะ [17] ในปี 1989 ได้ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันด้วยกระบวนการ Meyers โดยใช้สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ และใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวทำละลาย โดยแปรเปลี่ยนความเข้มข้นของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กรดไฮโดรคลอริกเป็น 0.5, 0.8 และ 1.1 โมล / ลิตร จากผลการวิจัยพบว่าร้อยละการกำจัดกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกลดลง จึงแสดงว่าความเข้มข้นของกรดที่มากเกินไปจะทำให้ร้อยละการกำจัดกำมะถันลดลง

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าสารละลายเฟอริกซัลเฟตที่ผ่านการทำปฏิกิริยา regenerate กับก๊าซออกซิเจนแล้วสามารถนำกลับมาใช้ในการกำจัดกำมะถันจากถ่านหินได้อีก แต่ต้องควบคุมความเข้มข้นของกรดให้เหมาะสมด้วย

#### 4.4 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไฟไรต์

##### 4.4.1 การศึกษาขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไฟไรต์

ในการอธิบายลำดับขั้นตอนการเข้าทำปฏิกิริยาของเฟอริก(III) อีออนจากสารละลายเฟอริกซัลเฟต อาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบ Shrinking - core model โดยสมมติว่าอนุภาคของถ่านหินมีขนาดคงที่ในระหว่างเกิดปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการแพร่ของเฟอริก(III) อีออนผ่านชั้นฟิล์ม ขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลาง เข้าสู่แกนกลางที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา และขั้นตอนการทำปฏิกิริยาของเฟอริก(III) อีออนกับไฟไรต์ที่แกนกลาง แต่ละขั้นตอนถ้าเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา จะมีความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับรัศมีแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาดังนี้

$$\text{ขั้นตอนการแพร่ผ่านฟิล์มเป็นขั้นตอนควบคุม : } t / \tau = 1 - (r_c / R)^3 \quad (4.4)$$

ขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางเป็นขั้นตอนควบคุม

$$t / \tau = 1 - 3(r_c / R)^2 + 2(r_c / R)^3 \quad (4.5)$$

$$\text{ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนควบคุม : } t / \tau = 1 - (r_c / R) \quad (4.6)$$

โดยสัดส่วนการเปลี่ยนของกำมะถันไฟไรต์ในเทอมของรัศมีแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$1 - x = (r_c / R)^3 \quad (4.7)$$

ในการหาขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยพลอตกราฟระหว่าง  $t/\tau$  กับ  $r_c/R$  ตามสมการ (4.4), (4.5) และ (4.6) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ตามทฤษฎี ดังแสดงวิธีการคำนวณในภาคผนวก ก. สำหรับข้อมูลการทดลอง นำมาคำนวณหาความเข้มข้นของไฟไรต์ในถ่านหินที่เวลาเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และอุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ข. จากนั้นคำนวณสัดส่วนการเปลี่ยนจากสมการ (4.8)

$$X = 1 - (C_p / C_{p0}) \quad (4.8)$$

เมื่อ  $C_{p0}$  = ความเข้มข้นของไพไรต์ในถ่านหินที่เวลาเริ่มต้น (mol/l)

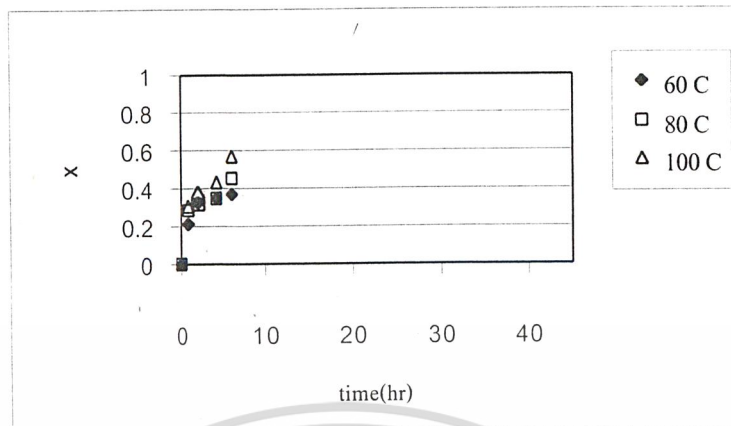
$C_p$  = ความเข้มข้นของไพไรต์ในถ่านหินที่เวลาใดๆ (mol/l)

นำค่า  $X$  แทนในสมการ (4.7) เพื่อคำนวณหา  $r_c/R$  ที่เวลาใดๆ สำหรับ  $\tau$  ซึ่งเป็นเวลาที่กำมะถันไพไรต์ถูกกำจัด 100 % ( $X = 1$ ) ซึ่งต้องทำการประมาณจากแนวโน้มของกราฟระหว่าง  $X$  กับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 โดยความเข้มข้นของไพไรต์ และสัดส่วนการเปลี่ยนที่เวลา และอุณหภูมิต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ค่าร้อยละกำมะถันไพไรต์ ความเข้มข้นของไพไรต์( $C_p$ )ในถ่านหินแม่เมาะที่อุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยาต่างๆกัน

เวลา (ชั่วโมง)	60°C			80°C			100°C		
	%Pyrite	$C_p$	X	%Pyrite	$C_p$	X	%Pyrite	$C_p$	X
0	0.8429	0.1449	-	0.8429	0.1449	-	0.8429	0.1449	-
1	0.6622	0.1138	0.2146	0.6017	0.1034	0.2864	0.5891	0.1013	0.3009
2	0.5673	0.0975	0.3271	0.5779	0.0993	0.3147	0.5197	0.0893	1.3837
4	0.5471	0.0940	0.3513	0.5531	0.0951	0.3437	0.4757	0.0818	0.4355
6	0.5622	0.0915	0.3685	0.4652	0.0800	0.4479	0.3622	0.0623	0.5700

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนกับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ สำหรับประมาณค่า  $\tau$

