

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

จนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วย
สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และลิเทียมไฮดรอกไซด์



T107833



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาเคมีอุตสาหกรรม

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2549

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Kinetics of Coal Desulfurization Reaction using
Sodium hydroxide and Lithium hydroxide Solution**



Miss Krongthong Kamonsuangkasem

Miss Anocha Deechaiya

**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

Academic Year 2006

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	จดศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และลิเทียมไฮดรอกไซด์
นักศึกษา	นางสาวกรองทอง กมลสรวงเกษม นางสาวอโณชา คีชัยยะ
ภาควิชา	เคมี
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม
ปีการศึกษา	2549
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

	คณะกรรมการตรวจสอบ	ลายมือชื่อ
ประธานกรรมการ	ผศ.ดร. วันฉัตร ชื่นชม	
กรรมการ	ผศ.ดร. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน	
กรรมการ	ดร. อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล	



(ผศ.ดร. ประยงค์ ควงดิ)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และลิเทียมไฮดรอกไซด์
นักศึกษา	นางสาวกรองทอง กมลสรวงเกษม รหัส 46050050 นางสาวโณชา ดีชัยยะ รหัส 46050103
ภาควิชา	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม
ปีการศึกษา	2549
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหิน ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และลิเทียมไฮดรอกไซด์ โดยในตอนแรก 1 ทำการศึกษาสมบัติของถ่านหินก่อนทำปฏิกิริยาคีซัลเฟอร์ไรเซชัน ได้แก่ ค่าความร้อน ปริมาณกำมะถันรวม ปริมาณกำมะถันไพไรต์ ปริมาณกำมะถันซัลเฟต ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ จากนั้นศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของสารละลายต่าง ๆ ที่ใช้ในการกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยปฏิกิริยาคีซัลเฟอร์ไรเซชัน ในตอนที่ 2 ทำการเลือกชนิดและความเข้มข้นของสารละลายต่าง ๆ ที่สามารถกำจัดกำมะถันได้ในปริมาณมากที่สุด มาทำการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาคีซัลเฟอร์ไรเซชัน โดยการนำถ่านหินที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 183-233 ไมครอน ทำปฏิกิริยากับสารละลายต่าง ๆ ในอัตราส่วนถ่านหิน 30 กรัม ต่อสารละลายต่าง ๆ 300 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการปั่นกววน 500 รอบต่อนาที ตามเวลาที่กำหนด จากนั้นทำการวิเคราะห์หาสมบัติของถ่านหินหลังผ่านปฏิกิริยา และทำการหาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหิน โดยอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบแกนกลางหุดตัวที่ไม่เกิดปฏิกิริยา เพื่อหาขั้นตอนการควบคุมอัตราของปฏิกิริยา และทำการศึกษาอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตรา ซึ่งจากการทดลองพบว่า สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ให้ร้อยละของกำมะถันรวมที่ถูกกำจัดออกไปมากที่สุด โดยมีขั้นตอนการควบคุมอัตราของปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับไพไรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแฝง โดยมีค่าคงที่อัตราเท่ากับ $0.140 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	Kinetics of Coal Desulfurization reaction using Sodium hydroxide and Lithium hydroxide Solution		
Name	Miss Krongthong Kamonsuangkasem	Code 46050050	
	Miss Anocha Deechaiya	Code 46050103	
Department	Chemistry		
Program	Industrial Chemistry		
Academic Year	2006		
Special Project Advisor	Dr.Amnat Permsubscul		

ABSTRACT

This research studied on kinetics of coal desulfurization reaction using sodium hydroxide and lithium hydroxide solution. In the first stage, the properties of coal i.e. heat gloss, total sulfur, pyrite sulfur, sulfate sulfur and organic sulfur content were studied. Consequently, the effect of type and concentration of basic solution used in desulfurization reaction was investigated. In the second stage, the basic solution that gave the best removal of sulfur was chosen to study the kinetics of chemical desulfurization reaction. Coal with particle size of 183 – 233 micron was mixed with basic solution at loading of 30 grams per 300 milliliters at 100 °C with an agitator speed of 500 rpm until to the time needed. Then the properties of treated coal were investigated. Finally, the kinetic data of chemical desulfurization reaction was described by the Shrinking Unreacted - Core Model. The order and rate constant of reaction was found to be well correlated by kinetic model. The result indicated that the removal of sulfur with the highest yields was obtained by using 0.5 molars sodium hydroxide. The amount of sulfur removed was approximately 66.49 %. The rate controlling step was found to be the chemical reaction. The order of reaction which was respected to pyrite was pseudo-first order and the rate constant was equal to 0.140 hr^{-1} .

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างดีด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ดร. อำนวย เพิ่มทรัพย์สกุล ที่ให้คำชี้แนะ ความรู้ ตลอดจนช่วยเหลือปัญหาเกี่ยวกับปฏิบัติการกำจัด กำมะถัน

ขอขอบพระคุณ ผศ. ดร.วันฉัตร ชื่นชม และ ผศ.ดร. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน คณะกรรมการ สอบโครงการพิเศษที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ตลอดจนข้อชี้แนะ และตรวจสอบข้อมูลต่างๆ ในโครงการพิเศษฉบับนี้ให้เป็นไปอย่างถูกต้อง

ขอขอบคุณ บริษัทบ้านปู จำกัด(มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อนุญาตให้ใช้เครื่องบด

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกท่าน ที่ให้ความสะดวกต่อการทำงานอย่างยิ่ง

ขอขอบคุณรุ่นพี่ทุกคนที่กรุณาแนะนำในทุกๆ เรื่องที่เป็นประโยชน์ต่อโครงการพิเศษนี้

ขอขอบคุณเพื่อนๆ ที่คอยช่วยเหลือ และให้กำลังใจที่ดีตลอดมา

สำหรับประโยชน์ และคุณค่าอันพึงมีจากโครงการพิเศษเล่มนี้ ขอมอบให้กับครอบครัว วงมลสรวงเกษม ครอบครัวดีชัยยะ ตลอดจนครูอาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้

นางสาวกรรทอง วงมลสรวงเกษม

นางสาวโอณา ดีชัยยะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฅ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญ และที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ความสำคัญ และประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย	4
บทที่ 2 ทฤษฎี และหลักการ	5
2.1 ถ่านหิน	5
2.1.1 การจำแนกประเภทของถ่านหิน	6
2.1.2 สารประกอบในถ่านหิน	8
2.2 กำมะถันในถ่านหิน	12
2.2.1 กำมะถันไพไรต์	12
2.2.2 กำมะถันซัลเฟต	13
2.2.3 กำมะถันอินทรีย์	13
2.3 การวิเคราะห์คุณภาพถ่านหิน	14
2.3.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ	15
2.3.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ	16
2.3.3 การวิเคราะห์เกี่ยวกับการเผาไหม้	18
2.3.4 การวิเคราะห์อื่นๆ	19
2.4 ผลกระทบของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์	21
2.4.1 ผลกระทบต่อสุขภาพ	21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.2 ผลกระทบต่อทัศนวิสัยในการมอง	21
2.4.3 ผลกระทบต่อวัสดุ	22
2.4.4 ฟนกรด	22
2.5 มาตรฐานในการปล่อยก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์	22
2.6 การกำจัดกำมะถันในถ่านหิน	24
2.6.1 วิธีทางกายภาพ	24
2.6.2 วิธีทางชีวภาพ	25
2.6.3 วิธีทางเคมี	25
2.7 แบบจำลองทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหิน ด้วยสารละลายต่าง	30
2.7.1 การหาขั้นตอนการควบคุมอัตราของปฏิกิริยา	30
2.7.2 การหาอัตราของปฏิกิริยา อันดับปฏิกิริยา และพลังงานกระตุ้น	40
2.8 ผลการทดลอง และงานวิจัยทั้งภายในประเทศ และต่างประเทศที่เกี่ยวข้อง	43
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	46
3.1 สารเคมี	46
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	47
3.3 การดำเนินงานวิจัย	48
3.3.1 ศึกษาผลของชนิด และความเข้มข้นของสารละลายต่าง ในการทำปฏิกิริยา	48
3.3.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันจากถ่านหิน	48
3.4 การทดลอง	49
3.4.1 การเตรียมตัวอย่างถ่านหิน	49
3.4.2 การเตรียมสารละลายต่าง	49
3.4.3 การทำปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถัน	51
3.4.4 การวิเคราะห์สมบัติของถ่านหิน	52
3.4.5 การคำนวณค่าเปอร์เซ็นต์กำมะถันในรูปแบบต่างๆ	61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง	62
4.1 สมบัติของถ่านหินก่อนการกำจัดกำมะถัน	62
4.2 ศึกษาผลของชนิด และความเข้มข้นของสารละลายในการทำปฏิกิริยา	63
4.3 ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันจากถ่านหิน	69
4.3.1 การศึกษาขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไพไรต์	76
4.3.2 การศึกษาอัตราของปฏิกิริยาเคมีของกำมะถันไพไรต์	82
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ	86
5.1 สรุปการวิจัย	86
5.1.1 สมบัติของถ่านหินก่อนการกำจัดกำมะถัน	86
5.1.2 ผลของชนิด ความเข้มข้นสารละลาย ในการทำปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง	
5.1.3 ผลจากการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถัน	86
5.2 ข้อเสนอแนะ	87
เอกสารอ้างอิง	88
ภาคผนวก ก	91
ภาคผนวก ข	96

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนของธาตุที่มีอยู่ในถ่านหิน	8
ตารางที่ 2.2 การแบ่งลำดับถ่านหิน (Rank) ตามสมบัติของถ่านหิน	9
ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมธาตุในถ่านหินลำดับต่างๆ	10
ตารางที่ 2.4 แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน	12
ตารางที่ 2.5 มาตรฐานอากาศเสียจากโรงงานไฟฟ้า (ใหม่) ภายในประเทศ	22
ตารางที่ 3.1 ผลของชนิด และความเข้มข้นสารละลายต่างในการทำปฏิกิริยา	48
ตารางที่ 3.2 ผลของเวลา และอุณหภูมิที่มีต่อการกำจัดกำมะถันในถ่านหิน	49
ตารางที่ 4.1 สมบัติของถ่านหินลิกไนต์จากจังหวัดลำปางก่อนการกำจัดกำมะถัน	62
ตารางที่ 4.2 สมบัติของถ่านหินหลังผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง	63
ตารางที่ 4.3 แสดงผลของร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน และร้อยละการลดลงของ กำมะถันรวมของถ่านหินหลังผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง	64
ตารางที่ 4.4 สมบัติของถ่านหินหลังผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 2 4 6 และ 8 ชั่วโมง	69
ตารางที่ 4.5 แสดงผลของ ร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน และ ร้อยละการลดลงของ กำมะถันรวม กำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต กำมะถันอินทรีย์ ของถ่านหิน หลังจากปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันสารละลายต่าง	70
ตารางที่ 4.6 ค่าร้อยละของกำมะถันไพไรต์ (% Pyrite) ความเข้มข้นของกำมะถันไพไรต์ (C_A) และ สัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถันไพไรต์ (x_B) ในถ่านหิน ที่เวลาของปฏิกิริยาต่างๆ กัน	78
ตารางที่ 4.7 ค่าสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถันไพไรต์ (x_B), t/t^* และ r_c/R ของ ปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไพไรต์ที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน	80
ตารางที่ ก.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง r_c/R และ t/t^* ของแต่ละขั้นตอนตามแบบจำลอง ทางคณิตศาสตร์แบบแกนกลางหดตัวที่ไม่เกิดปฏิกิริยา (Shrinking - Core Model) เมื่อกำหนดให้ค่า r_c/R มีค่าอยู่ในช่วงตั้งแต่ 0 ถึง 1	92

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ ก.2 ค่าสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถันไฟโรต์ (x_B), t/t^* และ r_c/R ของปฏิบัติการกำจัดกำมะถันไฟโรต์ที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน	94
ตารางที่ ข.1 การคำนวณหาร้อยละกำมะถันไฟโรต์จากร้อยละของเหล็ก	96



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 กระบวนการเกิดถ่านหิน	5
รูปที่ 2.2 ตัวอย่างสารประกอบอินทรีย์ในถ่านหิน	11
รูปที่ 2.3 ลักษณะพันธะที่มีความเสถียรของสารประกอบเฮเทอโรไซคลิก	13
รูปที่ 2.4 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบโคซัลไฟด์ใน โครงสร้างถ่านหิน	14
รูปที่ 2.5 ลักษณะการแพร่ผ่านอนุภาคถ่านหินของไอออนในสารละลายต่าง ตามแบบจำลอง Shinking - Core Model	31
รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาตามแบบจำลองของ Shrinking - Core Model	32
รูปที่ 2.7 แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่าง เมื่อการแพร่ผ่าน ชั้นฟิล์มเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา	33
รูปที่ 2.8 แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่าง เมื่อการแพร่ผ่าน ชั้นเปลือกแกนกลางเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา	36
รูปที่ 2.9 แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่าง เมื่อการเกิดปฏิกิริยา เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา	39
รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายต่าง กับร้อยละปริมาณ กำมะถันรวมหลังผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง	64
รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายต่าง กับร้อยละการลดลง ของปริมาณกำมะถันรวมหลังผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง	65
รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายต่าง กับค่าความร้อนหลังผ่าน ปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง	65
รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายต่าง กับร้อยละการเพิ่มขึ้น ของค่าความร้อน	66
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละปริมาณกำมะถันรวมของ ถ่านหินที่ปฏิกิริยาผ่านการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์	70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละการลดลงของปริมาณ กำมะถันรวมของถ่านหินที่ผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์	71
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละปริมาณ กำมะถันไฟไรต์ของถ่านหินที่ผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์	71
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละการลดลง ของปริมาณกำมะถันไฟไรต์ของถ่านหินที่ผ่านการกำจัดกำมะถันด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์	72
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละปริมาณ กำมะถันซัลเฟตของถ่านหินที่ผ่านการกำจัดกำมะถันด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์	72
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละการลดลง ของกำมะถันซัลเฟตของถ่านหินที่ผ่านการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์	73
รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละปริมาณกำมะถัน อินทรีย์ของถ่านหินที่ผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์	73
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละการลดลงของ ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ของถ่านหินที่ปฏิกิริยาผ่านการกำจัดกำมะถันด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์	74
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับค่าความร้อนของถ่านหิน ที่ผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์	74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับร้อยละการเพิ่มขึ้นของ ค่าความร้อนของถ่านหินที่ผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์	75
รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถัน (x_B) กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสำหรับการประมาณค่า ϵ^*	79
รูปที่ 4.16 การหาขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา	81
รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	83
รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	83
รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1-x_B)$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	85
รูปที่ ก.1 กราฟมาตรฐานที่ใช้ในการหาขั้นตอนการควบคุมอัตราของปฏิกิริยา	93
รูปที่ ก.2 การหาขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา	95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญ และที่มาของงานวิจัย

ถ่านหินเป็นพลังงานจากธรรมชาติที่สำคัญ ซึ่งเกิดจากการทับถมของซากพืชตามธรรมชาติ เป็นเวลานานนับล้านปีถึงร้อยล้านปี เมื่อได้รับแรงกดดัน และความร้อนรวมทั้งการกระทำของ จุลินทรีย์ทำให้ซากพืชเหล่านั้นเปลี่ยนแปลงเป็นชั้นของถ่านหินต่างๆ ซึ่งแบ่งออกเป็น พีท (Peat) ลิกไนต์ (Lignite) ซับบิทูมินัส (Sub-bituminous) บิทูมินัส (Bituminous) และแอนทราไซต์ (Anthracite) ตามลำดับของระยะเวลาที่ใช้สะสมตัว

ถ่านหินที่พบในประเทศไทย คือ ถ่านหินประเภทลิกไนต์ และซับบิทูมินัส โดยส่วนใหญ่ จะเป็นพวกลิกไนต์ ซึ่งมีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง โดยมีปริมาณความชื้นสูง 30-70 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก และเป็นถ่านหินที่มีค่าปริมาณความร้อนต่ำระหว่าง 2800-5200 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม [1] ซึ่งเป็นผลมาจากการมีสิ่งเจือปน เช่น กำมะถัน ฯลฯ จากการขาดแคลนพลังงานของโลกที่เกิดจากการขึ้นราคาน้ำมันของกลุ่มประเทศโอเปก หรือประเทศผู้ผลิตน้ำมัน ทำให้มีการเร่งพัฒนาการ นำถ่านหินที่มีจำนวนมากในประเทศมาใช้ประโยชน์ เพื่อเป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันในการผลิต ไฟฟ้า และใช้แทนน้ำมันเตาใน โรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ อุตสาหกรรมกระดาษ โรงบ่มไบโอบิว เป็นต้น [2]

ปัญหาที่สำคัญในการนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิง คือ มีปริมาณกำมะถันประมาณ 0.5-5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในถ่านหิน [3] ซึ่งทำให้เกิดมลภาวะทางสิ่งแวดล้อม และสามารถ กัดกร่อนอุปกรณ์ที่ใช้ในการเผาไหม้ถ่านหินได้ เพราะเมื่อเผาไหม้ถ่านหิน กำมะถันที่อยู่ในถ่านหิน จะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศกลายเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และก๊าซซัลเฟอร์- ไตรออกไซด์ (SO_3) และเมื่อก๊าซเหล่านี้รวมตัวกับน้ำในอากาศจะกลายเป็นกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ซึ่งมีฤทธิ์กัดกร่อนอุปกรณ์ที่ใช้ในการเผาไหม้ ด้วยสาเหตุนี้จึง จำเป็นต้องมีการปรับปรุงคุณภาพของถ่านหินโดยกำจัดองค์ประกอบที่ไม่ต้องการ คือ กำมะถัน ออกไป

กำมะถันในถ่านหินแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ กำมะถันอนินทรีย์ (Inorganic sulfur) และ กำมะถันอินทรีย์ (Organic sulfur) [3-6] กำมะถันอนินทรีย์จะอยู่ในรูปของกำมะถันไพไรต์ (Pyritic sulfur) และกำมะถันซัลเฟต (Sulfate sulfur) สำหรับกำมะถันอินทรีย์ พบว่ามีปริมาณมากที่สุด และ ทำการกำจัด ได้ยาก เพราะกำมะถันอินทรีย์อยู่ในโครงสร้างภายในของถ่านหินจึงมีเสถียรภาพสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการกำจัดกำมะถันในถ่านหินแบ่งตามช่วงเวลาที่สามารถทำได้ 3 วิธี คือ การกำจัดกำมะถันก่อนเผาไหม้ การกำจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้ เช่น ควบคุมปริมาณถ่านหิน และอากาศที่ใช้ในการเผาไหม้ และการกำจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้ด้วยน้ำ หรือสารเคมี เช่น แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ($Mg(OH)_2$) เพื่อจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกมาที่บ่อกักเก็บก๊าซหลังการเผาไหม้ [3] โดยการกำจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้เป็นวิธีที่ดีกว่าวิธีอื่นเพราะเป็นการจัดการต้นทาง และนอกจากนี้ยังได้ถ่านหินที่มีคุณภาพสูงขึ้น คือ มีค่าพลังงานความร้อนสูงขึ้น

การกำจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้แบ่งออกเป็น 3 วิธี คือ