จากรูปที่ 4.12 เมื่อทำการประมาณค่า  $\tau$  ที่  $x=1$  แล้ว สรุปได้ดังนี้

ที่อุณหภูมิ 100 °C  $\tau = 30$  ชั่วโมง

ที่อุณหภูมิ 80 °C  $\tau = 35$  ชั่วโมง

ที่อุณหภูมิ 60 °C  $\tau = 46$  ชั่วโมง

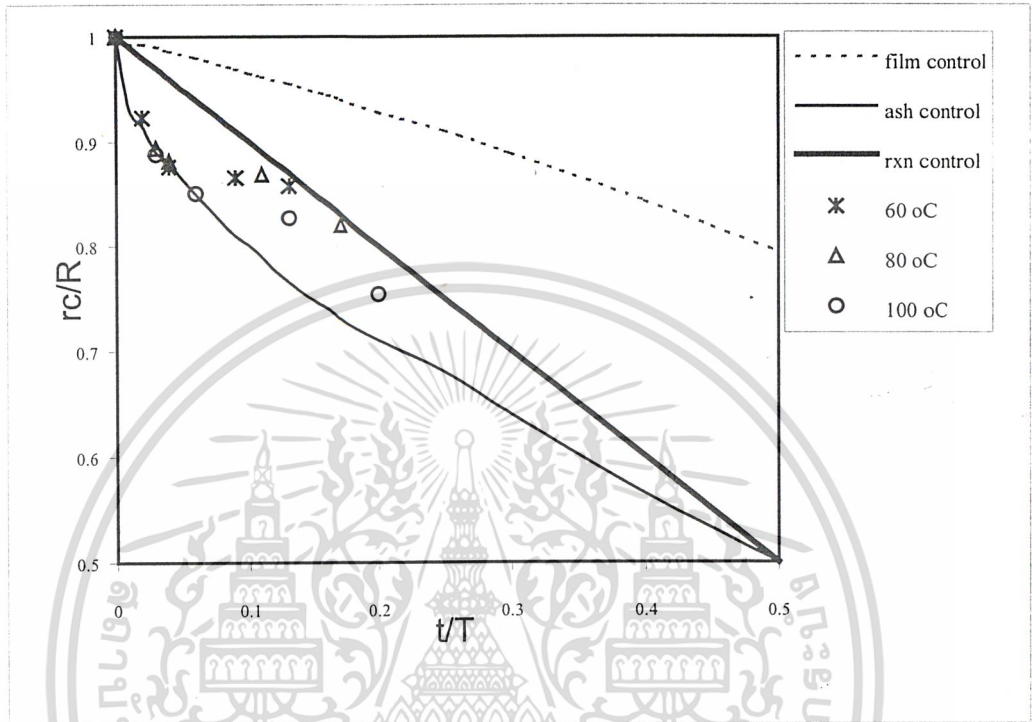
เมื่อทราบค่า  $\tau$  แล้ว สามารถคำนวณ  $t/\tau$  และ  $r_c/R$  จากสมการ (4.7) ซึ่งสรุปดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ค่าสัดส่วนการเปลี่ยน,  $t/\tau$  และ  $r_c/R$  ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไฟโรต์ที่อุณหภูมิต่างๆ

เวลา (ชม.)	60 °C			80 °C			100 °C		
	$t/\tau$	$x$	$r_c/R$	$t/\tau$	$x$	$r_c/R$	$t/\tau$	$x$	$r_c/R$
0	0	0	1	0	0	1	0	0	1
1	0.022	0.2146	0.9226	0.028	0.2846	0.8936	0.033	0.3009	0.888
2	0.043	0.3271	0.8763	0.057	0.3147	0.8816	0.067	0.3837	0.8510
4	0.087	0.3513	0.8657	0.114	0.3437	0.8690	0.133	0.4355	0.8274
6	0.130	0.3685	0.8579	0.171	0.4479	0.8204	0.20	0.5700	0.7548

กราฟระหว่าง  $t/\tau$  กับ  $r_c/R$  ตามสมการ (4.4), (4.5) และ (4.6) แสดงในรูปที่ 4.13 เมื่อนำ  $t/\tau$  และ  $r_c/R$  จากการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ ไปพลอตในรูปที่ 4.13 จะสามารถหาขั้นตอนควมคุม เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราเร็วของปฏิกิริยาได้โดยพิจารณาความสัมพันธ์  $t/T$  กับ  $r_c/R$  ของการทดลองว่าสอดคล้องกับความสัมพันธ์ของสมการ (4.4), (4.5) หรือ (4.6) สมการใดมากที่สุด



รูปที่ 4.13 การหาขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.13 สามารถสรุปได้ว่าขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไพไรต์ที่อุณหภูมิ 60, 80 และ 100 °C อาจจะเป็นขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางหรือขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยจะเห็นได้ว่าที่เวลา 2 ชั่วโมงแรกสำหรับทุกๆ อุณหภูมิ ความสัมพันธ์ของ  $t/T$  กับ  $r_c/R$  จะสอดคล้องกับความสัมพันธ์ที่สร้างขึ้นจากการกำหนดให้ขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา แต่เมื่อเวลามากกว่า 2 ชั่วโมง ความสัมพันธ์จากการทดลองจะเบี่ยงเบนเข้าหาความสัมพันธ์ของการกำหนดให้ขั้นตอนของปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา ส่วนขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มไม่ใช่ขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาเนื่องจากในปฏิกิริยามีการปั่นกววนด้วยความเร็วรอบสูงพอสมควรและถ่านหินมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลา ทำให้ชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบถ่านหินมีความบาง ดังนั้นความต้านทานต่อการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของเฟอร์ริก(III) อีออนจะน้อยกว่าเมื่อเทียบกับความต้านทานการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.13 ข้อมูลการทดลองจะอยู่ระหว่างขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางและขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งก็น่าจะสรุปได้ว่าทั้งสองขั้นตอนเป็นขั้นตอนควบคุม แต่เมื่อพิจารณาความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของเฟอริกซัลเฟตกับความเข้มข้นของไพไรต์ในถ่านหินพบว่า ความเข้มข้นเริ่มต้นของเฟอริกซัลเฟตมีค่ามากกว่าความเข้มข้นของไพไรต์ในถ่านหินประมาณ 7 เท่า ซึ่งอาจจะยังไม่มากเกินไป ทำให้ปริมาณเฟอริกไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันไพไรต์อาจจะลดลงจนไม่สามารถประมาณให้ความเข้มข้นเฟอริกซัลเฟตมีค่าคงที่เทียบเท่ากับความเข้มข้นเริ่มต้นได้ เมื่อเวลาดำเนินไปมากๆ การลดลงของแกนกลางก็จะน้อยลง ทำให้ค่า  $r/R$  ลดลงเล็กน้อย ด้วยเหตุผลดังกล่าวนี้ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีไม่น่าจะเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา ดังนั้นขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางจึงเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาเพียงขั้นตอนเดียว