1. วิธีทางกายภาพ เป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพของถ่านหินโดยอาศัยสมบัติทางกายภาพ เช่น การใช้ความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะของถ่านหินในการกำจัดกำมะถัน ไฟไรต์ และถ่านออกจากถ่านหิน
2. วิธีทางชีวภาพ เป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินโดยใช้วิธีทางชีวภาพ เช่น การเพาะเลี้ยงเชื้อจุลินทรีย์สำหรับย่อยสลายกำมะถันรูปแบบต่างๆ ในถ่านหิน
3. วิธีทางเคมี เป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินโดยการนำสารเคมีมาทำปฏิกิริยากับถ่านหินภายใต้สภาวะที่เหมาะสม

วิธีทางเคมี และวิธีทางชีวภาพสามารถกำจัดกำมะถันได้ทุกชนิด โดยวิธีทางชีวภาพจะมีค่าใช้จ่ายต่ำ แต่ต้องใช้เวลานาน และขนาดของถ่านหินต้องมีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับวิธีทางเคมี [7] ส่วนปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญที่ใช้ในการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน ได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) [8-10] ปฏิกิริยาคลอรีเนชัน (Chlorination) [11] ปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Desulfurization) ด้วยสารละลายต่างๆ [12-15] และปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันกับด่างหลอมเหลว (Molton alkali method) [16-19] เป็นต้น การกำจัดกำมะถันโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันมีความซับซ้อนกว่าการกำจัดกำมะถันด้วยปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันกับสารละลายด่าง และการกำจัดกำมะถันด้วยปฏิกิริยาคลอรีเนชัน จะมีประสิทธิภาพน้อยกว่าการกำจัดกำมะถันด้วยปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันกับสารละลายด่าง แม้ว่าจะมีงานวิจัยต่างๆ ที่ศึกษาเกี่ยวกับการกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารละลายด่าง เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เพราะมีราคาถูก และประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันสูงพอสมควร แต่การศึกษาการใช้สารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ ($LiOH$) และสารละลายผสมของด่างในการกำจัดกำมะถันในถ่านหินยังมีผู้ศึกษาน้อยมาก

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการกำจัดกำมะถันด้วยปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันกับสารละลายด่าง ซึ่งตัวอย่างถ่านหินที่ใช้เป็นถ่านหินลิกไนต์ จากจังหวัดลำปาง ตัวแปรที่ศึกษา คือ ชนิดของสารละลายด่าง คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ ที่มีความเข้มข้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่างกัน และเวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 1 2 4 6 และ 8 ชั่วโมง ขนาดของถ่านหินเล็กกว่า 250 ไมครอน อัตราการกววน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ปริมาณถ่านหินต่อสารละลายต่างที่ใช้ คือ 30:300 กรัมต่อมิลลิลิตร

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อปรับปรุงคุณภาพของถ่านหินก่อนการเผาไหม้ โดยการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหินโดยใช้ปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันด้วยสารละลายต่าง

1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ต่อการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน ซึ่งได้แก่ ชนิดของสารละลายต่าง ความเข้มข้นของสารละลายต่าง (0.1 0.2 0.5 และ 1.0 โมลาร์) และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (1 2 4 6 และ 8 ชั่วโมง)

1.2.3 เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหินด้วยปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันกับสารละลายต่าง

1.2.4 เพื่อศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันกับสารละลายต่าง ในด้านของขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา อันดับของปฏิกิริยา และค่าคงที่อัตรา

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ทำการเปรียบเทียบชนิดของสารละลายต่าง ซึ่งได้แก่ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ ในการทำปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันที่มีผลต่อปริมาณกำมะถันรวม และค่าความร้อน

1.3.2 ทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน ซึ่งได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย (0.1 0.2 0.5 และ 1.0 โมลาร์) และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (1 2 4 6 และ 8 ชั่วโมง)

1.3.3 ทำการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันสารละลายต่าง ในด้านของอันดับของปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตรา และขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา โดยอาศัยแบบจำลองของ Shrinking - Core Model

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ความสำคัญ และประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 สามารถลดปริมาณกัมมะถันในถ่านหินเพื่อลดปัญหาการกัดกร่อนอุปกรณ์ทางอุตสาหกรรม และลดมลภาวะที่เกิดจากการเผาไหม้

1.4.2 ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมในการกำจัดกัมมะถันออกจากถ่านหินด้วยปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันอย่างมีประสิทธิภาพ และสามารถประยุกต์ใช้ได้จริงในด้านอุตสาหกรรม

1.4.3 ทราบถึงจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันด้วยสารละลายต่าง ในด้านของขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา อันดับของปฏิกิริยา และค่าคงที่อัตรา ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม



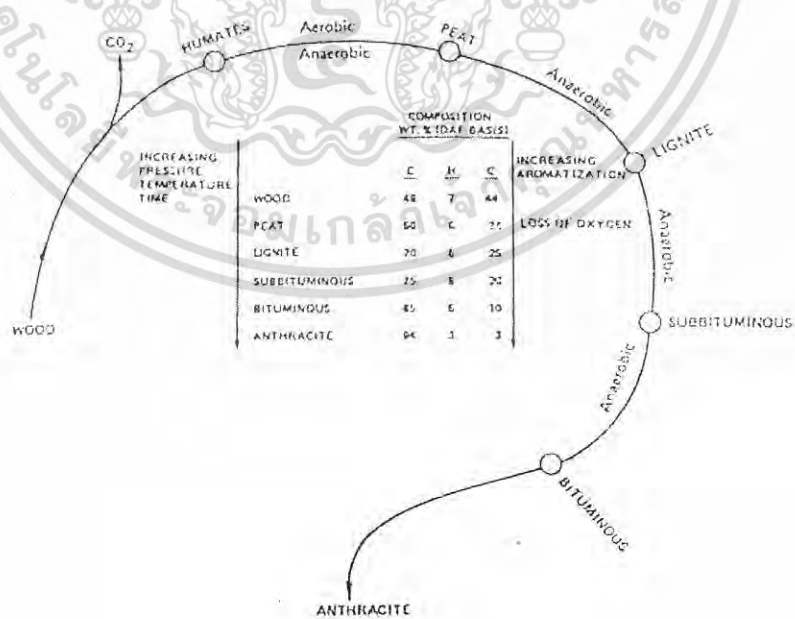
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎี และหลักการ

2.1 ถ่านหิน [1-2, 20]

ถ่านหิน (Coal) เป็นเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีสถานะเป็นของแข็ง ไม่มีรูปผลึกที่แน่นอน โดยทั่วไปมีสีเข้มตั้งแต่สีน้ำตาล ถึงสีดำสนิท ประกอบด้วย คาร์บอน สารระเหย ความชื้น และแร่ธาตุต่างๆ ในปริมาณน้อย ถ่านหินถือเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีคุณค่ามาก เพราะเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญ มีการตั้งสมมติฐานกันว่าถ่านหินเกิดจากการเปลี่ยนแปลง การทับถมของซากพืชพรรณ ไม้ และสิ่งมีชีวิตที่ถูกพัดพามา มีอินทรีย์วัตถุที่ถูกทับถม ซึ่งใช้เวลาหลายล้านปีภายใต้พื้นดินที่มีอุณหภูมิ และความดันสูงทำให้สิ่งเหล่านี้เน่าเปื่อย ผุพัง แล้วเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ฟิสิกส์ และชีววิทยา จนกระทั่งถูกแรงกดดันบีบอัดตัวเป็นชั้นๆ แปรสภาพเป็นชั้นของถ่านหิน โดยมีธาตุที่เป็นองค์ประกอบสำคัญ คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน และอาจมีธาตุอื่นเจือปนบ้าง เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน เป็นต้น จนกลายมาเป็น พีท ลิกไนต์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัส และแอนทราไซต์ ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยถ่านหินตามแหล่งต่างๆ มีสมบัติต่างกันขึ้นกับ ชนิดของซากพืช เวลาการเปลี่ยนแปลง และสภาพแวดล้อมของแหล่งที่เกิด



รูปที่ 2.1 กระบวนการเกิดถ่านหิน [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ่านหินมักพบอยู่กับหินชั้นอื่นๆ เช่น หินดินดาน หินทอนไฟ หินกรวดมน และหินทราย หินชุดเหล่านี้รวมเรียกกันว่า “ชุดถ่านหิน” (Coal measures) แม้ส่วนใหญ่จะพบว่าชั้นถ่านหินเกิดอยู่ร่วมกับหินที่กำเนิดในน้ำจืด แต่บางครั้ง ก็พบว่ามีการเกิดอยู่ร่วมกับหินปูนซึ่งกำเนิดอยู่ในน้ำทะเล ดังนั้น “ชุดถ่านหิน” ดังกล่าวนี้ มักจะมีกำเนิดในบริเวณพื้นที่ที่ซึ่งค่อยๆ จมลงได้น้ำ และก่อดำขึ้นเป็นชั้นถ่านหินอาจเกิดขึ้นจากวิธีใดวิธีหนึ่ง ดังต่อไปนี้

1. เกิดจากพันธุ์ไม้ที่เจริญเติบโตอยู่ตามหนองน้ำตื้นๆ และสะสมตัวภายในแอ่งน้ำแห่งนั้น กลายเป็นชั้นถ่านหิน เรียกว่า Autochthonous coal deposit

2. พันธุ์ไม้เจริญเติบโตอยู่ในท้องถื่นแห่งหนึ่ง แล้วถูกพัดพาไปสะสมตัวทับถมกันอยู่ในแอ่งน้ำอื่น โดยน้ำหรือธารน้ำแข็งพัดพาไป และก่อดำขึ้นเป็นชั้นถ่านหินห่างไกลจากต้นกำเนิดของพันธุ์ไม้ เรียกว่า Allochthonous coal deposit

ขนาดของแหล่งถ่านหิน และการกำเนิดจะแตกต่างกันตามแต่ละท้องที่ แต่มีปัจจัยสำคัญที่ทำให้พันธุ์ไม้เกิดการสะสมตัวคล้ายๆ กัน คือ

1. ต้องมีสภาพอากาศ ที่เหมาะสมกับการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วของพันธุ์ไม้ต่างๆ ซึ่งมีทั้งพืชใบเลี้ยงคู่ เช่น พืชในตระกูลเฟิร์น และพืชใบเลี้ยงเดี่ยว เช่น พืชจำพวกสน เป็นต้น

2. บริเวณสะสมตัวต้องเป็นสภาพน้ำนิ่ง ไม่มีน้ำไหลเข้าออก และมีสภาพแวดล้อมที่มีออกซิเจนจำกัด (Reducing environment) เพื่อไม่ให้เกิดการเน่าสลายของซากพืช ที่จะกลายเป็นถ่านหิน

3. ต้องมีการเปลี่ยนแปลงทางชีวเคมีที่ทำให้เกิดการฝังของซากพืช จนกลายเป็นตะกอนของแร่ธาตุต่างๆ โดยมีแบคทีเรียอย่างต่อเนื่อง และเหมาะสม

4. มีการเปลี่ยนแปลงทางธรณีวิทยาที่ทำให้เกิดความกดดัน และความร้อนที่จะทำให้ซากพืชแปรสภาพเป็นถ่านหินลำดับชั้นต่างๆ

2.1.1 การจำแนกประเภทของถ่านหิน

การจำแนกประเภทของถ่านหินมีหลายระบบ แต่ระบบที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ การจำแนกประเภทของถ่านหินตามอายุ หรือศักดิ์ (Rank) ซึ่งบ่งชี้ความสมบูรณ์ในการเปลี่ยนสภาพจากซากพืชกลายเป็นถ่านหิน ถ่านหินที่อาศัยเวลาการเปลี่ยนแปลงยาวนานเป็นถ่านหินที่มีอายุหรือศักดิ์สูง และถ่านหินที่อาศัยเวลาการเปลี่ยนแปลงน้อยเป็นถ่านหินที่มีอายุหรือศักดิ์ต่ำ เช่น ถ่านหินพีท เป็นถ่านหินที่มีอายุหรือศักดิ์น้อยที่สุดประมาณ 20 ล้านปี ถ่านหินแอนทราไซต์ มีอายุหรือศักดิ์มากที่สุดประมาณ 250 ล้านปี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การจำแนกประเภทของถ่านหินในระบบของ American Society for Testing and Materials (ASTM) ซึ่งใช้ในทวีปอเมริกาเหนือ นั้น เป็นกระบวนการจำแนกประเภทของถ่านหินตามศักดิ์ ซึ่งมีความชัดเจน และง่ายแก่การใช้งาน จึงเป็นที่นิยมใช้มากในหลายประเทศ ระบบนี้จำแนกประเภทของถ่านหินออกเป็นพีท ลิกไนต์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัส และแอนทราไซต์ ลักษณะทั่วไปของประเภทถ่านหินดังกล่าว คือ [1]

1. พีท (Peat) เกิดจากเศษที่เน่าเปื่อยคูกอง ประกอบด้วยซากพืชบางส่วนที่ได้สลายตัวไปแล้ว พีทนับได้ว่าเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นแรกในกระบวนการเกิดถ่านหิน จัดเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำที่สุด ลักษณะของถ่านพีทเป็นสีน้ำตาล มีรูพรุนคล้ายฟองน้ำ เมื่อนำไปเผาไฟจะมีควันออกมาในปริมาณมาก (Smoky flame) มีกลิ่น (Odour) และให้ค่าความร้อนต่ำ นอกจากนี้ถ่านพีทจะมีปริมาณคาร์บอนน้อยกว่าถ่านหินชนิดอื่น แต่มีปริมาณออกซิเจน และความชื้นสูง

2. ลิกไนต์ (Lignite) มีซากพืชเหลืออยู่ปรากฏเล็กน้อย ปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง มีปริมาณความชื้นสูงถึง 30-70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบน้อยประมาณ 65 - 70% จึงให้ความร้อนน้อยกว่าถ่านหินชนิดอื่นๆ เมื่อเผามีควัน และเถ้า ปัจจุบันนำมาใช้มากในโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้า ใช้เป็นเชื้อเพลิงแทนถ่านไม้ในการต้มใบยาสูบในโรงงานยาสูบ โรงงานกลั่นน้ำมัน เป็นต้น [2] โดยในประเทศไทยจะพบลิกไนต์มากที่จังหวัดลำปาง สงขลา สุราษฎร์ธานี กระบี่ ลำพูน โดยลิกไนต์จะเป็นวิวัฒนาการการเกิดถ่านหินขั้นที่ 2 ที่แปรสภาพมาจากถ่านพีท ซึ่งอาจต้องใช้เวลาการแปรสภาพถึงหลายร้อยล้านปี แต่ก็ยังมีสมบัติทางเคมีไม่ต่างไปจากพีทมากนัก จัดได้ว่าเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำ มีลักษณะอ่อนไม่ค่อยแข็ง เปราะ แตกหักง่าย แต่ไม่พรุน มีสีต่างๆ กันตั้งแต่สีน้ำตาลอ่อน จนถึงน้ำตาลแก่ ให้ค่าความร้อนที่ต่ำ ไม่สามารถขนส่งเป็นระยะทางไกลๆ หรือกองเก็บเป็นเวลานานได้ เพราะถ่านหินสามารถเกิดการติดไฟขึ้นมาเองได้ (Spontaneous combustion) ถ่านลิกไนต์ที่มีคุณภาพสูงจะเป็นสีดำหรือเรียกว่า ลิกไนต์ดำ (Black lignite) เมื่อนำไปเผาไหม้จะให้ความร้อนสูงกว่า และเกิดควันน้อยกว่าถ่านพีท ซึ่งการนำถ่านหินลิกไนต์มาใช้จะก่อให้เกิดปัญหาทางสิ่งแวดล้อมได้ เช่น ในอากาศจะมีปริมาณสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์เพิ่มขึ้น

3. ซับบิทูมินัส (Sub-bituminous) เป็นถ่านหินที่จัดอยู่ระหว่างชั้นของถ่านหินลิกไนต์ กับชั้นของถ่านบิทูมินัส โดยถ่านซับบิทูมินัสยังแบ่งออกเป็นหลายชนิด เช่น ซับบิทูมินัส A ซับบิทูมินัส B ซับบิทูมินัส C ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของธาตุต่างๆ และค่าความร้อนทางเชื้อเพลิง ถ่านหินชนิดนี้มีอายุประมาณ 200 ล้านปี มีสีดำลักษณะคล้ายขี้ผึ้ง มีปริมาณความชื้นประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ถ่านหินประเภทนี้มีคุณค่ามากใช้ในการเป็นเชื้อเพลิงผลิตกระแสไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินเนื้อแน่น มีลักษณะแข็ง ประกอบด้วยชั้นถ่านหินสีดำสนิท มีลักษณะเป็นมันวาว มีคุณภาพสูงกว่าถ่านหินลิกไนต์ และถ่านหินซับบิทูมินัส จะให้ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงสูง ขณะเผาไหม้จะเกิดควันน้อย และหลังจากการเผาไหม้จะมีปริมาณเถ้าถ่านต่ำ โดยทั่วไปถ่านหินชนิดนี้จะมีปริมาณคาร์บอน 69-86 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีความชื้น 1.5-7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีค่าความร้อนเชื้อเพลิงเฉลี่ยประมาณ 8000 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม ปัจจุบันนำมาใช้ในการถลุงโลหะ

5. แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพดีที่สุด มีปริมาณเนื้อถ่านมาก มีลักษณะดำเป็นเงามัน มีความวาวสูง มีปริมาณคาร์บอนสูงถึง 86 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักขึ้นไป มีปริมาณความชื้นต่ำมาก เวลาเผาไหม้เกิดควันน้อยมาก ให้ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงสูงประมาณ 8600 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม มีความแข็งแรงมาก และจุดไฟติดยาก แต่เมื่อติดไฟแล้วจะเผาไหม้เป็นเวลานาน ในประเทศไทยยังไม่มี การขุดพบถ่านหินชนิดนี้

การเปลี่ยนแปลงของธาตุที่เป็นส่วนประกอบจะเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการเปลี่ยนแปลงของถ่านหิน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 โดยไม่ได้คิดในส่วนที่เป็นความชื้นด้วย

ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนของธาตุที่มีอยู่ในถ่านหิน (% โดยน้ำหนัก) [21]

ชนิดของธาตุ ↙ ชั้นของถ่านหิน	ธาตุ					
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ออกซิเจน	ไนโตรเจน	กำมะถัน	เถ้า
พีท	23.1	9.6	59.6	1.3	0.4	6.0
ลิกไนต์	42.4	6.7	43.3	0.7	0.7	6.2
ซับบิทูมินัส	58.8	6.0	29.6	1.3	0.3	4.0
บิทูมินัส	79.6	4.3	4.8	1.7	1.0	7.2
แอนทราไซต์	86.7	2.2	2.9	0.8	1.5	6.9

2.1.2 สารประกอบในถ่านหิน [22]

ธาตุที่เป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ของถ่านหิน คือ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ออกซิเจน (O) ธาตุที่มีปริมาณน้อย คือ กำมะถัน (S) ไนโตรเจน (N) ซิลิกอน (Si) อะลูมิเนียม (Al) เหล็ก (Fe) แคลเซียม (Ca) แมกนีเซียม (Mg) โซเดียม (Na) และไททาเนียม (Ti) ส่วนธาตุอื่นๆ ที่เหลือจะเป็นสารประกอบที่มีอยู่ในดิน และเป็นธาตุที่พบในถ่านหินด้วย ปริมาณธาตุต่างๆ ที่มีอยู่ในถ่านหินขึ้นอยู่กับกระบวนการเกิดถ่านหิน (Coalification) ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากซากพืชไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นถ่านหิน โดยอิทธิพลของความร้อน และความดัน ซึ่งต้องอาศัยการใช้เวลานานมาก โดยการเกิดถ่านหินจะเกิดเป็นลำดับขั้นคือ พีท ลิกไนต์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัส และแอนทราไซต์ ซึ่งถ่านหินแต่ละประเภทจะมีปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และกำมะถันแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ พบว่าเมื่ออายุหรือศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น ถ่านหินจะมีปริมาณคาร์บอนมากขึ้น เนื่องจากในกระบวนการเกิดถ่านหินจะมีการกำจัดไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน ออกไปเป็นปริมาณมากในรูปของก๊าซมีเทน (CH_4) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) นอกจากนี้ในกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) ยังมีการกำจัดไฮโดรเจน และออกซิเจน อย่างสมบูรณ์ ส่วนไนโตรเจน และกำมะถันจะเหลือในปริมาณน้อยมาก โดยถ่านหินที่มีอายุหรือศักดิ์สูงจะมีค่าคาร์บอนคงตัว และค่าความร้อนสูง แต่มีค่าสารระเหยได้ต่ำ ซึ่งสมบัติทั้งสามนี้เป็นพื้นฐานของการแบ่งประเภทของถ่านหิน ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การแบ่งลำดับถ่านหิน (Rank) ตามสมบัติของถ่านหิน [22]

Class	ASTM Classification method		Ultimate analysis ratio ^b		
	Limits of fixed carbon ^a (% w/w)	Limits of heat content ^a (Btu/lb)	Carbon	Hydrogen	Oxygen
1. Anthracite	68-98	-	90-97	3-5	1-3
2. 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			
3. Sub-bituminous		8,300-11,500	75-85	5	10-20
4. Lignite		6,300-8,300	70-75	4-5	20-25
(pients and trees)	25-30	4,000-5,000	50-60	5-8	35-40

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

^b Dry mineral-matter free (dmmf) basis. Normalized for exclusion of sulphur and nitrogen

เมื่อพิจารณาสมบัติทางเคมีพบว่าสารประกอบในถ่านหินสามารถแบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของสารประกอบอินทรีย์ และส่วนของสารประกอบแร่ธาตุดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2.1 สารประกอบอินทรีย์ (Organic structure)

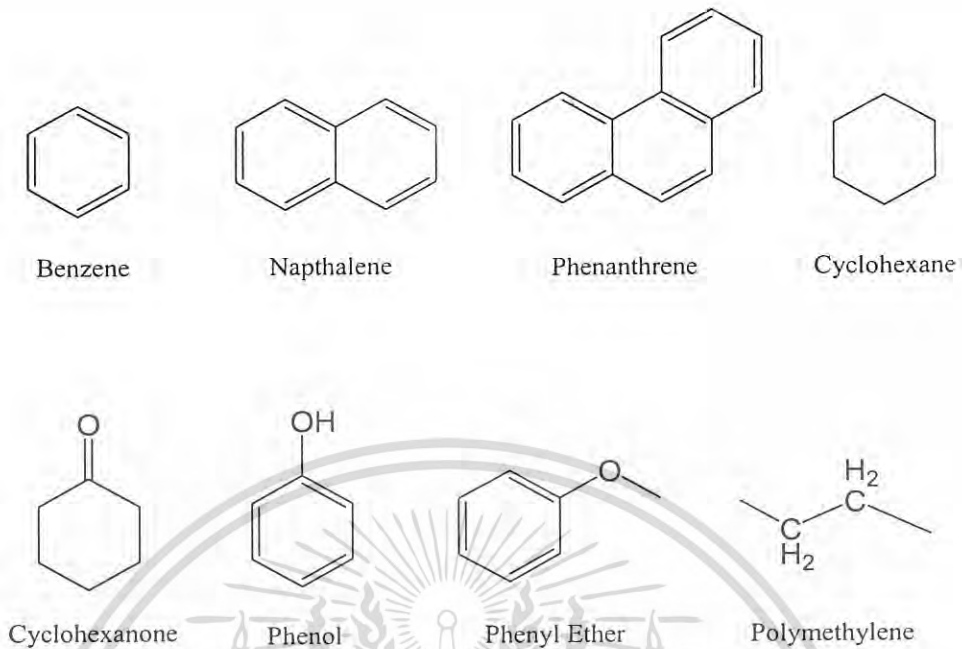
จากตารางที่ 2.2 พบว่ามีคาร์บอนประมาณ 90-97 ส่วน ไฮโดรเจน 3-5 ส่วน ออกซิเจน 1-2 ส่วน มีกำมะถัน และไนโตรเจนในส่วนของโครงสร้างอินทรีย์ 1-2 ส่วน เมื่อคิดจากพื้นฐานอัตราส่วนโดยน้ำหนักอะตอมของธาตุ (Atomic ratio) พบว่าไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของโครงสร้างถ่านหินดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมธาตุในถ่านหินลำดับต่างๆ [22]

ประเภทของถ่านหิน	อัตราส่วนโดยน้ำหนักอะตอมของธาตุ (Atomic ratio)				
	C	H	O	N	S
แอนทราไซต์	100	50	2-5	1-2	0.5-1
บิทูมินัส	100	70	4-8	1-2	0.5-1
ซับบิทูมินัส	100	80	10-20	1-2	0.5-1
ลิกไนต์	100	80	20-25	1-2	0.5-1

เมื่ออายุหรือศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของไฮโดรเจนต่อคาร์บอน และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของออกซิเจนต่อคาร์บอนจะลดลง สารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ที่เป็นสารประกอบสำคัญที่พบในถ่านหิน เช่น เบนซีน (Benzene) ไซโคลเฮกเซน (Cyclohexane) ไซโคลเฮกซาโนน (Cyclohexanone) เมทิลีน (Methylene) แนพทาลีน (Naphthalene) ฟีนอล (Phenol) ฟีนิลอีเทอร์ (Phenylether) พอลิเมทิลีน (Polymethylene) ฟีนานทาลีน (Phenanthrene) และสารประกอบพวกไดไฮโดรอะโรมาติก (Dihydroaromatic) เช่น คาร์โบโซล (Carbozole) เบนซาโซไทโอฟีน (Benzathioephene) และไพริดีน (Pyridine) ส่วนหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่มี คือ หมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxy) หมู่คาร์บอกซิล (Carboxy) หมู่อะมิโน (Amino) และหมู่ไธออล (Thiol) ดังแสดงในรูปที่ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างสารประกอบอินทรีย์ในถ่านหิน [22]

โครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ บางส่วนสามารถเกิดการเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเคมี ลักษณะคล้ายโครงสร้างร่างแหของพอลิเมอร์ (Crosslink polymer) ซึ่งการวัดความสามารถการเป็นผลึก (Crystallinity) ของถ่านหินสามารถวัดโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์การกระเจิงของรังสีเอกซ์ (X - ray scattering technique) และนอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออายุหรือศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น จะทำให้มีจำนวนวงอะโรมาติกเชื่อมต่อกันมากขึ้น เป็นผลึกที่มีลักษณะคล้ายแกรไฟต์

2.1.2.2 สารประกอบแร่ธาตุ

ส่วนที่เป็นแร่ธาตุในถ่านหิน พบว่าธาตุซิลิกอนเป็นธาตุที่พบมากที่สุด และมีปริมาณมากที่สุด นอกจากนี้ยังมีอะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และโพแทสเซียม ซึ่งธาตุเหล่านี้จะรวมตัวกันเป็นสารประกอบ หรือรวมกับอะตอมของธาตุอื่นๆ ให้สารประกอบต่างๆ มากมาย เช่น กลุ่มซิลิเกต มีสูตรตัวอย่างคือ $(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}$ กลุ่มซัลไฟด์ มีสูตรตัวอย่างคือ FeS_2 กลุ่มคาร์บอเนต มีสูตรตัวอย่างคือ CaCO_3 , MgCO_3 และกลุ่มซิลิกา มีสูตรตัวอย่างคือ SiO_2 เป็นต้น ดังที่แสดงในตารางที่ 2.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.4 แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน [22]

กลุ่มของแร่ธาตุ (Mineral group)	แร่ธาตุ (Mineral)	สูตรทางเคมี (Formula)
อะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminosilicate)	อิลไลต์ (Illite)	$(OH)_4K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}$
	เกาลีไนต์ (Kaolinite)	$(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$
ซัลไฟด์ (Sulfide)	ไพไรต์ (Pyrite)	FeS_2
คาร์บอเนต (Carbonates)	โดโลไมต์ (Dolomite)	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
	แอนเคอไรต์ (Ankerite)	$3CaCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot FeCO_3$
	แคลไซต์ (Calcite)	$CaCO_3$
ซิลิกา (Silica)	ควอตซ์ (Quartz)	SiO_2

2.2 กำมะถันในถ่านหิน [22]

ในการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน ธาตุที่จะให้ความสำคัญมาก คือ กำมะถัน เนื่องจากเป็นสารที่เป็นมลพิษมาก โดยปกติแล้วการแบ่งกำมะถันในถ่านหินจะแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ กำมะถันอนินทรีย์ และกำมะถันอินทรีย์ โดยทั่วไปแล้วการแสดงปริมาณกำมะถันของถ่านหินจะอยู่ในรูปของกำมะถันรวม กำมะถันอินทรีย์ และกำมะถันอนินทรีย์ซึ่งจะอยู่ในรูปของกำมะถันไพไรต์ และกำมะถันซัลเฟต

2.2.1 กำมะถันไพไรต์ (Pyritic sulfur)

กำมะถันไพไรต์ที่อยู่ในถ่านหิน จะพบในลักษณะของสารประกอบโลหะซัลไฟด์ แร่ที่พบบ่อยที่สุด คือ แร่ไพไรต์ (Pyrite) มีรูปร่างผลึกแบบลูกบาศก์ (Cubic) และแร่มาร์คาไซต์ (Marcasite) มีรูปร่างผลึกแบบ ромบิก (Rhombic) โดยทั้งสองจะมีสูตรทางเคมีเหมือนกัน คือ FeS_2 การกำจัดกำมะถันไพไรต์ให้น้อยลงสามารถทำได้โดยวิธีทางกายภาพ (Physical cleaning) คือ นำถ่านหินมาบดให้ละเอียดเพื่อให้กำมะถันไพไรต์ที่ประกอบอยู่แยกตัวออกมา หรือวิธีทางเคมี (Chemical cleaning) ที่จำเป็นต้องอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารเคมี กับกำมะถันไพไรต์ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้จะต้องไม่ทำลายโครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหิน

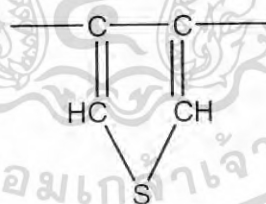
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 กำมะถันซัลเฟต (Sulfate sulfur)

กำมะถันซัลเฟตที่อยู่ในถ่านหิน จะพบในลักษณะของสารประกอบโลหะซัลเฟต เช่น สารประกอบแคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก (FeSO_4) สารประกอบซัลเฟตของทองแดง (CuSO_4) สารประกอบซัลเฟตของแมกนีเซียม (MgSO_4) เป็นต้น หรืออาจพบในลักษณะของแร่ เช่น ยิปซัม (Gypsum) โดยทั่วไปพบว่ากำมะถันซัลเฟตจะมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับกำมะถันไพไรต์ และกำมะถันอินทรีย์

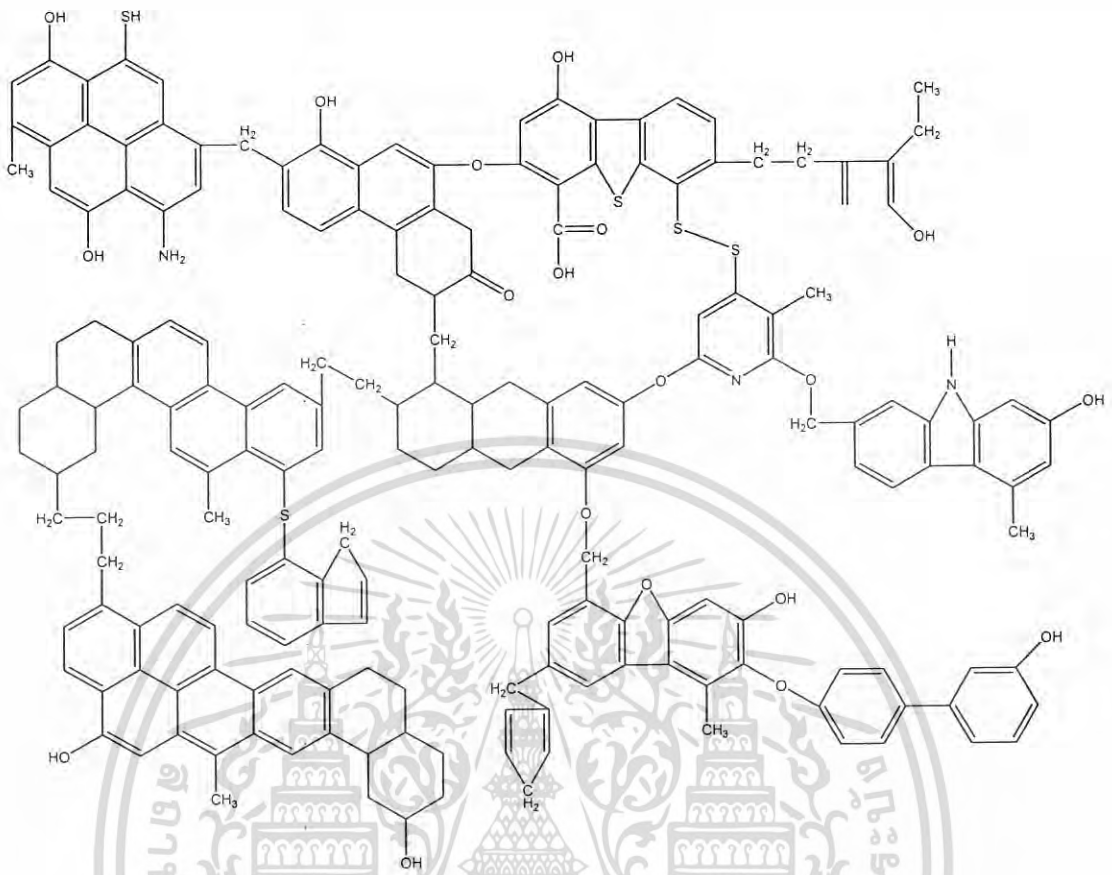
2.2.3 กำมะถันอินทรีย์ (Organic sulfur)

กำมะถันอินทรีย์ที่อยู่ในถ่านหินจะพบว่ามีอยู่อย่างกระจัดกระจายทั่วไป พบมากกว่ากำมะถันประเภทอื่นๆ ซึ่งจะพบในลักษณะที่เป็นโครงสร้างพันธะเคมีหลายรูปแบบ ที่สลับซับซ้อน โดยกำมะถันอะตอมที่อยู่ใน โครงสร้างของถ่านหิน จะมีการเรียงตัวเป็นสารประกอบชนิดต่างๆ ได้แก่ สารประกอบเฮเทอโรไซคลิก (Heterocyclic; $=\text{CH-S-CH}=\text{}$) สารประกอบไธอีเธอร์ (Thioether; $\text{R-S-R}'$) สารประกอบไธออล (Thiol; R-S-H) และ สารประกอบไธโอฟีนิล (Thiophenol; C-S-H) เป็นต้น โดยจะพบสารประกอบเฮเทอโรไซคลิกมากที่สุด และยังเป็นสารประกอบที่มีพันธะที่เสถียรมากมีสูตร โครงสร้างเป็นดังรูปที่ 2.3 และเนื่องจากการที่พบกำมะถันในลักษณะเป็นสารประกอบ จึงส่งผลให้มีพันธะที่เสถียรมากทำให้ยากที่จะทำการกำจัด จำเป็นต้องใช้ปฏิกิริยาเคมีที่มีความรุนแรง และเฉพาะเจาะจงในการกำจัดสารประกอบเหล่านี้



รูปที่ 2.3 ลักษณะพันธะที่มีความเสถียรของสารประกอบเฮเทอโรไซคลิกของกำมะถัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 ลักษณะ โครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบซัลไฟด์ใน โครงสร้างถ่านหิน [10]

2.3 การวิเคราะห์คุณภาพถ่านหิน [1-2, 20]

การวิเคราะห์คุณภาพของถ่านหินเป็นงานที่สำคัญในกระบวนการศึกษา สํารวจ และพัฒนา แหล่งถ่านหิน ข้อมูลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำมีความจำเป็นอย่างมากต่อการตัดสินใจ ในการนำ ถ่านหินมาใช้ให้เหมาะสม และคุ้มค่า เนื่องจากถ่านหินจากแหล่งต่างๆ จะมีสมบัติแตกต่างกันทั้ง ทางด้านเคมี และกายภาพ

วิธีวิเคราะห์ถ่านหินแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และ การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ในการวิเคราะห์แบบแรกจะทำการ แบ่งกลุ่มของสารประกอบในถ่านหินออกเป็น 4 กลุ่มใหญ่ๆ คือ ความชื้น (Moisture) เถ้า (Ash) สารระเหยได้ (Volatile matter) และคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) ส่วนการวิเคราะห์แบบหลังเป็นการ วิเคราะห์โดยละเอียด โดยวิเคราะห์ธาตุสำคัญแต่ละธาตุที่มีอยู่ในถ่านหิน คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน กำมะถัน เถ้า และน้ำ ในรูปส่วนประกอบของสารอินทรีย์ และ ในรูปของความชื้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ [20]

ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์วิธีนี้ สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมทั่วไป และในการซื้อขายถ่านหิน เพื่อคุณภาพของถ่านหิน โดยต้องอาศัยการวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานที่ระบุไว้ในหนังสือวิธีการวิเคราะห์มาตรฐานของประเทศต่างๆ เช่น มาตรฐาน ASTM ของสหรัฐอเมริกา มาตรฐาน IP ของอังกฤษ เป็นต้น โดยใช้หลักการสูญเสียน้ำหนักของถ่านหินหลังการเผาที่อุณหภูมิคงที่ในระดับต่างๆ กัน ดังนี้

1. ความชื้น เป็นน้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากการอบถ่านหินบดละเอียดที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่กำหนดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง น้ำที่เป็นความชื้นจะระเหยออกมา ส่วนน้ำที่เป็นส่วนประกอบของสารอนินทรีย์จะยังคงอยู่ในถ่านหิน

2. เถ้า เป็นน้ำหนักที่คงอยู่หลังจากการเผาถ่านหินบดละเอียดที่อุณหภูมิ 725 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเหลืออยู่แต่สารอนินทรีย์ที่ถูกออกซิไดส์สมบูรณ์แล้ว ดังนั้นน้ำหนักร้อยละของเถ้านี้ จึงน้อยกว่าน้ำหนักของแร่ธาตุที่มีอยู่ในถ่านหินเดิม เพราะแร่ธาตุประเภทคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ซัลไฟด์ (S^{2-}) และอื่นๆ จะถูกออกซิไดส์ไปเป็นสารประกอบออกไซด์ทั้งหมด ซึ่งความสัมพันธ์ของร้อยละของแร่ธาตุกับร้อยละของเถ้าโดยประมาณ เป็นดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของแร่ธาตุ} &= 1.1 \times \text{ร้อยละของเถ้า} \quad \dots (2.1) \\ (\% \text{Mineral matter}) & \quad \quad \quad (\% \text{Ash}) \end{aligned}$$