#### 4.4.2 การศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีของไพไรต์

4.4.2.1 การหาอันดับของปฏิกิริยาของไพไรต์และค่าคงที่อัตรา  
จากหัวข้อ 2.5.2 เมื่อสมมติให้  $C_{BO}$  มีค่าคงที่ จะได้

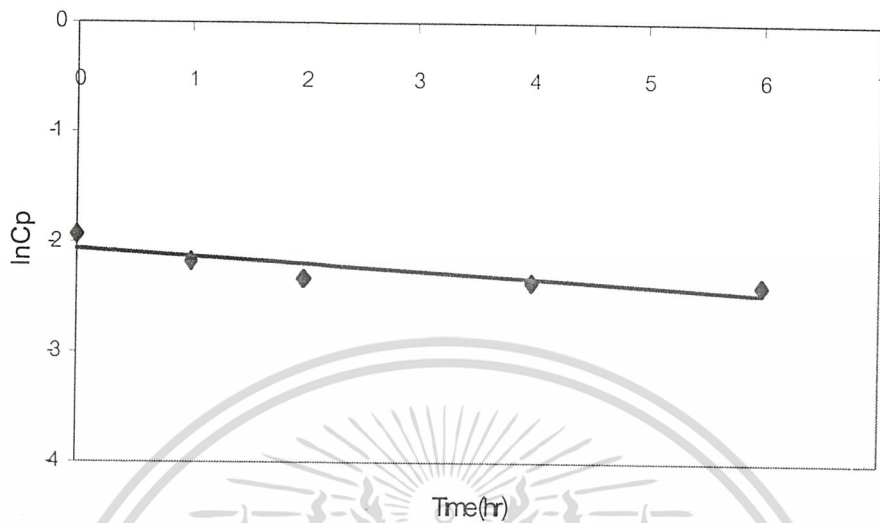
$$-r_A = k' C_A^\alpha$$

เมื่อ  $C_A =$  ความเข้มข้นของไพไรต์ในถ่านหิน (mol/l)

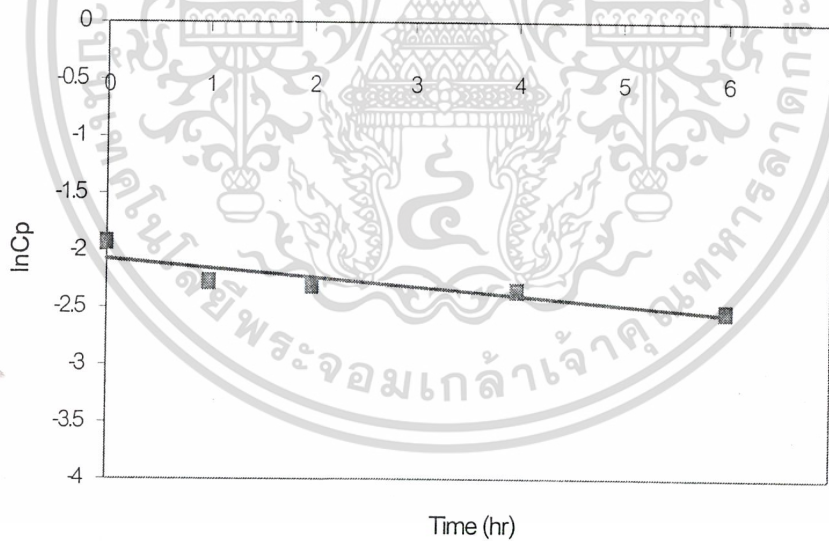
ในการหาอันดับของปฏิกิริยา จะใช้วิธีอินทิกรัล (integral method) โดยสมมติอันดับของปฏิกิริยาขึ้นมา แล้วนำความเข้มข้นกับเวลามาพลอตตามความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับนั้น ๆ ซึ่งถ้าความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงแสดงว่าอันดับของปฏิกิริยาเป็นดังที่สมมติ

ถ้าสมมติ  $\alpha = 1$  เมื่อพลอตกราฟระหว่าง  $\ln C_A$  กับ เวลา จะมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง และถ้า  $\alpha = 2$  เมื่อพลอตกราฟระหว่าง  $1/C_A$  กับ เวลา จะได้ความสัมพันธ์เส้นตรง

จากค่า  $C_p$  และเวลาในตารางที่ 4.8 จะนำมาหาอันดับของปฏิกิริยาของไพไรต์ โดยจะเปรียบเทียบกราฟระหว่าง  $\ln C_p$  กับ เวลา และ  $1/C_p$  กับ เวลา ของอนุกรมต่างๆดังรูปที่ 4.14 – 4.19