3. สารระเหยได้ เป็นน้ำหนักที่สูญเสียไป (โดยหักค่าความชื้นออกแล้ว) หลังจากการเผาถ่านหินบดละเอียดที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที โดยไม่ให้สัมผัสกับอากาศ เพื่อกลั่นสลายสารที่ระเหยได้ในเนื้อถ่านหินออกมา

4. คาร์บอนคงตัว เป็นผลต่างจากการคำนวณ ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} &= 100 - (\text{ร้อยละของความชื้น} + \text{ร้อยละของเถ้า} \\ & \quad + \text{ร้อยละของสารระเหยได้}) \quad \dots (2.2) \end{aligned}$$

ผลการวิเคราะห์ถ่านหินแบบประมาณจะช่วยบอกถึงคุณภาพ และสมบัติของถ่านหินในการเผาไหม้ ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{สารระเหยได้} + \text{คาร์บอนคงตัว} &= \text{ปริมาณถ่านหิน "บริสุทธิ์"} \\ & \quad \text{หรือส่วนที่เผาไหม้ได้} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เถ้า	=	ส่วนที่เหลือหลังการเผาไหม้ (ถ่านหินที่มีเถ้าน้อยจะมีคุณภาพดีกว่าถ่านหินที่มีเถ้ามาก)
สารระเหยได้	=	การวัดการเกิดควัน (ยิ่งค่าสารระเหยได้สูง โอกาสเกิดควันก็ยิ่งมาก)

2.3.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ [1-2]

เป็นการวิเคราะห์ธาตุต่างๆ ที่มีอยู่ในถ่านหิน คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน กำมะถัน เถ้า ความชื้น ส่วนออกซิเจนจะเป็นผลต่างระหว่าง 100 กับผลรวมของปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบทั้งหมด

การวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอน และไฮโดรเจน สามารถทำได้โดยทำการเผาถ่านหินให้คาร์บอนเปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนเปลี่ยนเป็นน้ำ ภายใต้การควบคุมสภาวะที่เหมาะสม โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกดูดซับด้วยสารที่เหมาะสม เช่น คาร์บอนไดออกไซด์จะถูกดูดซับด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ส่วนน้ำจะถูกดูดซับด้วยแอนไฮดรัสแมกนีเซียมเปอร์คลอเรต $[Mg(ClO_4)_2]$ แล้วนำมาคำนวณปริมาณคาร์บอน และไฮโดรเจนด้วยการชั่งน้ำหนักของตัวดูดซับนั้นๆ โดยคาร์บอน และไฮโดรเจนจะใช้เป็นปัจจัยสำคัญในการแยกประเภทของถ่านหิน และใช้ในการคำนวณค่าความร้อน (Calorific value) ของถ่านหิน

การวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจน โดยทั่วไปใช้วิธีเจดดาห์ (Kjeldahl macro method) ซึ่งไนโตรเจน จะถูกเปลี่ยนเป็นแอมโมเนียมซัลเฟต $[(NH_4)_2SO_4]$ โดยกระบวนการย่อยด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc. H_2SO_4) หรืออาจวิเคราะห์โดยการไล่ไนโตรเจนออกจากสารประกอบอินทรีย์ก่อน แล้วจึงเปลี่ยนเป็นแอมโมเนีย (NH_3) หรือก๊าซไนโตรเจน

โดยสามารถหาปริมาณออกซิเจนได้จากสมการ ต่อไปนี้

$$\text{ปริมาณออกซิเจน} = 100 - [C + H + N + S + A] \quad \dots (2.3)$$

เมื่อ	C	=	เปอร์เซ็นต์คาร์บอนในถ่านหิน
	H	=	เปอร์เซ็นต์ไฮโดรเจนในถ่านหิน
	N	=	เปอร์เซ็นต์ไนโตรเจนในถ่านหิน
	S	=	เปอร์เซ็นต์กำมะถันรวมในถ่านหิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

A = เปอร์เซ็นต์ถ้ำในถ่านหิน

ในการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถัน สามารถแยกออกได้เป็นการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวม และการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันในรูปแบบต่างๆ

1. การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวม [2] มีหลายวิธี เช่น

1.1 วิธีการล้างเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (Bomb washing method: ASTM D-3177) เป็นวิธีหาปริมาณกำมะถันรวมด้วยการล้างภายในของตัวบอมบ์ หลังการวิเคราะห์หาค่าความร้อนของถ่านหิน โดยนำสารละลายที่ได้ไปไทเทรต กับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ที่มีความเข้มข้น 0.0725 นอร์มอล แล้วนำมาปรับค่าความเป็นกรด-เบสด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (conc.NH₄OH) ให้ได้ประมาณ 5.5-7 จากนั้นนำสารละลายที่ปรับความเป็นกรด-เบสแล้วไปต้มจนเดือดแล้วกรอง แล้วล้างด้วยน้ำร้อน 5-6 ครั้ง จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำร้อนให้ได้ 250 มิลลิลิตร หยดกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 มิลลิลิตรลงในสารละลายแล้วนำไปต้มให้เดือดและเติมสารละลายเบเรียมคลอไรด์ลงไป 10 มิลลิลิตร นำไปต้มให้เดือดนาน 15 นาที ตั้งทิ้งไว้ไม่ต่ำกว่า 2 ชั่วโมง จากนั้นกรองตะกอนเบเรียมซัลเฟต และล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดคลอไรด์ (Cl⁻) แล้วนำไปเผาไหม้ 1 ชั่วโมง จากนั้นชั่งน้ำหนักของตะกอนเบเรียมซัลเฟต ซึ่งก็คือปริมาณกำมะถันรวม

1.2 วิธีการรวมตัวแบบเอชการ์ (Eschka fusion method: ASTM D-3177) เป็นวิธีหาปริมาณกำมะถันรวมด้วยการผสมถ่านหินกับของผสมเอชการ์ (Eschka mixture) ซึ่งคือ สารผสมของแอนไฮดรัสโซเดียมคาร์บอเนตต่อแมกนีเซียมออกไซด์ [Mg(OH)₂] ในอัตราส่วน 2 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำถ่านหินที่ผสมกับของผสมเอชการ์ มาเผาที่อุณหภูมิ 800 ± 25 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง ในที่ที่มีอากาศ จากนั้นนำสารมาละลายในน้ำร้อนนาน 1 ชั่วโมง แล้วนำมากรอง จากนั้นล้างด้วยน้ำร้อนต่อ 5-6 ครั้ง ปรับปริมาตรด้วยน้ำร้อนให้ได้ 250 มิลลิลิตร แล้วปรับให้เป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโซเดียมคาร์บอเนต จากนั้นหยดกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 มิลลิลิตรลงในสารละลาย แล้วนำไปต้มให้เดือด และเติมสารละลายเบเรียมคลอไรด์ลงไป 10 มิลลิลิตร นำไปต้มให้เดือดนาน 15 นาที ตั้งทิ้งไว้ไม่ต่ำกว่า 2 ชั่วโมง จากนั้นกรองตะกอนของเบเรียมซัลเฟต แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนจนหมดคลอไรด์ แล้วนำไปเผาไหม้ 1 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักของตะกอนเบเรียมซัลเฟต ซึ่งก็คือปริมาณกำมะถันรวม

1.3 วิธีการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูง (High temperature combustion method: ASTM D-4239) เป็นวิธีหาปริมาณกำมะถันรวมด้วยการเผาตัวอย่างถ่านหินที่อุณหภูมิ 1,350 องศาเซลเซียส และดูดซับผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะออกซิไดส์กำมะถันให้อยู่ในรูปของสารละลายซัลเฟต แล้วหาปริมาณกำมะถันรวมที่ได้

1.4 วิธีการตรวจวัดอินฟราเรด (Infrared method: ASTM D-204) เป็นวิธีหาปริมาณกำมะถันรวม ด้วยการเผาตัวอย่างถ่านหินที่อุณหภูมิ 1,350 องศาเซลเซียส และตรวจวัดไอของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่ได้ออกมาด้วยตัวตรวจจับ ซึ่งจะคำนวณ และแปลงค่ารายงานออกมาเป็นค่ากำมะถันรวม

2. การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันในรูปแบบต่างๆ คือ

2.1 กำมะถันไฟไรต์ วิเคราะห์ด้วยการสกัดกำมะถันออกจากถ่านหินโดยใช้กรดไนตริกเจือจาง และนำไปกรอง แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 250 มิลลิลิตร จากนั้นบีบอัดสารตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร เพื่อนำไปหาปริมาณเหล็ก (Fe^{3+}) ด้วยเครื่อง Atomic absorption (AA) เมื่อทราบปริมาณเหล็ก จะสามารถคำนวณกำมะถันไฟไรต์ได้

2.2 กำมะถันซัลเฟต สกัดกำมะถันซัลเฟตออกจากถ่านหินโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเจือจาง แล้วตกตะกอนด้วยสารละลายเบเรียมคลอไรด์ จากนั้นกรองตะกอนเบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$) และล้างด้วยน้ำร้อน แล้วนำไปเผา 1 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักตะกอนที่ได้หลังการเผาถือ ปริมาณกำมะถันซัลเฟต

2.3 กำมะถันอินทรีย์ คำนวณได้จากการหักค่ากำมะถันไฟไรต์ และกำมะถันซัลเฟตออกจากค่ากำมะถันรวม ดังสมการ

$$\text{กำมะถันอินทรีย์} = \text{กำมะถัน} - (\text{กำมะถันไฟไรต์} + \text{กำมะถันซัลเฟต}) \dots (2.4)$$

2.3.3 การวิเคราะห์เกี่ยวกับการเผาไหม้

2.3.3.1 ค่าความร้อน (Specific energy หรือ Calorific value) [1-2]

หมายถึง ปริมาณความร้อนที่ถูกปล่อยออกมาต่อหน่วยน้ำหนักของถ่านหิน ที่ถูกนำไปเผาไหม้ สามารถวิเคราะห์ได้โดยนำถ่านหินไปเผาในเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (Automatic Bomb Calorimeter) สำหรับเชื้อเพลิงที่เป็นของแข็งและของเหลว หรืออาจจะใช้เครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์แบบที่มีการไหลในกรณีเชื้อเพลิงที่เป็นก๊าซ แล้วบันทึกอุณหภูมิของน้ำที่เพิ่มขึ้น เพื่อนำไปคำนวณค่าความร้อนของถ่านหิน ถ่านหินที่มีค่าความร้อนสูงจะมีปริมาณเถ้าต่ำ และถือว่าเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพดี ซึ่งค่าความร้อนจะแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ค่าความร้อนขั้นสูง (High heating value หรือ Gross calorific value) หมายถึง ค่าความร้อนทั้งหมดที่ได้จากการเผาไหม้เชื้อเพลิง ซึ่งเป็นผลรวมของค่าความร้อนสุทธิ กับค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำ

2. ค่าความร้อนสุทธิ (Low heating value หรือ Net calorific value) หมายถึง ผลต่างของค่าความร้อนทั้งหมดที่ได้จากการเผาไหม้เชื้อเพลิง กับค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำ

สำหรับถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำ จะมีความแตกต่างระหว่างค่าความร้อนขั้นสูง กับค่าความร้อนสุทธิ ซึ่งค่านี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณความชื้น และปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดจากสารอินทรีย์ ซึ่งเป็นตัวกำหนดค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำ

2.3.3.2 การวิเคราะห์ส่วนประกอบของเถ้า (Ash composition analysis) [2]

เป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมี สำหรับใช้ในการหาส่วนประกอบต่างๆ ของเถ้าในรูปของออกไซด์ เช่น ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) และโซเดียมออกไซด์ (Na_2O) ส่วนประกอบของเถ้าสามารถแบ่งตามสมบัติทางเคมีเป็น 2 ส่วน คือ

1. สารประกอบออกไซด์ที่มีฤทธิ์เป็นกรด (Acidic oxides) ประกอบด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์
2. สารประกอบออกไซด์ที่มีฤทธิ์เป็นเบส (Basic oxides) ประกอบด้วยเหล็กออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมออกไซด์ และโซเดียมออกไซด์

โดยทั่วไปแล้วสารประกอบออกไซด์ที่มีฤทธิ์เป็นกรด ที่เป็นส่วนประกอบของเถ้า ถ้ามีในปริมาณมากจะเป็นตัวที่ทำให้อุณหภูมิหลอมเหลวของเถ้าสูงขึ้น แต่ถ้ามีสารประกอบออกไซด์ที่มีฤทธิ์เป็นเบส ที่เป็นส่วนประกอบของเถ้าในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้อุณหภูมิหลอมเหลวของเถ้าลดลง

2.3.4 การวิเคราะห์อื่นๆ [2]

2.3.4.1 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density)

เป็นอัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นของถ่านหิน ต่อความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ของตัวอย่างถ่านหิน ทั้งที่มีขนาดใหญ่สามารถสัมผัสได้ด้วยมือ (Hand specimens) และจากแท่งตัวอย่าง (Core samples) โดยการแทนที่น้ำเพื่อหาปริมาตรของถ่านหิน แล้วนำไปหารกับน้ำหนักของถ่านหินก็จะได้ความหนาแน่นของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ่านหิน ซึ่งจะอยู่ในรูปความหนาแน่นสัมพัทธ์ปรากฏ หรือในบางกรณีอาจจะมีการใช้ตัวอย่างที่บดละเอียดเพื่อหาความหนาแน่นสัมพัทธ์จริงก็ได้

ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะแปรผันตรงกับปริมาณถ่าน คือ ถ้าว่านหินมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงก็จะมีปริมาณถ่านมาก ซึ่งสามารถนำไปใช้ประเมินคุณภาพของถ่านหินในภาคสนามได้

2.3.4.2 : ความหนืดของถ่าน (Ash viscosity)

ความหนืดของถ่านจะขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของถ่าน และอุณหภูมิที่ใช้หลอมเหลว สำหรับถ่านที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวสูง ความหนืดจะลดลง และถ่านเมื่อใดก็ตามที่ถ่านหลอมเหลวเย็นตัวลงจะส่งผลให้ความหนืดเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งสามารถวิเคราะห์ความหนืดของถ่านได้ โดยนำถ่านหินไปเผาไหม้ในเครื่องวิเคราะห์ และในการออกแบบเตาเผาจำเป็นต้องทราบค่าความหนืดของถ่านของถ่านหิน เพื่อลดปัญหาเกี่ยวกับการระบายถ่านออกจากเตาเผา

2.3.4.3 องค์ประกอบภายในของถ่านหิน (Coal petrography)

เป็นการศึกษาองค์ประกอบภายในของถ่านหิน สามารถทำได้โดยนำตัวอย่างถ่านหินมาขัดมัน (Polished section) หรือตัดเป็นแผ่นบางๆ (Thin section) แล้วส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ซึ่งการตรวจสอบมี 2 วิธี คือ

1. วิธีการวัดการสะท้อนของวิทริไนต์ (Vitrinite reflectance) สามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยนำตัวอย่างถ่านหินมาตัดเป็นแผ่นบางๆ แล้วนำไปผ่านการสะท้อนแสงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเพื่อดูความเข้มของการสะท้อนแสง ซึ่งจากวิธีการดังกล่าวจะทำให้ทราบองค์ประกอบภายในของถ่านหิน

2. วิธีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคปิโตรกราฟฟิก (Petrographic analysis) สามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยนำตัวอย่างของถ่านหินมาขัดมัน เพื่อศึกษาจำนวนมาซิรอล (Marisol) หรือส่วนประกอบของถ่านหินซึ่งเปลี่ยนแปลงมาจากส่วนต่างๆ ของพีซใน 1 ตารางมิลลิเมตรของถ่านหินตัวอย่างทีละจุด และรายงานผลเป็นร้อยละของมาซิรอลของทั้ง 3 กลุ่ม คือ วิทริไนต์ (Vitrinite) เป็นกลุ่มที่มีวิทริไนต์สูง ซึ่งหมายความว่ามีความออกซิเจนสูง เอกซิไนต์ (Exinite) เป็นบริเวณที่มีเอกซิไนต์สูง ซึ่งหมายความว่ามีความไฮโดรเจนสูง และอินเนอร์ทีไนต์ (Inertinite) เป็นกลุ่มที่มีอินเนอร์ทีไนต์สูง ซึ่งหมายความว่ามีความคาร์บอนสูง

ประโยชน์ของการศึกษาองค์ประกอบภายในของถ่านหิน (Coal petrography) คือ

1. ใช้ในการแบ่งอายุหรือศักดิ์ของถ่านหิน โดยอาศัยการสะท้อนแสงของวิทริไนต์ ถ้าความเข้มของการสะท้อนแสงมาก แสดงว่าเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ใช้ในการศึกษาสภาวะแวดล้อมที่ถ่านหินเกิดการสะสมตัว ซึ่งในแต่ละสิ่งแวดล้อม ถ่านหินจะมีองค์ประกอบที่แตกต่างกัน โดยสามารถวิเคราะห์จากอัตราส่วนของมาซิรอล หรือ ส่วนประกอบของถ่านหินซึ่งเปลี่ยนแปลงมาจากส่วนต่างๆ ของพืชใน 1 ตารางมิลลิเมตรของ ถ่านหินตัวอย่างที่ละจุดในกลุ่มต่างๆ ก็จะทำให้ทราบว่ามีส่วนใดของพืชที่เกิดการสะสมตัว กลายเป็นถ่านหิน

3. ใช้บอกสมบัติของถ่านหินว่ามีความเหมาะสมในการทำเป็นถ่านโค้ก (Coke) หรือไม่

2.4 ผลกระทบของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ [23]

เมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ กำมะถันที่อยู่ภายในถ่านหินจะรวมตัวกับ ออกซิเจนในอากาศเกิดเป็นออกไซด์ของกำมะถัน คือ ก๊าซซัลเฟอร์มอนอกไซด์ (SO) ก๊าซ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) และก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO₃) พร้อมกับให้ความร้อนออกมา ก๊าซซัลเฟอร์มอนอกไซด์ ที่เกิดขึ้นในห้องเผาไหม้มีสถานะที่ไม่เสถียร และจะทำปฏิกิริยากับ ออกซิเจนอย่างรวดเร็วกลายเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ส่วนก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ จะเกิดการ เปลี่ยนแปลงไปเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้เช่นกัน ดังนั้นในบรรยากาศจะพบก๊าซซัลเฟอร์- ไดออกไซด์มากที่สุดจากการเผาไหม้ถ่านหิน ซึ่งผลกระทบที่เกิดขึ้นจากก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์มี ดังนี้