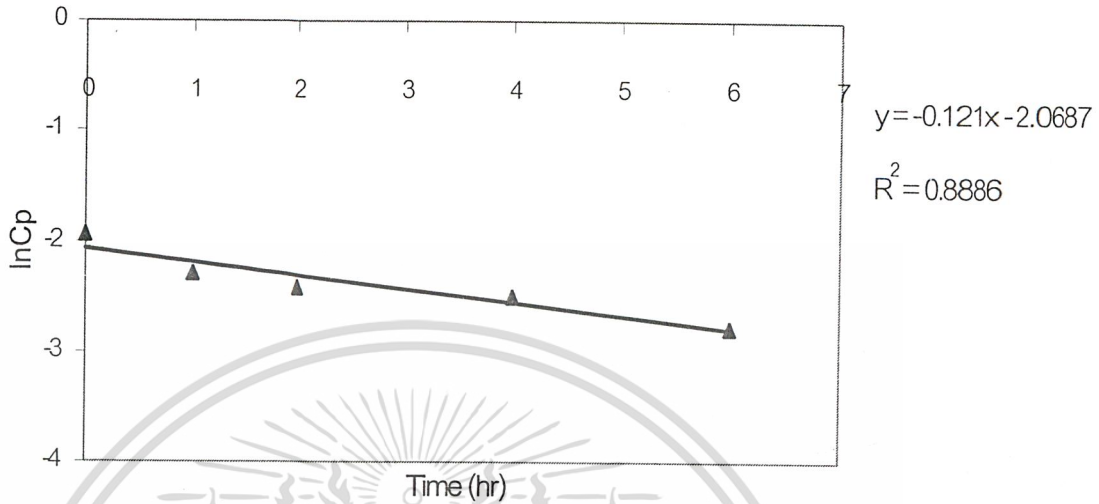


รูปที่ 4.14 กราฟระหว่าง  $\ln C_p$  กับเวลาที่อุณหภูมิ  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

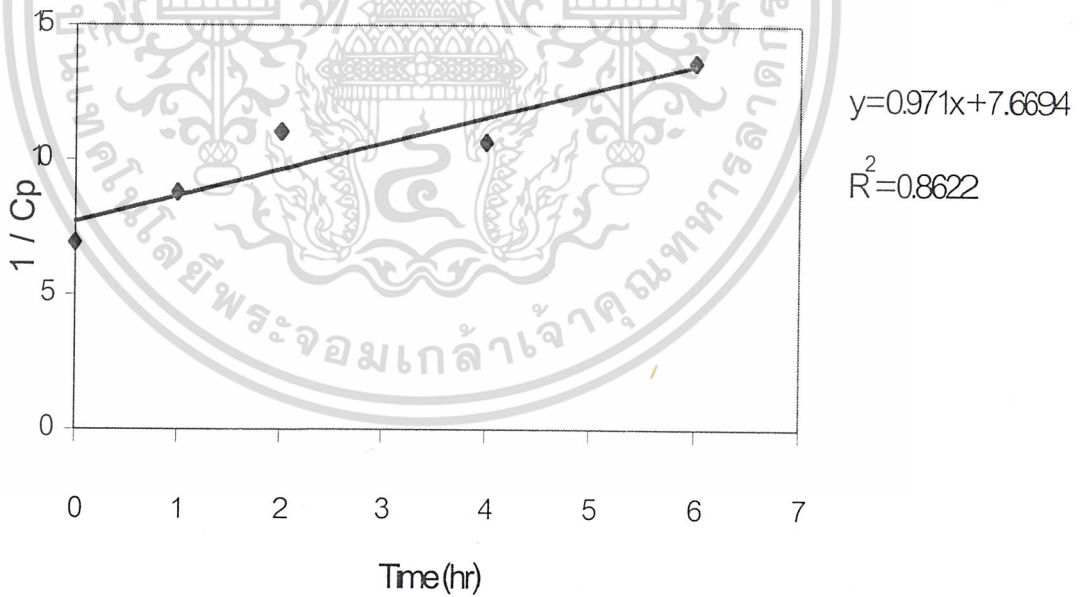


รูปที่ 4.15 กราฟระหว่าง  $\ln C_p$  กับเวลาที่อุณหภูมิ  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

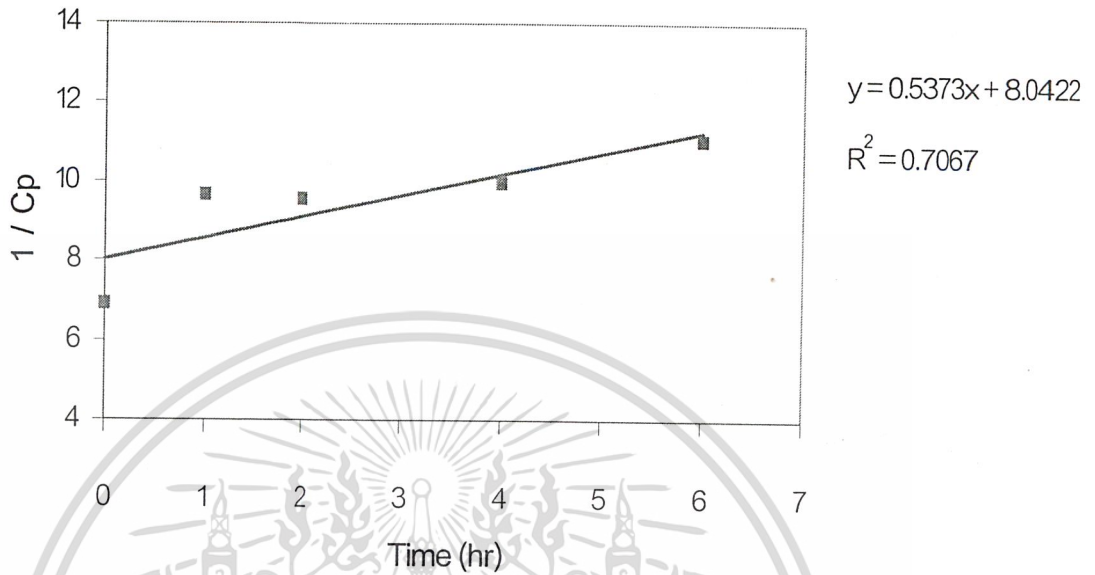


รูปที่ 4.16 กราฟระหว่าง  $\ln C_p$  กับเวลาที่อุณหภูมิ  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

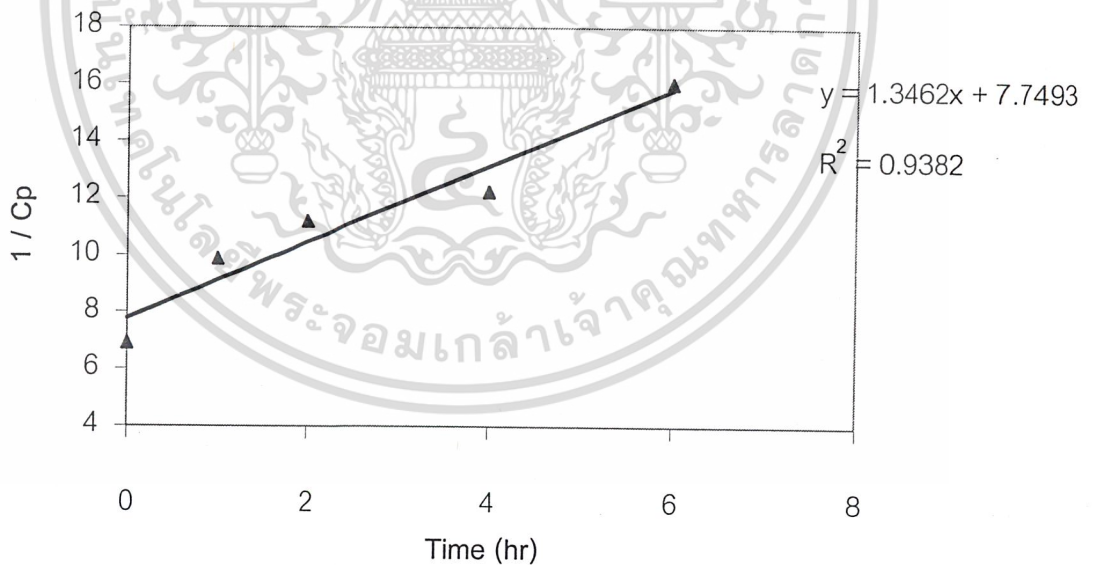


รูปที่ 4.17 กราฟระหว่าง  $1/C_p$  กับเวลาที่อุณหภูมิ  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 กราฟระหว่าง  $1/C_p$  กับเวลา ที่อุณหภูมิ  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.19 กราฟระหว่าง  $1/C_p$  กับเวลา ที่อุณหภูมิ  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

จากการทดลองเมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟระหว่าง  $\ln(C_p)$  กับเวลา และ  $1/C_p$  กับเวลา พบว่า ปฏิกิริยาการจัดกำมะถันไฟไรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับสองเมื่อเทียบกับไฟไรต์ เนื่องจากกราฟ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่าง  $\ln(C_p)$  กับเวลา และ  $1/C_p$  กับเวลาได้เส้นตรง แต่เมื่อพิจารณาค่า  $R^2$  ก็จะเห็นว่า กราฟระหว่าง  $1/C_p$  กับเวลาให้ค่า  $R^2$  สูงกว่าหรือใกล้เคียง 1 มากกว่ากราฟระหว่าง  $\ln C_p$  กับเวลา

#### 4.4.2.2 การหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี (rate constant) และค่าพลังงานกระตุ้น(activation energy)

จากหัวข้อ 4.4.2.1 แสดงว่าปฏิกิริยาระหว่างไฟโรต์กับสารละลายเฟอริกซัลเฟตเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง จากสมการ

$$(1/C_p) = k_2 t - (1/C_{p_0})$$

สามารถเปลี่ยนในรูปสัดส่วนการเปลี่ยนได้

ดังนั้น

$$X = 1 - (C_p/C_{p_0})$$

$$k_2 t C_{p_0} = [1/(1-X)] - 1$$

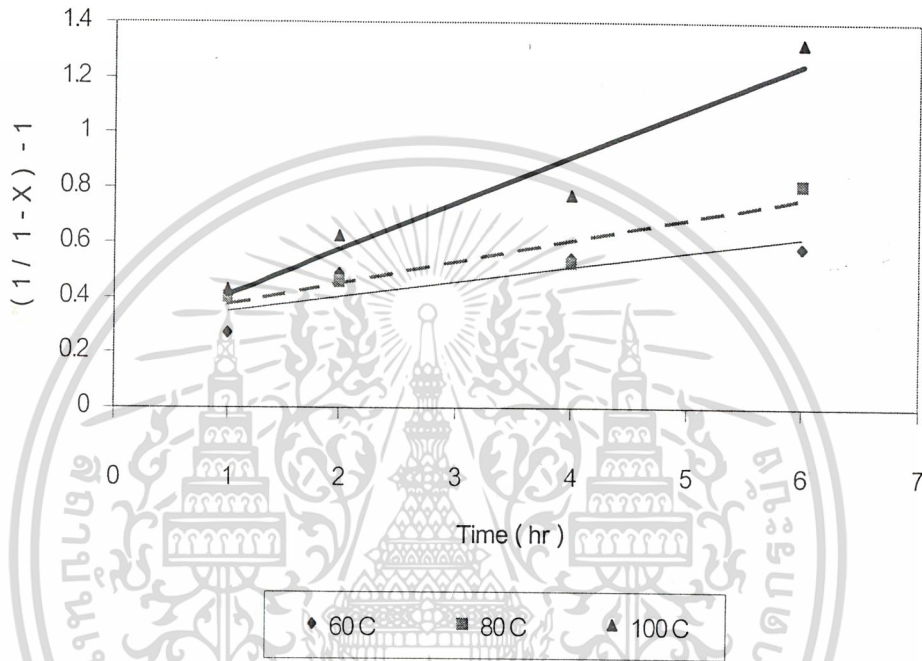
เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $[1/(1-X)] - 1$  กับเวลาจะได้กราฟเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ  $k_2 C_{p_0}$  ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาค่า  $k_2$  ได้สำหรับอุณหภูมิต่าง ๆ กราฟจากระหว่าง  $[1/(1-X) - 1]$  กับเวลา แสดงไว้ดังรูปที่ 4.22 และค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา  $k_2$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่ทำการทดลอง แสดงไว้ดังตารางที่ 4.10