2.4.1 ผลกระทบต่อสุขภาพ

เมื่อได้รับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยการหายใจเข้าไปที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 20 ส่วนใน ล้านส่วน (ppm) ขึ้นไป จะทำให้เกิดการระคายเคือง หายใจไม่ออก และอาเจียน แต่ถ้าได้สัมผัสแบบ เฉียบพลันที่ความเข้มข้นประมาณ 50 ส่วนในล้านส่วน ผู้ได้รับจะสามารถทนได้ไม่เกิน 15 นาที และก่อให้เกิดโรคระบบทางเดินหายใจ ตั้งแต่อาการไอเรื้อรังไปจนถึงการทำลายปอดอย่างถาวร

2.4.2 ผลกระทบต่อทัศนวิสัยในการมอง

ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อทำปฏิกิริยากับไอน้ำในอากาศจะเกิดเป็นละอองฝอย (Aerosols) ของกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) ลอยอยู่ในอากาศ ซึ่งละอองฝอยนี้จะมีผลกระทบต่อทัศนวิสัย ในการมองเห็น

2.4.3 ผลกระทบต่อวัสดุ

สิ่งก่อสร้างที่เป็นหินปูน และหินอ่อน เมื่อถูกซิมก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เข้าไป ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะแทนที่คาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) ในแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เกิดเป็นแคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) ซึ่งมีความหนาแน่นน้อยกว่าแคลเซียมคาร์บอเนต จึงเกิดการขยายตัวในโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนตขึ้น ทำให้โครงสร้างของสิ่งก่อสร้างเกิดรอยร้าว และสึกกร่อนในที่สุด

2.4.4 ฝนกรด

ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ในบรรยากาศเมื่อละลายผสมกับน้ำฝนจะกลายเป็นฝนกรดซึ่งเป็นอันตรายต่อมนุษย์ พืช สัตว์ และสิ่งก่อสร้างต่างๆ

2.5 มาตรฐานในการปล่อยก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ [24]

สำหรับประเทศไทย กรมควบคุมมลพิษได้กำหนดค่ามาตรฐานในการปล่อยสารเจือปนของโรงไฟฟ้าดังตารางที่ 2.5 เช่น โรงไฟฟ้าแม่เมาะซึ่งเป็นโรงไฟฟ้าขนาดใหญ่กว่า 500 เมกกะวัตต์ (MW) ถ้าใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงต้องไม่เกินกว่า 320 ส่วนในล้านส่วน (ppm)

ตารางที่ 2.5 มาตรฐานอากาศเสียจากโรงงานไฟฟ้า (ใหม่) ภายในประเทศ [24]

สารมลพิษ		ค่าปริมาณของสารเจือปนที่ระบายออก จากโรงงานที่ใช้			วิธีการตรวจวัด
		ถ่านหิน	น้ำมัน	ก๊าซธรรมชาติ	
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (ส่วนในล้านส่วน)					USEPA วิธีที่ 6 หรือ 8
โรงไฟฟ้าขนาด	> 500 เมกกะวัตต์	320	320	20	
	300-500 เมกกะวัตต์	450	450	20	
	< 300 เมกกะวัตต์	640	640	20	
NO _x as NO ₂ จากโรงไฟฟ้าทุกขนาด (ส่วนในล้านส่วน)		350	180	120	USEPA วิธีที่ 7
ฝุ่นละอองจากโรงไฟฟ้าทุกขนาด (มก./ลบ.ม.)		120	120	60	USEPA วิธีที่ 5

หมายเหตุ:

1. มาตรฐานควบคุมการปล่อยทิ้งอากาศเสียจากโรงไฟฟ้า ซึ่งมีผลบังคับใช้กับ โรงไฟฟ้าที่ได้รับใบอนุญาตประกอบกิจการโรงงาน หรือใบอนุญาตขยายโรงงานหลังจากวันที่ประกาศในราชกิจจานุเบกษานี้เท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การวัดค่าก๊าซ หรือสารเจือปนในอากาศแต่ละชนิดให้คำนวณผล ที่ความดัน 1 บรรยากาศหรืออุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ที่สภาวะแห้ง (Dry basis) โดยมีปริมาตรอากาศส่วนเกินในการเผาไหม้ (Excess air) ร้อยละ 50 หรือที่ปริมาณออกซิเจน ร้อยละ 7

USEPA คือ วิธีการตรวจวัดที่องค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อมแห่งประเทศสหรัฐอเมริกา (United State Environmental Protection Agency) กำหนดไว้

USEPA วิธีที่ 5 คือ วิธีการเก็บตัวอย่างเพื่อวัดฝุ่นละอองภายในปล่องของโรงงานอุตสาหกรรม

(Determination of Particulate Emission from Stationary Sources)

USEPA วิธีที่ 6 คือ วิธีการตรวจวัดปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ภายในปล่องของโรงงานอุตสาหกรรม

(Determination of Sulfur Dioxide Emission from Stationary Sources)

USEPA วิธีที่ 7 คือ วิธีการตรวจวัดปริมาณก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ภายในปล่องของโรงงานอุตสาหกรรม

(Determination of Nitrogen Dioxide Emission from Stationary Sources)

USEPA วิธีที่ 8 คือ วิธีการตรวจวัดปริมาณก๊าซไอกรดซัลฟิวริก และก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ภายในปล่องของโรงงาน

อุตสาหกรรม (Determination of Sulphuric acid and Sulfur Dioxide Emission from Stationary Sources)

แหล่งที่มา:

พระราชบัญญัติส่งเสริม และรักษาคุณภาพสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ พ.ศ.2535 โดยออกเป็นประกาศกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการปล่อยทิ้งอากาศเสียจากโรงไฟฟ้า และเรื่องกำหนดให้โรงไฟฟ้าเป็น แหล่งกำเนิดมลพิษที่จะต้องถูกควบคุมการปล่อยทิ้งอากาศเสียออกสู่สิ่งแวดล้อม เมื่อวันที่ 25 ธันวาคม พ.ศ.2538

นอกจากการกำหนดมาตรฐานในการปล่อยก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ดังกล่าวแล้ว ประเทศต่างๆ ได้เพิ่มความเข้มงวดเกี่ยวกับการตรวจสอบมลภาวะของโรงงานอุตสาหกรรมที่ใช้ถ่านหินเป็น เชื้อเพลิง และได้วางมาตรการต่างๆ ดังนี้ [25]

1. โรงงานที่ใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง จะปล่อยกำมะถันในรูปของก๊าซซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) ออกมาได้ ในปริมาณไม่เกินที่มาตรฐานกำหนดไว้ ทั้งนี้ต้องอาศัยการคัดเลือกใช้ถ่านหินที่มี ปริมาณกำมะถันต่ำ
2. โรงงานต้องติดตั้งเครื่องดักจับก๊าซพิษ เช่น ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และก๊าซซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) ก่อนปล่อยออกทางปล่อง
3. โรงงานต้องหาวิธีการเปลี่ยนไปใช้พลังงานอื่น ที่มีปริมาณกำมะถัน และไนโตรเจนต่ำ
4. ถ้าจะใช้ถ่านหินควรใช้เทคโนโลยีถ่านหินสะอาดที่ได้พัฒนาแล้ว เพื่อให้สามารถลด ปริมาณก๊าซพิษ เช่น ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ และก๊าซซัลเฟอร์ออกไซด์ลงได้
5. หากไม่สามารถทำได้จะต้องปิดโรงงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการควบคุมการปล่อยก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จากการเผาไหม้ถ่านหินมีหลายวิธี ได้แก่

[24]

1. การใช้ถ่านหินที่มีปริมาณกำมะถันต่ำ
2. การแยกกำมะถันออกจากถ่านหินก่อนการเผาไหม้
3. การกำจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้ในเตาเผา
4. การกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์หลังการเผาไหม้ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 วิธี คือ
 - ระบบแห้ง
 - ระบบเปียก
5. การเปลี่ยนการใช้พลังงานจากถ่านหิน เป็นการใช้พลังงานจากก๊าซเชื้อเพลิงหรือพลังงานจากน้ำมัน

2.6 การกำจัดกำมะถันในถ่านหิน [3-4]

วิธีการกำจัดกำมะถันในถ่านหินสามารถแบ่งตามช่วงเวลาที่กำจัดได้ 3 วิธี [3] คือ การกำจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้ การกำจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้ด้วยการควบคุมตัวแปรในระหว่างการเผาไหม้ เช่น การควบคุมปริมาณถ่านหิน และอากาศที่ใช้ในการเผาไหม้ และการกำจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้ด้วยน้ำหรือสารเคมี ในการกำจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้เป็นวิธีที่ดีกว่าวิธีอื่น เพราะเป็นการจัดการต้นทาง และนอกจากนี้ยังได้ถ่านหินที่มีคุณภาพ คือ มีค่าพลังงานความร้อนสูงขึ้น การกำจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้สามารถแบ่งออกเป็น 3 วิธี คือ

2.6.1 วิธีทางกายภาพ (Physical method)

วิธีการกำจัดกำมะถันทางกายภาพเป็นวิธีที่ง่าย และไม่ซับซ้อน ในกระบวนการกำจัดกำมะถันออกจากถ่านหินนั้นต้องบดถ่านหินให้ละเอียด แล้วนำไปแยกกำมะถันไพไรต์ และแร่ธาตุอื่นๆ ที่ประกอบอยู่ในถ่านหินออกโดยอาศัยหลักความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะ คือ โดยทั่วไปแล้วถ่านหินมีค่าความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.3 ส่วนกำมะถันไพไรต์มีความถ่วงจำเพาะประมาณ 5 ซึ่งวิธีการนี้มีข้อดี คือ ค่าใช้จ่ายในการลงทุนต่ำ แต่ก็มีข้อเสีย คือ กำจัดได้เฉพาะกำมะถันไพไรต์เท่านั้น เนื่องจากการกำจัดกำมะถันโดยกระบวนการทางกายภาพไม่สามารถกำจัดกำมะถันอินทรีย์ออกมาได้ ดังนั้นกำมะถันอินทรีย์สามารถกำจัดด้วยกระบวนการทางเคมี และกระบวนการทางชีวภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.2 วิธีทางชีวภาพ (Biological method)

การกำจัดกำมะถันโดยกระบวนการทางชีวภาพ เป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพของถ่านหินโดยอาศัยการเพาะเลี้ยงจุลินทรีย์ เชื้อรา หรือเอนไซม์ เช่น การเพาะเลี้ยงจุลินทรีย์ในงานเพาะเลี้ยง หลังจากนั้นนำมาย่อยสลายกำมะถันรูปแบบต่างๆ ที่อยู่ในถ่านหินที่ได้บดแยกขนาดไว้ วิธีนี้มีข้อดี คือ ค่าใช้จ่ายในการลงทุนต่ำ ประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันสูง และกำจัดกำมะถันได้ทุกชนิด แต่มีข้อเสีย คือ ต้องใช้เวลานาน และถ่านหินต้องมีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับวิธีทางเคมี

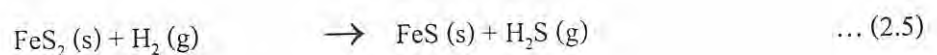
2.6.3 วิธีทางเคมี (Chemical method)

การกำจัดกำมะถันโดยอาศัยกระบวนการทางเคมี คือ ใช้สารเคมีเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันในถ่านหินภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ปฏิกิริยาที่ใช้ต้องเลือกทำปฏิกิริยากับกำมะถันเท่านั้น และความร้อนที่ใช้ในกระบวนการต้องไม่ทำลายโครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหิน สิ่งสำคัญที่พิจารณา คือ ตัวทำปฏิกิริยา (Reactant) จะแพร่ซึมเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันในถ่านหิน และแพร่ซึมออกมาหลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้ว ซึ่งอัตราเร็วของการแพร่ซึมเข้ามา ปฏิกิริยาส่วนใหญ่จึงเป็นแบบการควบคุมการแพร่ (Diffusion control) สามารถลดเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาได้โดยใช้ถ่านหินที่มีขนาดเล็ก และให้อัตราเร็วในการกวนสูง ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการกำจัดกำมะถันสามารถแบ่งได้ตามการกำจัดกำมะถัน คือ การกำจัดกำมะถันไพไรต์ การกำจัดกำมะถันซัลเฟต (กำมะถันซัลเฟตมีปริมาณน้อยมากจึงไม่ค่อยมีความสำคัญในเชิงการวิเคราะห์เมื่อเทียบกับกำมะถันชนิดอื่น) และการกำจัดกำมะถันอินทรีย์ ดังนี้

2.6.3.1 การกำจัดกำมะถันไพไรต์

กำมะถันไพไรต์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) และปฏิกิริยาดีสัลเฟอร์ไรเซชัน (Desulfurization) กับสารละลายต่าง

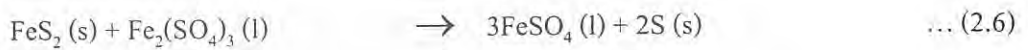
1. ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ทำปฏิกิริยากับกำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารประกอบซัลไฟด์ของเหล็ก (FeS_2) กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ดังสมการ



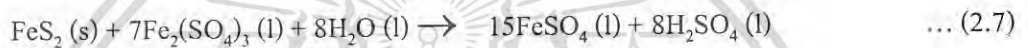
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นปฏิกิริยาที่ใช้สารเคมีที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ เช่น สารประกอบเฟอร์ริกซัลเฟต $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ $[\text{FeCl}_3]$ หรือก๊าซออกซิเจน (O_2) ทำปฏิกิริยากับกำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นธาตุกำมะถันอิสระหรือซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) กับเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+})

กรณีใช้เฟอร์ริกซัลเฟต ในการกำจัดกำมะถันไพไรต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



กรณีใช้เฟอร์ริกซัลเฟต และน้ำในการกำจัดกำมะถันไพไรต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



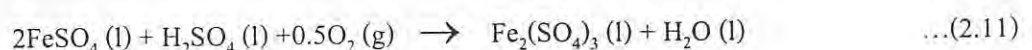
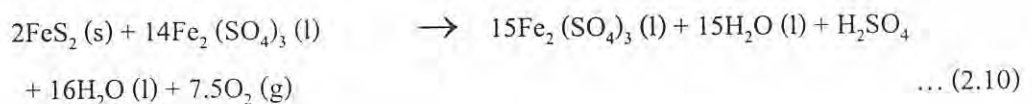
กรณีใช้ก๊าซออกซิเจน ในการกำจัดกำมะถันไพไรต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



กรณีใช้ก๊าซออกซิเจน และน้ำในการกำจัดกำมะถันไพไรต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ

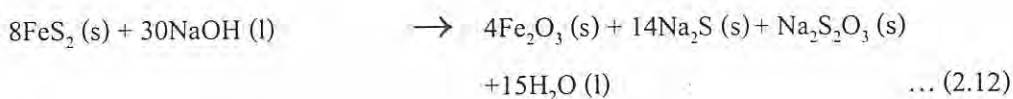


การเติมก๊าซออกซิเจน เข้าร่วมทำปฏิกิริยากับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต และน้ำในสมการ (2.10) จะทำให้สามารถนำสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตกลับมาใช้ใหม่ โดยก๊าซออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับสารละลายของเกลือเฟอร์รัส (Fe^{2+}) ที่เกิดขึ้นทำให้ได้สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตดังสมการ (2.11)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

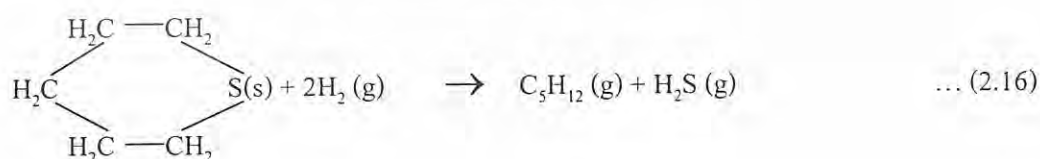
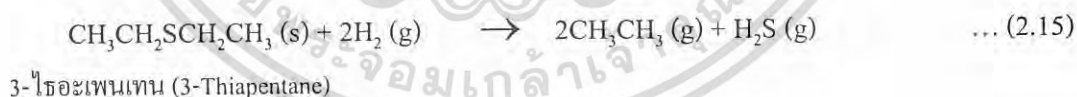
3. ปฏิกิริยาคีซัลเฟอร์ไรเซชันกับสารละลายต่าง เป็นการใส่สารละลายต่าง เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหิน แล้วแยกกำมะถันออกมาในรูปผลิตภัณฑ์เกลือซัลไฟด์ (Na_2S)



2.6.3.2 การกำจัดกำมะถันอินทรีย์ [4]

กำมะถันอินทรีย์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ปฏิกิริยาคีคอมโพสิชัน (Decomposition) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยาคีซัลเฟอร์ไรเซชันกับสารละลายต่าง

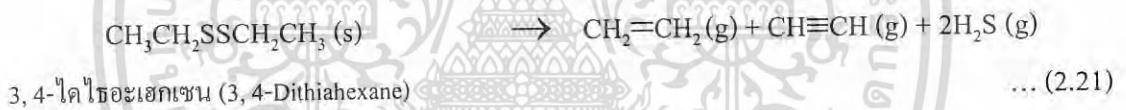
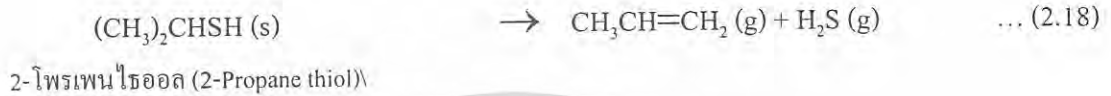
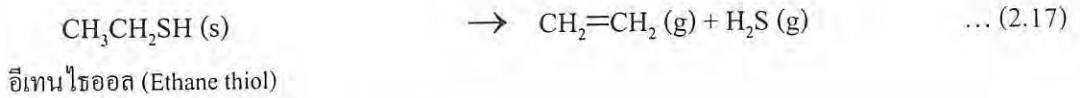
1. ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เป็นปฏิกิริยาที่ก๊าซไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับกำมะถันอินทรีย์รูปต่างๆ แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังตัวอย่าง



ไทอะไซโคลเฮกเซน (Thiacyclohexane)

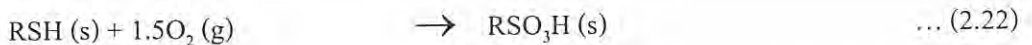
2. ปฏิกิริยาคีคอมโพสิชัน เป็นปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์โดยอาศัยความร้อนที่อุณหภูมิสูงประมาณ 300 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์ประเภทสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และเนื่องจากกำมะถันอินทรีย์เป็นสารประกอบพวกเฮเทอโรเอกสาร์นี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไซคลิก (Heterocyclic) ซึ่งมีพันธะที่เสถียรมาก ปฏิกิริยาคีโอมโพซิชั่นของสารประกอบพวกนี้จึงเกิดยากกว่าพวกพันธะ C-S ซึ่งสลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิไม่สูงนัก ดังตัวอย่าง



3. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นปฏิกิริยาที่ใช้สารออกซิไดส์ (Oxidize) เช่น ก๊าซออกซิเจน และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ทำปฏิกิริยากับกำมะถันอินทรีย์ในรูปต่างๆ แล้วให้ผลิตภัณฑ์ประเภทสารประกอบพวกกรดซัลโฟนิค (RSO_3H) ตัวอย่างเช่น

สารประกอบไธออล (Thiol) กับก๊าซออกซิเจน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



กรณีสารประกอบอัลคิลซัลไฟด์ (Alkyl sulfide) กับก๊าซออกซิเจน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ

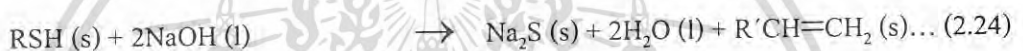


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันอินทรีย์ในรูปสารประกอบที่กล่าวมาแล้ว ยังมีกำมะถันอินทรีย์ในรูปของสารประกอบไดซัลไฟด์ (Disulfide) สารประกอบที่มีพันธะ C-S และสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นแบบวงแหวน เมื่อทำปฏิกิริยาจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดซัลโฟนิกเช่นกัน

4. ปฏิกิริยาคีซัลเฟอร์ไรเซชันกับสารละลายต่าง เป็นการใส่สารละลายต่าง เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำปฏิกิริยากับกำมะถันอินทรีย์ในถ่านหินแล้วแยกกำมะถันออกมาในรูปผลิตภัณฑ์เกลือซัลไฟด์ ดังตัวอย่าง

สารประกอบไธออล กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ

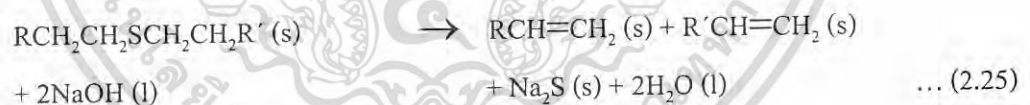


เมื่อ



คือ

สารประกอบอัลคิลซัลไฟด์ในถ่านหิน กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 แบบจำลองทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในด้านหินด้วย

สารละลายต่าง

สำหรับแบบจำลองทางวิศวกรรมจะต้องมีการแสดงออกอย่างชัดเจน และใกล้เคียงกับความ เป็นจริงมากที่สุดซึ่งสามารถควบคุม และปฏิบัติได้โดยมีความซับซ้อนทางคณิตศาสตร์ไม่มาก เกินไป แต่ก็มีส่วนน้อยที่เลือกแบบจำลองที่ใกล้เคียงความจริง แต่มีความซับซ้อน และยุ่งยากมาก ซึ่งไม่สามารถแก้ไขได้

2.7.1 การหาขั้นตอนการควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

การเกิดปฏิกิริยาดิซัลเฟอร์ไรเซชันของกำมะถันในสารละลาย เป็นระบบของปฏิกิริยา วิธีพันธ์ (Heterogeneous reaction) มีความยุ่งยากกว่าระบบของปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) โดยสมการอัตรา (Rate equation) ต้องพิจารณาทั้งการถ่ายเทมวลสาร และจลนศาสตร์เคมี

ปฏิกิริยาดิซัลเฟอร์ไรเซชันของกำมะถันในสารละลายต่าง จะมีความสอดคล้องกับ แบบจำลองแกนกลางหดตัวที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา (Shrinking Unreacted – Core Model หรืออาจเรียก สั้นๆ ว่า Shrinking – Core Model (SCM))

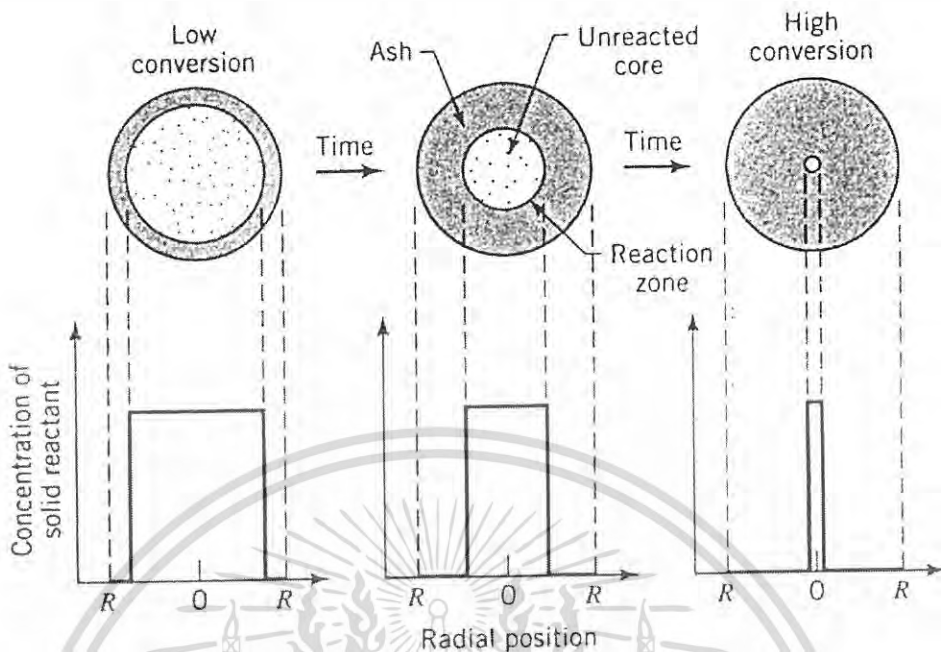
Shrinking - Core Model (SCM) [27]

สำหรับปฏิกิริยาของอนุภาคของแข็งกับของไหลซึ่งไม่ใช่ระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-catalytic system) แสดงดังสมการ



ในที่นี้พบว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในตอนแรกที่ผิวชั้นนอกของอนุภาค แล้วบริเวณที่ เกิดปฏิกิริยาก็จะเคลื่อนที่เข้าไปในของแข็ง และทั้งส่วนที่เปลี่ยนแปลงแล้ว และของแข็งที่เหลือไว้ ข้างหลังซึ่งนั่นก็คือ ผลิตภัณฑ์ (Ash layer) ดังนั้นสารส่วนที่เป็นแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา (Unreacted core) จะมีการลดขนาดลงในช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 ลักษณะการแพร่ผ่านอนุภาคด้านหินของไอออนในสารละลายต่างตามแบบจำลอง

Shrinking – Core Model

ในการตรวจสอบภาคตัดขวางของอนุภาคของแข็งที่ถูกทำปฏิกิริยาแล้วบางส่วน พบว่าของแข็งส่วนที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยาถูกล้อมรอบด้วยชั้นเปลือกแกนกลางเสมอ โดยจากการสังเกตการเผาไหม้ของถ่านไม้ และถ่านหินอัดก้อน มักจะมีรูปแบบ Shrinking – Core Model

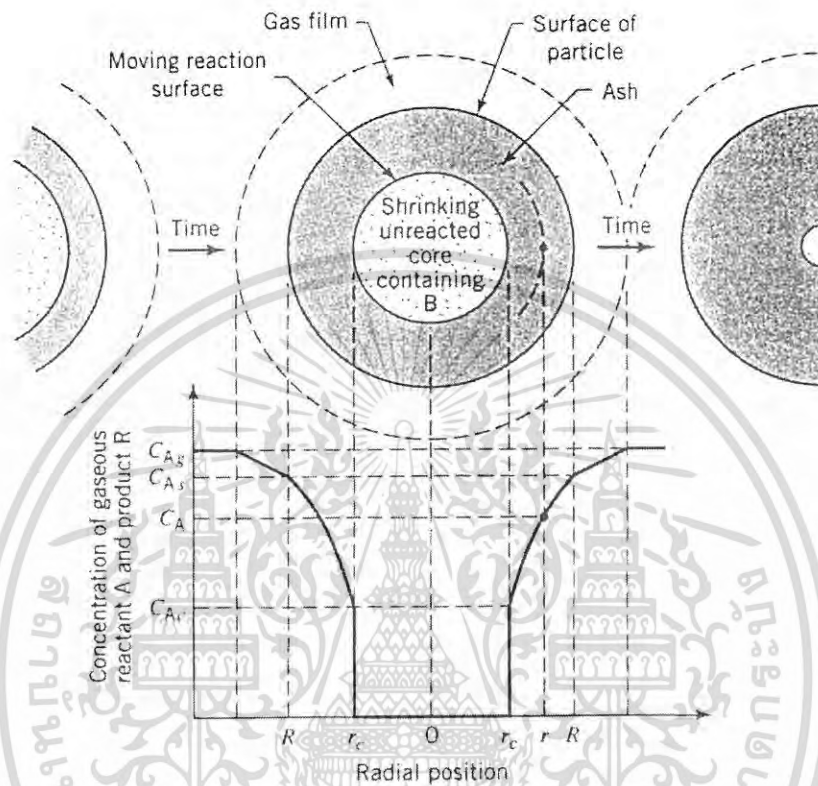
เนื่องจาก Shrinking – Core Model นั้นดูเหมือนว่าสามารถทำนายสถานการณ์จริงได้อย่างสมเหตุสมผล ดังนั้นจึงมีการพัฒนาสมการทางจลนศาสตร์ (Kinetic equation) สำหรับแบบจำลองนี้ โดยจะพิจารณาปฏิกิริยาระหว่างของแข็ง และของเหลว

แบบจำลองนี้ถูกสร้างขึ้นโดย Yagi และ Kunii (1955, 1961) ซึ่งสามารถแบ่งการเกิดปฏิกิริยาออกเป็น 3 ขั้นตอนดังรูปที่ 2.6 คือ

- ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบอนุภาคไปยังพื้นผิวของแข็ง
- ขั้นตอนที่ 2 การแทรกซึม และการแพร่ของสาร A เกิดขึ้นผ่านชั้นของเถ้าไปยังผิวของแกนกลาง ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา ซึ่งประกอบด้วยสาร B
- ขั้นตอนที่ 3 ปฏิกิริยาของสาร A กับของแข็ง B ที่พื้นผิว (Surface reaction)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยสามารถหาสมการการเปลี่ยนแปลง (Conversion equation) ของอนุภาคทรงกลมโดยสมมติให้ขั้นตอนที่ 1 2 และ 3 เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา (Rate controlling step)



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาตามแบบจำลองของ Shrinking – Core Model

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นขั้นตอนควบคุม (Diffusion through gas film control)

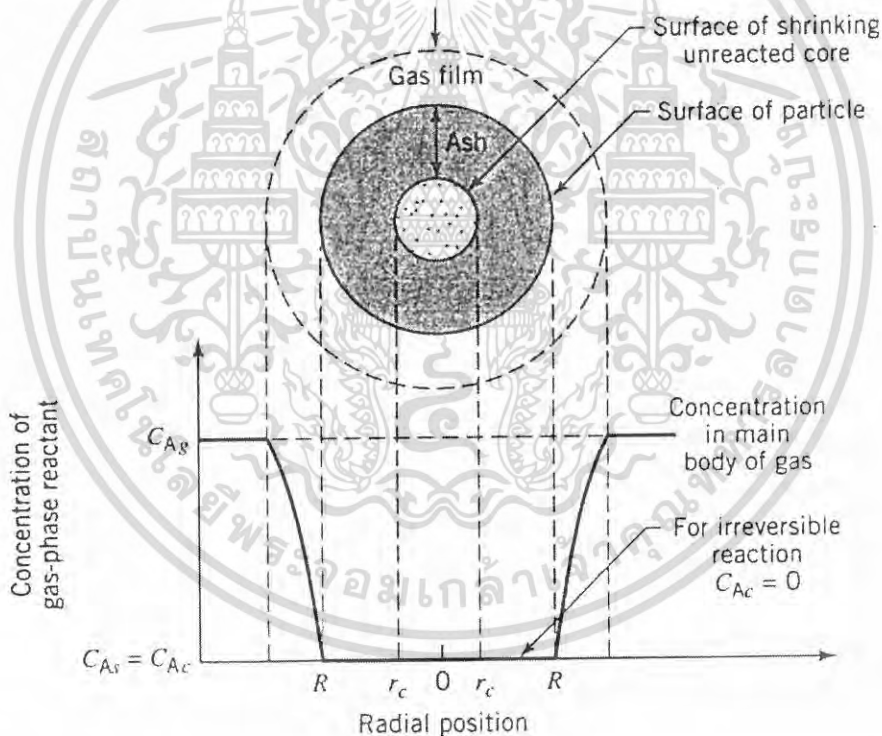
เมื่อใดก็ตาม ที่ความต้านทานของฟิล์มที่ล้อมรอบอนุภาคมีอิทธิพลมากกว่า รูปแบบความเข้มข้นของสาร A จะเป็นดังรูป 2.7 จากรูปนี้ จะเห็นว่าไม่มีสารตั้งต้น A อยู่ที่ผิวของอนุภาคเลย ($C_{AS} = 0$) ดังนั้นแรงขับเคลื่อน (Driving force) $C_{AL} - C_{AS}$ จะกลายเป็น C_{AL} และคงที่ตลอดเวลา สมการทางจลนศาสตร์โดยเปรียบเทียบกับพื้นผิว โดยพิจารณาว่าพื้นผิวของอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลง (S_{cx}) สังเกตว่าจากปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) ของสมการ $dN_B = b dN_A$ สามารถเขียนได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

... (2.26)

- เมื่อ
- N = จำนวนโมล
 - R = รัศมีของอนุภาค (m)
 - b = สัมประสิทธิ์ทางปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry)
 - C_{AL} = ความเข้มข้นของสารละลายต่าง (mol/l)
 - C_{AS} = ความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ผิวของอนุภาค (mol/l)
 - k_L = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลผ่านชั้นฟิล์ม ($m^3 \text{ liquid} / m^2 \text{ surface sulfur}$)



รูปที่ 2.7 แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่าง เมื่อการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

ถ้า ρ_B เป็นความหนาแน่นเชิงโมล (Molar density) ของ B ในของแข็ง และ V เป็นปริมาตรของอนุภาค ปริมาณของ B ในอนุภาคคือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{mole B}}{\text{m}^3 \text{solid}} \right) (\text{m}^3 \text{solid}) \quad \dots (2.27)$$

การลดลงของปริมาตร หรือรัศมีของแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นพร้อมๆ กับการหายไปของ Mole dN_B ของสารตั้งต้นของแข็ง ซึ่งจะได้สมการ คือ

$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = 4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad \dots (2.28)$$

เมื่อ r_c = รัศมีของแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา (m)

แทนที่สมการ (2.28) ใน (2.26) จะได้อัตราของการเกิดปฏิกิริยาในเทอมของรัศมีของแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาที่ลดลงดังสมการ

$$\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = -bk_L C_{AL} \quad \dots (2.29)$$

เมื่อจัดรูปสมการใหม่ และทำการอินทิเกรต จะได้ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยากับเวลา ดังนี้

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_r^{r_c} r_c^2 dr_c = -bk_L C_{AL} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_L C_{AL}} \left[1 - \left(\frac{r_c^3}{R^3} \right) \right] \quad \dots (2.30)$$

กำหนดให้ t^* เป็นเวลาสำหรับการเกิดการเปลี่ยนแปลงที่สมบูรณ์ของอนุภาค โดยให้ $r_c = 0$ ในสมการที่ (2.30) จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$t^* = \frac{\rho_B R}{3bk_{AL} C_{AL}} \quad \dots (2.31)$$

รัศมีของแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาในเทอมสัดส่วนของเวลา ที่เทียบกับการเปลี่ยนแปลงอย่างสมบูรณ์ได้จากการรวมสมการที่ (2.30) และ (2.31) คือ

$$\frac{t}{t^*} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad \dots (2.32)$$

สามารถเขียนได้ในรูปของสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลง (Fractional conversion: x_B) ได้จาก

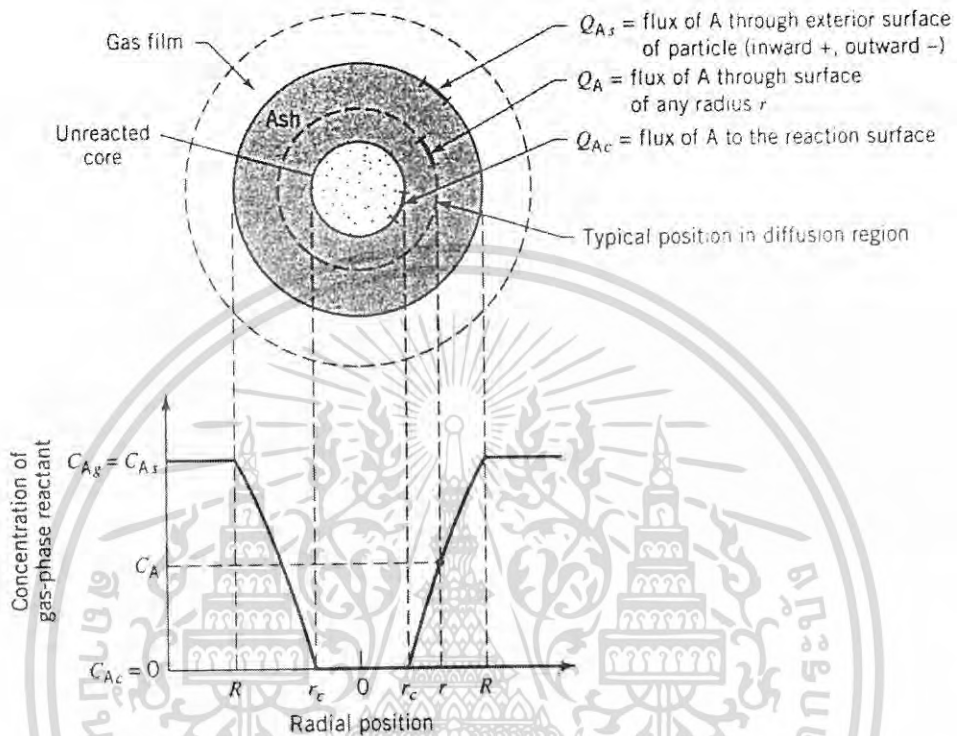
$$\frac{1 - x_B}{1} = \frac{\text{ปริมาตรแกนกลางที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยา}}{\text{ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad \dots (2.33)$$

ดังนั้นจะได้

$$\frac{t}{t^*} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = x_B \quad \dots (2.34)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางเป็นขั้นตอนควบคุม (Diffusion through ash layer control)



รูปที่ 2.8 แสดง โปรไฟล์ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่างเมื่อการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

เนื่องจากอัตราการลดขนาดหรือรัศมีของแกนกลางช้ากว่าอัตราความเร็วของการแพร่กระจายของก๊าซเข้าสู่แกนกลางประมาณ 1000 เท่า เมื่อทำการประมาณจะเท่ากับอัตราส่วนของความหนาแน่นระหว่างของแข็ง กับก๊าซ ด้วยเหตุนี้ขนาดของแกนกลางที่เวลาใด ๆ จะคงที่ ดังรูปที่ 2.8 จากสมมติฐานนี้ช่วยให้การแก้สมการง่ายขึ้น ดังนั้นอัตราของปฏิกิริยาของ A ที่เวลาใดเวลาหนึ่งคือ อัตราการแพร่ผ่านของ A เข้าสู่ผิวบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{A_s} = 4\pi r_c^2 Q_{A_c} = \text{ค่าคงที่} \quad \dots (2.35)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ Q_A คือ อัตราการถ่ายเทมวลต่อหน่วยพื้นที่ (flux) ของ A ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$)

ถ้าอัตราการถ่ายเทมวลต่อหน่วยพื้นที่ของ A ในชั้นเปลือกแกนกลางเป็นไปตามรูปแบบสมการของกฎของฟริกซ์ (Frick's law equation) สำหรับการแพร่กระจายของจำนวนโมลที่เท่ากันและสวนทางกัน (Equimolar counter diffusion) นั่นคือ

$$Q_A = De \frac{dC_A}{dr} \quad \dots (2.36)$$

เมื่อ De คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร A ในชั้นเปลือกแกนกลาง