เมื่อนำค่า  $k_2$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในการทดลองที่ได้มาเขียนกราฟระหว่าง  $\ln(k_2)$  กับ  $1/T$  ตามสมการ Arrhenius คือ

$$k_2 = k_{2(0)} \exp(-E/RT)$$

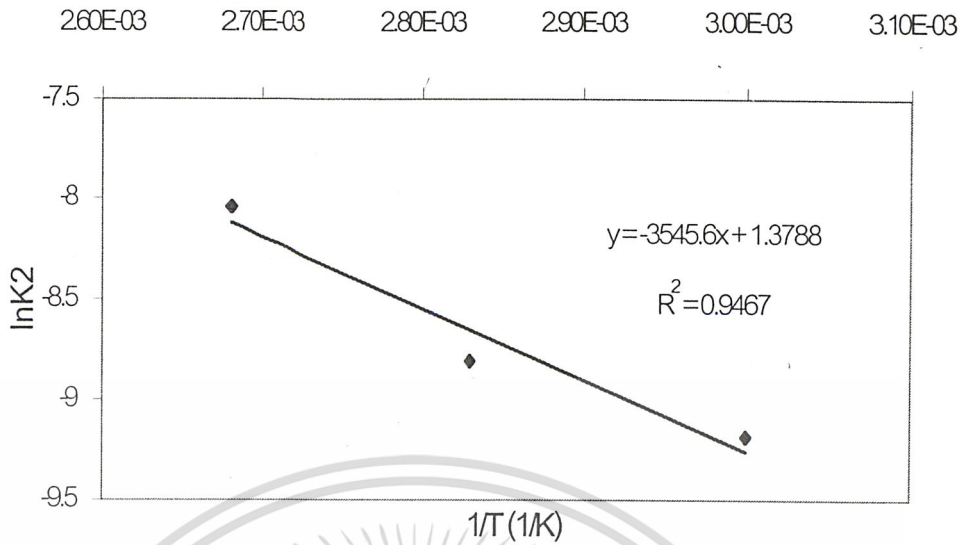
$$\text{หรือ} \quad \ln k_2 = \ln k_{2(0)} - E/RT$$

จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ  $-E/R$  ซึ่งจะนำมาคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นได้ โดยรูปที่ 4.23 แสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่าง  $\ln k_2$  กับ  $1/T$  ในปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันไพไรต์ด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟต ค่า  $k_{2(0)}$ , พลังงานกระตุ้น และค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาตามกฎของ Arrhenius แสดงดังตารางที่ 4.11



รูปที่ 4.20 กราฟระหว่าง  $[1/(1-X)] - 1$  กับเวลาของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60, 80 และ 100 °ซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.21 กราฟระหว่าง  $\ln k_2$  กับ  $1/T$  ของปฏิกิริยาการกำจัดไฟโรตีนในถ่านหินด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟตเข้มข้น 1.0 โมลต่อลิตร

จากรูปที่ 4.23 slope =  $-3545.6 \text{ K} = -E/R$   
 $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$   
 จะได้  $E = 29486 \text{ J/mol}$   
 $= 29.49 \text{ kJ/mol}$   
 $\ln k_{2(0)} = \text{intercept} = 1.3788$   
 $k_{2(0)} = 3.97 \text{ l/mol.s}$

ตารางที่ 4.10 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ( $k_2$ ) ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	$k_2 C_{p_0}$ (hr) <sup>-1</sup>	$C_{p_0}$ (mol/l)	$k_2$ (l/ mol.s)
60	0.0535	0.1449	$1.0256 \times 10^{-4}$
80	0.0778	0.1449	$1.4915 \times 10^{-4}$
100	0.1680	0.1449	$3.2206 \times 10^{-4}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.11 ความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยากับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถัน จากถ่านหินตามกฎของ Arrhenius [ $k_2 = k_{2(0)} \exp(-E/RT)$ ]

สารละลายที่ใช้	$k_{2(0)}$ (l/mol.s)	E (kJ/mol)	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา
สารละลายเฟอริกซัลเฟต 1.0 โมลต่อลิตร	3.97	29.49	$k_2 = 3.97 \exp(-29.49/RT)$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้.

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในการนำถ่านหินไปใช้งาน การปรับปรุงคุณภาพของถ่านหินให้เหมาะสมเป็นสิ่งสำคัญ โดยต้องคำนึงถึงคุณสมบัติเริ่มต้นของถ่านหิน และปัญหามลภาวะอันเกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน เนื่องจากกำมะถันในถ่านหินก่อให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่มีความเข้มข้น 1.00 โมลาร์ ขนาดของถ่านหิน 75–150 ไมโครเมตร ปริมาณถ่านหิน 50 กรัมต่อสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต 500 มิลลิลิตร อัตราเร็วในการกวนสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต 200–300 รอบต่อนาที ซึ่งสามารถแบ่งงานวิจัยออกเป็น 4 ส่วน คือ การศึกษาสมบัติของถ่านหินก่อนการกำจัดกำมะถันเป็นส่วนแรก การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันไพไรต์ในถ่านหินกับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต โดยพิจารณาจากอิทธิพลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็นส่วนที่สอง การนำสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตกลับมาใช้ใหม่โดยการทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนเป็นส่วนที่สาม และในที่สุดท้ายเป็นการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไพไรต์มาศึกษาหาสมการอัตราเร็ว อันดับของปฏิกิริยา และขั้นตอนการควบคุมปฏิกิริยาจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

#### 5.1 สมบัติของถ่านหินก่อนการกำจัดกำมะถัน

ถ่านหินที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้เป็นถ่านหินจากเหมืองแม่เมาะ ซึ่งก่อนการกำจัดกำมะถันในถ่านหินจะมีปริมาณเถ้าร้อยละ 38.59 เปอร์เซ็นต์ ค่าความร้อน 3832.47 แคลอรีต่อกรัม ปริมาณกำมะถันรวมร้อยละ 3.17 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งส่วนใหญ่จะประกอบด้วยกำมะถันอินทรีย์ถึงร้อยละ 2.088 เปอร์เซ็นต์ นอกนั้นเป็นกำมะถันไพไรต์ร้อยละ 0.8429 เปอร์เซ็นต์ และกำมะถันซัลเฟตร้อยละ 0.2391 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งในที่นี้จะทำการศึกษาถึงกำมะถันรวมและกำมะถันไพไรต์เป็นสำคัญ

#### 5.2 ผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาด้วยสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต

ในการทำปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต พบว่าร้อยละการลดลงของปริมาณเถ้า ร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวม ร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันไพไรต์ และร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน จะมีค่าเพิ่มขึ้นสัมพันธ์กับเวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 100°C เวลา 6 ชั่วโมง ร้อยละการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของสมบัติต่างๆของถ่านหินจะมีค่ามากที่สุด โดยมีค่าร้อยละการลดลงของถ่านเป็น 41.69 เปอร์เซ็นต์ ร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนเป็น 27.59 เปอร์เซ็นต์ ร้อยละการลดลงของกำมะถันไฟโรต์เป็น 57.03 เปอร์เซ็นต์ และร้อยละการลดลงของกำมะถันรวมเป็น 55.84 เปอร์เซ็นต์ ร้อยละของกำมะถันซัลเฟตเป็น 36.39 เปอร์เซ็นต์ และร้อยละของกำมะถันอินทรีย์เป็น 57.58 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มเวลาของปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (contact time) ของเฟอร์ริก (III) ไอออนกับกำมะถันไฟโรต์ในถ่านหิน ทำให้เฟอร์ริก(III)ไอออนจะทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟโรต์ได้นานขึ้น ส่วนการเพิ่มอุณหภูมิทำให้เฟอร์ริก (III) ไอออนมีพลังงานจลน์สูงขึ้น เกิดการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มและชั้นเปลือกแกนกลางได้เร็วขึ้น รวมถึงอัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงขึ้น จึงกำจัดกำมะถันและถ่านได้มากขึ้น และค่าความร้อนเพิ่มขึ้น

### 5.3 ผลจากการศึกษาการรีเจนเนอเรตสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตด้วยก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

จากผลการวิจัยเมื่อนำสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วมาทำการรีเจนเนอเรตด้วยก๊าซออกซิเจนจากนั้นนำกลับมาใช้ใหม่ พบว่าสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ทำการรีเจนเนอเรตแล้วนั้นสามารถทำปฏิกิริยากำจัดกำมะถันในถ่านหินได้ดีเทียบเท่ากับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ไม่ได้ถูกนำกลับมาใช้ใหม่ แต่จะต้องมีการควบคุมความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในปฏิกิริยารีเจนเนอเรตให้เหมาะสม

### 5.4 ผลจากการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไฟโรต์

อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับกำมะถันไฟโรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 โดยมีค่าคงที่อัตราเร็วตามกฎของอาร์เรเนียส คือ  $k_2 = 3.97 \exp(-29.49/RT)$  และขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยาโดยใช้แบบจำลองแบบ Shrinking – Core Model คือ ขั้นตอนการแพร่ของเฟอร์ริก (III) ผ่านชั้นเปลือกแกนกลาง

### ข้อเสนอแนะ

1. ในการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไฟไรต์ในแง่ของการหาขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาหลายๆ ค่า และควรใช้ช่วงเวลานานๆ เพื่อให้การหาเวลาที่กำมะถันไฟไรต์ถูกกำจัด 100 เปอร์เซ็นต์ (T) ถูกต้องมากขึ้น แต่ถ้าต้องการหาอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราเร็ว ควรแปรเปลี่ยนอุณหภูมิหลายๆ ค่าเพื่อให้ได้สมการของค่าคงที่อัตราที่ถูกต้องมากขึ้น
2. ในขั้นต่อไปควรทำการศึกษาสภาวะของการ regenerate เช่น ความเข้มข้นของกรด และเวลาที่เหมาะสม
3. ถ้าต้องการทำการทดลองต่อไปในอนาคต อาจมีการเปลี่ยนแปลงชนิดของปฏิกิริยาหรือสารละลายที่ใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บรรณานุกรม