แทนค่าสมการ (2.33) ใน (2.35) จะได้สมการในเทอมของรัศมี

$$\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 De \frac{dc_A}{dt} = \text{ค่าคงที่} \quad \dots (2.37)$$

เมื่อทำการอินทิเกรตระหว่างชั้นเปลือกแกนกลางจาก $r = R$ ไปถึง $r = r_c$

$$\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi De \int_{C_{AL}=C_{AS}}^{C_{AC}=0} dC_A$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi De C_{AL} \quad \dots (2.38)$$

ในส่วนที่สองของการวิเคราะห์ สำหรับการแพร่กระจายของก๊าซผ่านชั้นเปลือกแกนกลางขนาดของแกนกลางจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ดังนั้นชั้นเปลือกแกนกลางจะหนาขึ้นมีผลต่อการแพร่ของ A ทำให้ช้าลง ดังนั้นเมื่อเปลี่ยนค่า N_A ในเทอมของ r_c โดยใช้ความสัมพันธ์ในสมการ (2.28)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = bDeC_{AL} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{AL}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad \dots (2.39)$$

เมื่อ $r_c = 0$ จะทำให้

$$t^* = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{AL}} \quad \dots (2.40)$$

ดังนั้น

$$\frac{t}{t^*} = \frac{1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3}{1} \quad \dots (2.41)$$

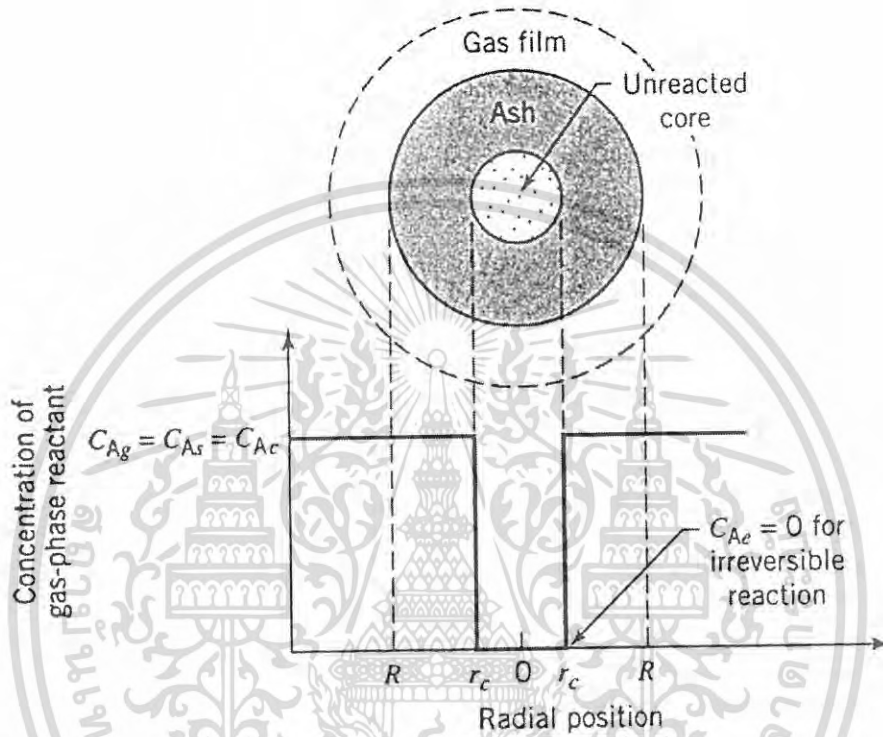
หรือในเทอมของความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลง

$$\frac{t}{t^*} = \frac{1 - 3(1-x_B)^2 + 2(1-x_B)^3}{1} \quad \dots (2.42)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนที่ 3 การควบคุมด้วยปฏิกิริยาเคมี (Chemical reaction control)

จากรูปที่ 2.9 แสดงความแตกต่างของความเข้มข้นภายในอนุภาคระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนควบคุม



รูปที่ 2.9 แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่าง เมื่อการเกิดปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

การดำเนินไปของปฏิกิริยาจะไม่ถูกผลกระทบจากชั้นของผลิตภัณฑ์ ดังนั้นอัตราของปฏิกิริยาจะแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิวของแกนกลางที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา ดังนั้นอัตราของปฏิกิริยาตามรูปที่ 2.9 คือ

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = \frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk''C_{AL} \quad \dots (2.43)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ k'' คือค่าคงที่อัตราสำหรับปฏิกิริยาพื้นผิว

แทนค่า N_B ในเทอมรัศมีของแกนกลางที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาจะได้

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk''C_{AL} \quad \dots (2.44)$$

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk''C_{AL} \int_0^t dt$$

เมื่อ $r_c = 0$ จะได้

$$t^* = \frac{\rho_B R}{bk''C_{AL}} \quad \dots (2.45)$$

ดังนั้น

$$\frac{t}{t^*} = \frac{r_c}{R} = 1 - \left(1 - x_B\right)^{\frac{2}{3}} \quad \dots (2.46)$$

2.7.2 การหาอัตราของปฏิกิริยา อันดับปฏิกิริยา และพลังงานกระตุ้น

การเกิดปฏิกิริยาคีซัลเฟอร์ไรเซชันของกำมะถันในสารละลาย เป็นระบบของปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มีความยุ่งยากกว่าปฏิกิริยาเอกพันธ์ โดยสมการอัตรามีมากกว่าหนึ่งสถานะ ดังนั้นสมการอัตราต้องพิจารณาทั้งการถ่ายเทมวลสาร และจลนศาสตร์เคมีไปพร้อมกัน

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา คือ โมเลกุลของสาร B เข้าทำปฏิกิริยากับของแข็ง A ดังสมการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$-r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad \dots (2.47)$$

- เมื่อ C_A = ความเข้มข้นของไฟโรต์ในถ่านหิน
 C_B = ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่าง
 α = อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับไฟโรต์
 β = อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับไอออนในสารละลายต่าง

ในตอนเริ่มต้น $C_{B_0} \gg C_{A_0}$ และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป C_B แทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับ C_{B_0} จึงสมมติให้ $C_B^\beta \sim C_{B_0}^\beta$ มีค่าคงที่

ดังนั้น $-r_A = k'C_A^\alpha$... (2.48)

เมื่อ $k' = kC_{B_0}^\beta$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 เทียบกับไฟโรต์ $\alpha = 1$

ดังนั้น $-r_A = \left(\frac{dC_A}{dt} \right) = k'C_A$... (2.49)

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t k' dt$$

$$\ln C_A = \ln C_{A_0} - k't \quad \dots (2.50)$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\ln C_A$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ k'

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 เทียบกับไฟโรต์ $\alpha = 2$

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right) = k'C_A^2 \quad \dots (2.51)$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t k' dt$$

จะได้
$$\frac{1}{C_A} = k't + \frac{1}{C_{A0}} \quad \dots (2.52)$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $1/C_A$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ k'

การทดสอบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรือสองนั้น ทำได้โดยการเขียนกราฟระหว่าง $\ln C_A$ กับเวลา สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และ $1/C_A$ กับเวลา สำหรับปฏิกิริยาอันดับสอง จากนั้นตรวจสอบดูว่าอันดับใดถูกต้องกว่ากัน โดยดูได้จากการเป็นเส้นตรงของกราฟ และพิจารณา ค่ากำลังสองของสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (The coefficient of determination; R^2) ซึ่งอันดับที่ถูกต้องจะมีค่ากำลังสองของสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ สูงกว่าหรือเข้าใกล้ 1 มากกว่า

เมื่อนำค่า k ที่อุณหภูมิต่างๆ ในการทดลองมาเขียนกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ตามสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) คือ

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad \dots (2.53)$$

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT \quad \dots (2.54)$$

จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $-E/R$ ซึ่งจะนำมาหาค่าพลังงานกระตุ้นได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 งานวิจัยทั้งภายในประเทศ และต่างประเทศที่เกี่ยวข้อง

Prasassarakich P. และ Punsuvon V. [9] ศึกษาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารละลายเฟอริกซัลเฟตเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยา และหาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ คือ ปริมาณถ่านหิน ความเข้มข้นของสารละลาย อัตราการกวน อุณหภูมิ เวลา และความดันของออกซิเจนที่ใช้ในปฏิกิริยา และศึกษาการรีเจนเนอเรชัน (Regeneration) สารละลายเฟอริกซัลเฟตโดยใช้ก๊าซออกซิเจน พบว่าการลดปริมาณกำมะถันจะเพิ่มขึ้น เมื่อลดปริมาณถ่านหิน เพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิ และเวลา แต่อัตราการกวนมีผลน้อยมากต่อการลดปริมาณกำมะถัน และการใช้ก๊าซออกซิเจนร่วมกับสารละลายเฟอริกซัลเฟต ในปฏิกิริยาออกซิเจนสามารถลดปริมาณกำมะถันได้มากกว่าการใช้สารละลายเฟอริกซัลเฟตเพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ก๊าซออกซิเจนยังมีอิทธิพลต่อการรีเจนเนอเรชันของสารละลายเฟอริกซัลเฟต โดยทำให้สามารถนำสารละลายกลับมาใช้ใหม่ได้ตลอดเวลา พบว่า สภาวะที่เหมาะสม คือ ปริมาณถ่านหิน 50 กรัมต่อปริมาณสารละลาย 500 มิลลิลิตร ขนาดถ่านหิน 100-250 ไมครอน ความเข้มข้นของสารละลาย 1 โมลาร์ ที่อัตราการกวน 1000-1400 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และความดันของก๊าซออกซิเจน 1.5 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร สามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ 29 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันรวมทั้งหมด ลดปริมาณกำมะถันไพไรต์ได้ 60 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันไพไรต์ทั้งหมด และลดปริมาณเถ้าได้ 37 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณเถ้าทั้งหมด

ปวีณา เจนบุรณะยนต์ และอัญชลี เกียรติพัฒนา [10] ศึกษาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟต โดยใช้สารละลายเฟอริกซัลเฟตความเข้มข้น 1 โมลาร์ ขนาดถ่านหิน 75-100 ไมครอน ปริมาณถ่านหิน 50 กรัมต่อสารละลาย 500 มิลลิลิตร อัตราการกวน 200-300 รอบต่อนาที ทำการศึกษาอิทธิพลของเวลา และอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติของถ่านหินที่ผ่านการกำจัดกำมะถัน พบว่าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง กำมะถันไพไรต์และกำมะถันรวมถูกกำจัดได้มากที่สุด และจากข้อมูลทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา พบว่าขั้นตอนการแพร่ของเฟอริก-ไอออนผ่านรูพรุนของถ่านหินเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับไพไรต์เป็นอันดับสอง

Araya P.E. และคณะ [12] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของถ่านหินด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ตัวแปรที่ศึกษา คือ ขนาดของถ่านหิน ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิ และเวลา พบว่าการลดปริมาณเถ้า ปริมาณกำมะถันรวมจะเพิ่มขึ้น เมื่อลดขนาดถ่านหิน ทำการเพิ่มอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา พบว่า สภาวะที่เหมาะสม คือ ขนาดถ่านหิน 125-177 ไมครอน ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.25 โมลาร์ อุณหภูมิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

80 องศาเซลเซียส เวลา 16 ชั่วโมง สามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ 30 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันรวมทั้งหมด และลดปริมาณเถ้าได้ 29 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณเถ้าทั้งหมด

Prasassarakich P. และ Sirijeerachai G. [14] ศึกษาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) สภาพที่เหมาะสม คือ ปริมาณถ่านหิน 100 กรัมต่อปริมาตรสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 500 มิลลิลิตร ขนาดถ่านหิน 150-250 ไมครอน ความเข้มข้นของสารละลาย 0.2 โมลาร์ อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง พบว่าสามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ 46 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันรวมทั้งหมด สามารถลดกำมะถันไพไรต์ได้ 71 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันไพไรต์ทั้งหมด และสามารถลดกำมะถันซัลเฟตได้ 92 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันซัลเฟตทั้งหมด

Mukherjee S. และ Borthakur P.C. [15] ศึกษาการกำจัดกำมะถันและปริมาณแร่ธาตุต่างๆ ในถ่านหินซับบิทูมินัสที่มีปริมาณกำมะถันสูงประมาณ 4.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่อุณหภูมิ 95 และ 150 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง พบว่าผลของการใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียวที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส สามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ 16-30 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันรวมทั้งหมด และสามารถลดปริมาณแร่ธาตุต่างๆ ได้ 2-19 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณแร่ธาตุทั้งหมด และที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส สามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ 26-43 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันรวมทั้งหมด และลดปริมาณแร่ธาตุต่างๆ ได้ 1-11 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณแร่ธาตุทั้งหมด ส่วนผลของการใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แล้วกรองด้วยสารละลายกรดอ่อน 10 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส ลดปริมาณกำมะถันรวมได้ 22-35 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันรวมทั้งหมด และลดปริมาณแร่ธาตุต่างๆ ได้ 28-45 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณแร่ธาตุทั้งหมด ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ลดปริมาณกำมะถันรวมได้ 34-53 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันรวมทั้งหมด และลดปริมาณแร่ธาตุต่างๆ ได้ 39-68 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณแร่ธาตุทั้งหมด

Kara H. และ Ceylan R. [16] ศึกษาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินลิกไนต์จาก 4 แหล่ง โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน และค้างหลอมเหลว (Molten caustic) ซึ่งการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อถ่านหินในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก พบว่าชนิดของถ่านหินในแต่ละแห่งมีผลต่อการกำจัดกำมะถัน โดยสภาพที่เหมาะสมของการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ คือ ปริมาณถ่านหิน 8 กรัมต่อปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร ความเข้มข้นของสารละลาย 5 โมลาร์ ขนาดถ่านหิน 74-149 ไมครอน อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง สามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ 63 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันรวมทั้งหมด และลดปริมาณเถ้าได้ 65 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณเถ้าทั้งหมด ส่วนการใช้ค้างหลอมเหลวซึ่งมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราส่วนของการใช้ด่างหลอมเหลวต่อถ่านหินเท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก สภาวะที่เหมาะสม คือ ขนาดถ่านหิน 74-149 ไมครอน อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที สามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ 84 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันรวมทั้งหมด และลดปริมาณเถ้าได้ 91 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณเถ้าทั้งหมด

สุรชัย วรธรรมทองดี [19] ศึกษาการกำจัดกำมะถันจากถ่านหินลิกไนต์ โดยใช้สารละลายต่างชนิดต่างๆ คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) สารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) และสารละลายผสมในอัตราส่วน 1:1:1 โดยปริมาตร ในปริมาณถ่านหินต่อสารละลายต่างที่ใช้ ความเข้มข้นของสารละลายต่าง ขนาดของถ่านหิน อัตราการกวน อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ กัน ซึ่งพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดกำมะถันจากถ่านหิน คือ สารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณถ่านหิน 30 กรัมต่อสารละลาย 400 มิลลิลิตร ความเข้มข้นของสารละลาย 0.2 โมลาร์ ขนาดของถ่านหินเล็กกว่า 250 ไมโครเมตร อัตราการกวน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และเวลา 2 ชั่วโมง สามารถลดปริมาณเถ้าได้ 19 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณเถ้าทั้งหมด และปริมาณกำมะถันรวมได้ 51 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณกำมะถันรวมทั้งหมด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

1. ถ่านหินลิกไนต์ จ.ลำปาง
2. โซเดียมไฮดรอกไซด์ [Sodium hydroxide (NaOH)] บริษัท CARLO ERBA เกรควิเคราะห์
3. ลิเทียมไฮดรอกไซด์ [Lithium hydroxide (LiOH)] บริษัท FISHER SCIENTIFIC เกรควิเคราะห์
4. โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต [Potassium hydrogenphthalate ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)] บริษัท FLUKA เกรควิเคราะห์
5. สารละลายฟีนอล์ฟทาเลิน (Phenolphthalien) บริษัท CARLO ERBA
6. กรดเบนโซอิกบริสุทธิ์ [Benzoic acid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$)] บริษัท FISHER SCIENTIFIC
7. เมทิลออเรนจ์ (Methyl orange) บริษัท CARLO ERBA
8. โซเดียมคาร์บอเนต [Sodium carbonate (Na_2CO_3)] บริษัท UNIVAR เกรควิเคราะห์
9. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ [Ammonium hydroxide (NH_4OH)] บริษัท CARLO ERBA เกรควิเคราะห์
10. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก [Hydrochloric acid (HCl)] บริษัท FISHER SCIENTIFIC เกรควิเคราะห์
11. แบเรียมคลอไรด์ [Barium chloride (BaCl_2)] บริษัท UNIVAR เกรควิเคราะห์
12. ซิลเวอร์ไนเตรต [Silver nitrate (AgNO_3)] บริษัท CARLO ERBA เกรควิเคราะห์
13. สารละลายเอทิลแอลกอฮอล์ [Ethyl alcohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)] 95% โดยปริมาตร บริษัท LAB SCAN
14. น้ำโบรมีนอิ่มตัว (Saturated bromine) บริษัท FISHER SCIENTIFIC เกรควิเคราะห์
15. สารละลายกรดไนตริก [Nitric acid (HNO_3)] บริษัท CARLO ERBA เกรควิเคราะห์
16. แลนทานัมคลอไรด์ [Lanthanum chloride 7-hydrate ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)] บริษัท FISHER SCIENTIFIC เกรควิเคราะห์
17. สารละลายมาตรฐานเหล็กไนเตรตในกรดไนตริก 0.5 โมลาร์ [Ferric nitrate in 0.5 molar Nitric acid ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in 0.5 M HNO_3)] ความเข้มข้น 1000 ส่วนในล้านส่วน บริษัท MERCK เกรควิเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. บริภัณฑ์เครื่องแก้ว
2. ขวด 3 คอ ขนาด 1 ลิตร
3. เคชีกเคเตอร์
4. ครุชิวีลแบบ Porcelain
5. ครุชิวีลแบบโลหะ
6. ชุดปั่นกวนเชิงกล
7. ชุดควบแน่น
8. ชุดเครื่องกรองแบบลดความดัน
9. Heating Mantle
10. Hot plate
11. เทอร์โมมิเตอร์ 100 องศาเซลเซียส
12. ตู้อบ
13. ตะเกียงเบนเสนพร้อมขาตั้ง
14. เตาเผา
15. เครื่องชั่งน้ำหนักแบบทศนิยม 4 ตำแหน่ง
16. เครื่องบด
17. เครื่องวิเคราะห์การกระจายตัวขนาดอนุภาค (Mastersizer X) บริษัท MALVERN
18. อุปกรณ์สำหรับอัดเม็ด
19. Atomic absorption spectrophotometer บริษัท SOLAR รุ่น Thermo Elemental
20. Automatic Bomb Calorimeter บริษัท ไทยโพลีเมติก จำกัด รุ่น A007301
21. ถังบรรจุก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์ และสายท่อสำหรับบรรจุก๊าซออกซิเจน
22. ตะแกรงร่อน เบอร์ 60
23. กระดาษกรองเบอร์ 1 และเบอร์ 42
24. กระดาษทดสอบความเป็นกรด-เบส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังต่อไปนี้