1. ประเสริฐ เทียนนิมิตร, ขวัญชัย สันททรัพย์สมบูรณ์ และปานเพชร ชินินทร เชื้อเพลิงและสารหล่อลื่น บริษัทซีเอ็ดยูเคชั่นจำกัด, 2521.
2. Meyer, R.A. "Coal Handbook Volume I" 1<sup>st</sup> ed., marcel Dekker Ltd., New York 1981.
3. Meyer, R.A. "Coal Handbook Volume II" 1<sup>st</sup> ed., marcel Dekker Ltd., New York 1982.
4. Eliot, R.C. "Coal Desulfurization Prior to Combustion", 1<sup>st</sup> ed., Noyes Data Corporation Park Ridge, New York 1978.
5. Araya, P.E., Ohabaum R.B., and Droguett, S.E. "Study of the Treatment of Subbituminous Coal by NaOH Solution." Fuel 60 (1981) : 1127-1130.
6. George, W., and Land, P.E. "The Problem of Removing Sulfur from Coal". The National Western Mining Conference of the colorado Mining Association, Amax Coal Company, Denver colorado, January 31, February 1,2, 1979.
7. Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons Inc., New York 1972.
8. Meyers, R.A. and et al., "Desulfurize Coal Chemically" Hydrocarbon Processing 53 (1975) :93-95.
9. Tai, C.y., Graves, G.V. and Wheelock, T.D. "Desulfurization coal with Alkaline Solution Containing Dissolved Oxygen" Iowa State University Department of Chemical Engineering and Nuclear engineering Energy and Mineral Resources Research Institute, Ames IA 50011, 1981.
10. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ และวิทยา ปั้นสุวรรณ "การขจัดกำมันในถ่านหินโดยวิธีออกซิเดชัน" วารสารวิจัยวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 11 (2529) : 59-67.
11. ASTM Standards; D3174 "Test for Ash in the Sample of Coal and Coke" American Society for Testing and Material, U.S.A., 1982
12. ASTM Standards; D2015 "Test for Gross Calorific Value of Solid Fuel by the Adiabatic Bomb Calorimeter" American Society for Testing and Material, U.S.A., 1983
13. ASTM Standards; D3177 "Test for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke" American Society for Testing and Material, U.S.A., 1983

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

14. ASTM Standards; D2492 "Test for Forms of Sulfur in Coal" American Society for Testing and Material, U.S.A., 1983
  15. อรุณี คงศักดิ์ไพศาล ปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ 1 โครงการตำราภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2539.
  16. Clarence Karr, Jr. "Analytical Methods for Coal and Coal Product Volume I", Academic Press, New York 1978.
- Onganer, Y., and et al., "Kinetics of Chemical Desulfurization of Coal in Aqueous Ferric Chloride" The Canadian Journal of Chemical



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ภาคผนวก ก

#### การคำนวณ $t/\tau$ และ $r_c/R$ ของขั้นตอนต่างๆ ตามแบบจำลอง Shrinking Core Model

จากแบบจำลอง Shrinking Core Model สมการความสัมพันธ์ระหว่าง  $t/\tau$  และ  $r_c/R$  เป็นดังนี้  
เมื่อขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 1: 
$$t / \tau = 1 - (r_c / R)^3$$

เมื่อขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 2: 
$$t / \tau = 1 - 3(r_c / R)^2 + 2(r_c / R)^3$$

เมื่อขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 3: 
$$t / \tau = 1 - (r_c / R)$$

ทำการกำหนดค่า  $r_c/R$  หรือ  $t/\tau$  ใดๆ ในช่วง 0 ถึง 1 แทนลงในสมการของขั้นตอนที่ 1 ถึง 3 ทำการแก้สมการจะได้ค่า  $t/\tau$  หรือ  $r_c/R$  ดังแสดงในตาราง ข.1

**ตาราง ก.1** ความสัมพันธ์ระหว่าง  $t/\tau$  กับ  $r_c/R$  ของขั้นตอนทั้ง 3 ขั้นตอนตามแบบจำลอง Shrinking Core Model

$t/\tau$	$r_c/R$ ขั้นตอนที่ 1	$r_c/R$ ขั้นตอนที่ 2	$r_c/R$ ขั้นตอนที่ 3
0	1	1	1
0.01	0.996	0.930	0.990
0.02	0.993	0.915	0.980
0.03	0.990	0.900	0.970
0.04	0.986	0.880	0.960
0.06	0.980	0.850	0.940
0.09	0.969	0.810	0.910

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ตาราง ก.1 (ต่อ) ความสัมพันธ์ระหว่าง  $t/\tau$  กับ  $r_c/R$  ของชั้นตอนทั้ง 3 ชั้นตอนตามแบบจำลอง Shrinkng Core Model**

$t/\tau$	$r_c/R$ ชั้นตอนที่ 1	$r_c/R$ ชั้นตอนที่ 2	$r_c/R$ ชั้นตอนที่ 3
0.10	0.965	0.800	0.900
0.11	0.962	0.790	0.890
0.13	0.955	0.765	0.870
0.16	0.944	0.750	0.840
0.17	0.940	0.740	0.830
0.20	0.928	0.710	0.800
0.25	0.910	0.680	0.750
0.30	0.888	0.640	0.700
0.40	0.843	0.565	0.600
0.50	0.794	0.500	0.500

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

## การคำนวณความเข้มข้นของไฟไรต์ในถ่านหิน

กำหนดให้ ความหนาแน่นของถ่านหิน =  $\rho$   $\text{kg/m}^3$

% กำมะถันไฟไรต์ =  $Y$

ดังนั้น น้ำหนักของถ่านหิน  $m$  กิโลกรัม มีปริมาตร =  $m/\rho$   $\text{m}^3$

ถ่านหิน 100 กิโลกรัม มีกำมะถันไฟไรต์ =  $Y$  กิโลกรัม

ถ่านหิน  $m$  กิโลกรัม มีกำมะถันไฟไรต์ =  $mY/100$  กิโลกรัม

กำมะถัน 64 กิโลกรัม เป็นไฟไรต์ = 119.98 กิโลกรัม

กำมะถัน  $mY/100$  กิโลกรัม เป็นไฟไรต์ =  $119.98mY/100 \times 64$  กิโลกรัม

=  $mY/100 \times 64$  กิโลโมล

ดังนั้นคิดเป็นความเข้มข้น =  $\frac{mY / (100 \times 64)}{m / \rho}$

=  $\frac{\rho Y}{(100 \times 64)}$  กิโลโมล/ $\text{m}^3$  (หรือ โมล/ลิตร)