3.3.1 ศึกษาผลของชนิด และความเข้มข้นของสารละลายต่างในการทำปฏิกิริยา

โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในอัตราส่วนผสมสารละลายต่างๆ กัน ดังแสดงรายละเอียดในตาราง 3.1 จากนั้นเลือกชนิด และสารละลายต่างที่ให้ร้อยละของกำมะถันที่ถูกกำจัดออกไปมากที่สุด มาทำการศึกษาจลนศาสตร์ในตอนที่ 3.3.2 ต่อไป

ตารางที่ 3.1 ผลของชนิด และความเข้มข้นสารละลายต่างในการทำปฏิกิริยา

สารละลาย	ความเข้มข้น สารละลาย (M)	ขนาด ถ่านหิน (μm)	ปริมาณ ถ่านหินต่อ ปริมาตรสารละลาย	อัตรา การกวน	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (ชั่วโมง)
NaOH	0.1	183-224	30 g ต่อ 300 ml.	500 rpm	100	1
	0.2					
	0.5					
	1.0					
LiOH	0.1	183-224	30 g ต่อ 300 ml.	500 rpm	100	1
	0.2					
	0.5					
	1.0					

3.3.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันจากถ่านหิน

ศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยนำสารละลายที่ได้จากหัวข้อ 3.3.1 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 2 4 6 และ 8 ชั่วโมง ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ผลของเวลา และอุณหภูมิที่มีต่อการกำจัดกำมะถันในถ่านหิน

สารละลาย	ความเข้มข้นสารละลาย	ขนาดถ่านหิน (μm)	ปริมาณถ่านหินต่อปริมาตรสารละลาย	อัตราความเร็วการกวน	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (ชั่วโมง)
						1
						2
จากหัวข้อ 3.3.1	จากหัวข้อ 3.3.1	183-224	30 g ต่อ 300 ml.	500 rpm	100	4
						6
						8

3.4 การทดลอง

3.4.1 การเตรียมตัวอย่างถ่านหิน

นำถ่านหินลิกไนต์ไปบดให้ละเอียดด้วยเครื่องบด จากนั้นนำไปผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 60 เมช (ขนาด 250 ไมครอน) นำถ่านหินที่มีเล็กกว่า 250 ไมครอน ไปทำการวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคด้วยเครื่องวิเคราะห์การกระจายตัวขนาดอนุภาค ซึ่งพบว่าขนาดอนุภาคส่วนใหญ่ 183-224 ไมครอน จากนั้นนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยากำจัดกำมะถันต่อไป

3.4.2 การเตรียมสารละลายต่าง [28]

3.4.2.1 การเตรียมสารละลายต่าง

1. ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือลิเทียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นของแข็งประมาณ 5 กรัม (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) จากนั้นนำไปละลายด้วยน้ำกลั่นที่ต้มจนเดือด และตั้งทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้องจำนวน 250 มิลลิลิตรในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร

2. เทสารละลายที่เตรียมได้ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดวัดปริมาตร แล้วเก็บสารละลายที่เตรียมได้ในขวดพอลิเอทิลีน (Polyethylene: PE)

3. นำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือลิเทียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้ มาทำการเทียบมาตรฐานหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย ด้วยสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สูตรคำนวณ

$$\frac{g}{M} = \frac{C \times V}{1000} \quad \dots (3.1)$$

- เมื่อ g = น้ำหนักของโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือลิเทียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นของแข็ง (กรัม)
 M = น้ำหนักโมเลกุลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือลิเทียมไฮดรอกไซด์ (กรัมต่อโมล)
 C = ความเข้มข้นของสารละลายต่าง (โมลาร์)
 V = ปริมาตรของสารละลายต่าง (มิลลิเมตร)

3.4.2.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตที่มีเข้มข้น 0.20 โมลาร์

- นำโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตชนิดเกรดวิเคราะห์ ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำมาทำให้เย็นในเคซิเคเตอร์
- นำมาชั่งให้ได้น้ำหนักที่แน่นอน และมีน้ำหนักอยู่ระหว่าง 10.2 – 10.3 กรัม (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) นำมาละลายน้ำจำนวน 100 มิลลิเมตรในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิเมตร
- เทสารละลายที่เตรียมได้ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิเมตร จากนั้นทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดวัดปริมาตร
- คำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตที่เตรียมได้จากสมการ 3.2

สูตรคำนวณ

$$\frac{g}{M} = \frac{C \times V}{1000} \quad \dots (3.2)$$

- เมื่อ g = น้ำหนักของโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตที่เป็นของแข็ง (กรัม)
 M = น้ำหนักโมเลกุลของโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต = 204.23 กรัมต่อโมล
 C = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (โมลาร์)
 V = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (มิลลิเมตร)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2.3 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายต่าง โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ (Standardization of basic solution)

1. บรรจूसารละลายต่างที่เตรียมได้ลงในบิวเรตจันเต็ม จากนั้นปรับปริมาตรของสารละลายให้อยู่ที่ขีดเลขศูนย์ แล้วทำการบั่นที่ระดับของสารละลายบนสเกลก่อนการไทเทรต

2. ปิเปิดขนาดสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโครเจนพทาเลต 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนลงไป 2 – 3 หยด และเขย่าให้เป็นเนื้อเดียวกัน

3. ทำการไทเทรตด้วยสารละลายต่าง พร้อมทั้งเขย่าขวดรูปชมพู่เรื่อยๆ ตลอดการไทเทรต จนปรากฏสีชมพูอ่อนเกิดขึ้นนานอย่างน้อย 20 วินาที จากนั้นบั่นที่ระดับของสารละลายบนสเกลของบิวเรตอีกครั้ง และหาปริมาตรของสารละลายต่างที่ใช้

4. ทำการไทเทรตซ้ำอีกครั้ง โดยปริมาตรของสารละลายต่างที่ใช้จะต้องแตกต่างกันไม่เกิน 0.1 มิลลิลิตร แต่ถ้าเกินต้องทำการไทเทรตซ้ำอีกครั้ง จากนั้นนำปริมาตรของสารละลายต่างที่ใช้ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน 2 ค่ามาหาค่าเฉลี่ย แล้วนำไปคำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายต่าง

สูตรคำนวณ

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad \dots (3.3)$$

เมื่อ C_1 = ความเข้มข้นของสารละลายต่าง (โมลาร์)

C_2 = ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโครเจนพทาเลต (โมลาร์)

V_1 = ปริมาตรสารละลายต่างที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)

V_2 = ปริมาตรสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโครเจนพทาเลต (มิลลิลิตร)

3.4.3 การทำปฏิกิริยากำจัดกำมะถัน

1. ชั่งน้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน และเติมสารละลายต่างใส่ในขวด 3 คอ แล้วต่อเข้ากับเครื่องควบแน่น เทอร์โมมิเตอร์ และชุดปั๊มกวน

2. จากนั้นนำวางใน Heating mantle แล้วปรับอุณหภูมิตามที่ต้องการ

3. เมื่อถึงอุณหภูมิที่ต้องการ เปิดเครื่องปั๊มกวน และปรับอัตราการกวน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ตั้งทิ้งไว้ตามระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจากนั้นนำออกจาก Heating mantle และกรอง ถ่านหินออกจากสารละลายต่าง ล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดสารละลายต่าง
5. นำถ่านหินไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. นำถ่านหินไปวิเคราะห์สมบัติของถ่านหินหลังจากกำจัดกำมะถัน

3.4.4 การวิเคราะห์สมบัติของถ่านหิน

วิเคราะห์สมบัติของถ่านหินก่อน และหลังทำปฏิกิริยา คือ ค่าร้อยละของเถ้า (ASTM D-3174) [29] ค่าความร้อนของถ่านหิน (ASTM D-2015) [30] ค่าร้อยละของกำมะถันรวม (ASTM D-3177) [31] ค่าร้อยละของกำมะถันซัลเฟต (ASTM D-2492) [32] ค่าร้อยละของกำมะถันไพไรต์ (ASTM D-2492) [32] และคำนวณค่าร้อยละของกำมะถันอินทรีย์ โดยมีรายละเอียดของการวิเคราะห์ดังนี้

3.4.4.1 ค่าร้อยละของเถ้า [28]

วิธีการวิเคราะห์

1. เผาครุชชีเบลแบบ Porcelain พร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดซิกเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝา
2. ชั่งตัวอย่างถ่านหินใส่ครุชชีเบลประมาณ 1 กรัม บันทึกน้ำหนักถ่านหินที่ใช้จริง
3. เผาครุชชีเบลด้วยตะเกียงเบนเสน โดยใช้ไฟอ่อนๆ จนควันหมด แล้วเผาต่อจนกระทั่งถ่านหินร้อนแดง จากนั้นนำตะเกียงออกแล้วปิดฝา
4. นำครุชชีเบลเข้าเตาเผาโดยเปิดฝาด้านนอก เเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. นำครุชชีเบลทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิกเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝา และเถ้า บันทึกผล
6. คำนวณหาค่าร้อยละของเถ้า ดังสมการ 3.1

สูตรคำนวณ

$$A = \frac{w_1 - w_2}{w} \times 100 \quad \dots (3.4)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ	A	=	ร้อยละของถ้ำ
	W_1	=	น้ำหนักของถ้ำ และครุชชีเบลพร้อมฝาปิด (กรัม)
	W_2	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาปิด (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

3.4.4.2 ค่าความร้อนของถ่านหิน [29]

วิธีการวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1.0 กรัม ใส่ลงในครุชชีเบลโลหะ จากนั้นนำไปอัดเม็ดด้วยอุปกรณ์สำหรับอัดเม็ด โดยใส่ค้ำยาวประมาณ 12 เซนติเมตร ลงไปในอุปกรณ์อัดเม็ดเพื่อเป็นตัวนำความร้อนมายังถ่านหิน จากนั้นชั่งน้ำหนักที่แท้จริงของถ่านหินอีกครั้ง
2. นำครุชชีเบลใส่ลงในวงยึด (Ring support) จากนั้นจึงลวดให้ความร้อนที่มีความยาว 6 เซนติเมตร ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ข้างให้ตั้ง แล้วนำปลายค้ำที่เหลือจากการอัดเม็ดตัวอย่างผูกที่กึ่งกลางของลวดให้ความร้อน
3. ปิเปิดน้ำกลั่น 1 มิลลิลิตร ใส่ลงในตัวบอมบ์เพื่อดูดกลืนไอน้ำจากการสันดาปแล้วประกอบชุดบอมบ์ ปิดฝาให้สนิท
4. ค่อยๆ อัดก๊าซออกซิเจนลงในชุดบอมบ์ผ่านทางท่อบรรจุก๊าซ (Filling tube) อย่างช้าๆ ให้ได้ความดันประมาณ 30 บาร์
5. ใส่ น้ำประปา 2,100 กรัม ในภาชนะบรรจุชุดบอมบ์ (Calorimeter vessel) จากนั้นใส่ชุดบอมบ์ลงไป
6. เปิดเครื่องวิเคราะห์และเครื่องวัดอุณหภูมิ จากนั้นปรับอุณหภูมิของน้ำรอบชุดบอมบ์และอุณหภูมิของน้ำรอบภาชนะบรรจุชุดบอมบ์ (Water Jacket) ให้แตกต่างกันไม่เกิน 1 องศาเซลเซียส เมื่อสัญญาณไฟขึ้นที่ปุ่ม “READY” แสดงว่าเครื่องพร้อมจะทำงาน ทำการวัด และบันทึกอุณหภูมิตอนเริ่มต้น กดปุ่ม “FIRE” เพื่อเผาไหม้ตัวอย่าง อ่านค่า และบันทึกอุณหภูมิสุดท้ายของการเผาไหม้
7. นำชุดบอมบ์ออกจากภาชนะบรรจุชุดบอมบ์ ปลดปล่อยก๊าซออกซิเจนที่เหลือออกก่อน จากนั้นเปิดแหวนล๊อคตัวบอมบ์แล้วใช้สารละลาย Wash solution (ซึ่งเตรียมโดยการปิเปิดสารละลายเมทิลอเรนจ์ 1 มิลลิลิตรลงในน้ำกลั่น แล้วทำการปรับปริมาตรให้ได้เป็น 1 ลิตร) ล้างข้างในชุดบอมบ์ และตัวครุชชีเบลโลหะ จนกระทั่งหมดความเป็นกรด สังเกตได้จากสารละลายที่ล้างออกมาเป็นสีเดียวกันกับสารละลาย Wash solution แล้วเก็บสารละลายที่ล้างไว้ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
8. วัดความยาวของเส้นลวดให้ความร้อนและเส้นค้ำที่เหลือหลังการเผาไหม้ และบันทึกค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9. นำสารละลายที่ได้จากข้อ 8 มาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.0725 N จนได้จุดยุติเป็นสีเหลือง บันทึกค่าปริมาตรสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่ใช้ไป

10. นำสารละลายจากข้อ 10 มาวิเคราะห์หาค่าร้อยละของกำมะถันรวม ดังแสดงในหัวข้อ 3.4.4.3

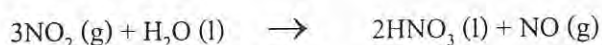
11. เมื่อได้ค่าร้อยละของกำมะถันรวมแล้ว นำมาคำนวณหาค่าความร้อนของถ่านหิน ดังสมการ (3.6)

12. สำหรับการปรับความถูกต้องของเครื่อง (เปลี่ยนตัวอย่างถ่านหินเป็นกรดเบนโซอิกโดยซึ่งตัวอย่างประมาณ 1.3 กรัม) ให้ทำเหมือนข้อ 1 ถึงข้อ 11 และนำมาคำนวณหา Energy equivalent of calorimeter ดังสมการ (3.5)

ข้อมูลเพิ่มเติม [29]

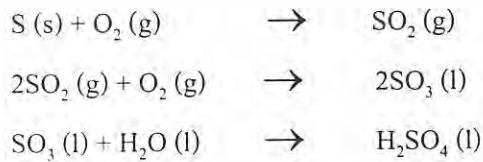
- ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการเกิดกรดไนตริก = 1.40 แคลอรีต่อปริมาตรของการเกิดกรดไนตริก
- ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการเกิดกรดซัลฟิวริก = 22.6 แคลอรีต่อ 1 เปอร์เซ็นต์ของซัลเฟอร์
- ปริมาณความร้อนที่ปล่อยออกมาของเส้นลวดให้ความร้อน = 335 แคลอรีต่อกรัม
- ปริมาณความร้อนที่ปล่อยออกมาของเส้นด้าย = 4,180 แคลอรีต่อกรัม
- ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักเส้นลวดต่อความยาวของเส้นลวด = 2.479×10^{-2} กรัมต่อเซนติเมตร
- ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักเส้นด้ายต่อความยาวของเส้นด้าย = 7.205×10^{-3} กรัมต่อเซนติเมตร

หมายเหตุ เมื่อเกิดการเผาไหม้ก๊าซไนโตรเจนที่อยู่ในชุดบอมบ์จะถูกออกซิไดส์เกิดเป็นไนตริกออกไซด์ และไนโตรเจนไดออกไซด์ ซึ่งสามารถรวมตัวกับละอองน้ำเกิดเป็นกรดไนตริก ดังสมการ



สำหรับกำมะถันที่อยู่ภายในถ่านหินจะถูกออกซิไดส์เกิดเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ซึ่งสามารถรวมตัวกับละอองน้ำเกิดเป็นกรดซัลฟิวริก ดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



สูตรคำนวณ

- สำหรับหาค่า Energy equivalent of calorimeter จากการปรับความถูกต้องของเครื่องด้วยกรดเบนโซอิก ซึ่งจะนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าความร้อนของถ่านหิน

$$\text{Energy equivalent of calorimeter (E)} = [(\text{HV}_{\text{benzoic}} \times \text{g}) + e_1 + e_2 + e_3 + e_4] / \Delta T \quad \dots (3.5)$$

- สำหรับหาค่าความร้อนของถ่านหิน

$$\text{ค่าความร้อนของถ่านหิน (HV)} = [(\Delta T \times E) - e_1 - e_2 - e_3 - e_4] / \text{g} \quad \dots (3.6)$$

เมื่อ $\text{HV}_{\text{benzoic}}$	=	ค่าความร้อนของกรดเบนโซอิก (แคลอรีต่อกรัม)
HV	=	ค่าความร้อนของถ่านหิน (แคลอรีต่อกรัม)
E	=	ค่า Energy equivalent of calorimeter (แคลอรีต่อองศาเซลเซียส)
g	=	น้ำหนักของถ่านหินที่ใช้ (กรัม)
ΔT	=	อุณหภูมิของน้ำที่เพิ่มขึ้น (องศาเซลเซียส)
e_1	=	การแก้ค่าความร้อนของการเกิดกรดไนตริก (แคลอรี) = $(1.4) \times (V)$
V	=	ปริมาตรของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.0725 N ที่ใช้ไปในการไทเทรต (มิลลิลิตร)
e_2	=	การแก้ค่าความร้อนของการเกิดกรดซัลฟิวริก (แคลอรี) = $(22.6) \times (\%S)$
$\% S$	=	ร้อยละของกำมะถันรวม (คำนวณจากสมการ 3.7)
	=	$(P/g) \times 13.738$
P	=	น้ำหนักของตะกอนแบเรียมซัลเฟต (กรัม)
e_3	=	การแก้ค่าความร้อนที่เกิดจากเส้นลวดเผาไหม้ (แคลอรี)
	=	$(335) \times (2.479 \times 10^{-2}) \times (L_{\text{ลวด}})$
$L_{\text{ลวด}}$	=	ความยาวเส้นลวดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร)
e_4	=	การแก้ค่าความร้อนที่เกิดจากเส้นด้ายเผาไหม้ (แคลอรี)
	=	$(4,180) \times (7.205 \times 10^{-3}) \times (L_{\text{ด้าย}})$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$L_{\text{ค่า}} = \text{ความยาวเส้นด้ายที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร)}$$

3.4.4.3 ค่าร้อยละของกำมะถันรวม [30]

วิธีการวิเคราะห์

1. นำสารละลายที่ได้จากข้อ 10 ในหัวข้อ 3.4.4.2 มาปรับค่าความเป็นกรด-เบส ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นให้ได้ประมาณ 5-5.7
2. ต้มสารละลายที่ปรับค่าความเป็นกรด-เบสแล้วจนเดือด จากนั้นนำมากรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 1 และล้างด้วยน้ำร้อนต่อ 5-6 ครั้ง ปรับปริมาตรด้วยน้ำร้อนให้ได้ 250 มิลลิลิตร
3. หยดกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น จำนวน 1 มิลลิลิตรลงไป นำสารละลายที่ได้ไปต้มให้เดือด และเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 0.1 กรัมต่อลิตร ลงไป 10 มิลลิลิตร ด้วยปิเปตอย่างช้าๆ พร้อมกับคนไปด้วยตลอดเวลา
4. นำสารละลายไปต้มให้เดือดนาน 15 นาที แล้วนำมาตั้งทิ้งไว้ไม่ต่ำกว่า 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ที่เป็น Fine ashless paper แล้วล้างตะกอนแบเรียมซัลเฟตด้วยน้ำร้อนหลายๆ ครั้งจนหมดคลอไรด์ ซึ่งทดสอบโดยใช้สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต 4.3 กรัมต่อลิตร
5. ออบครุชชีเบลแบบ Porcelain พร้อมฝาที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักแล้ว บันทึกผล
6. นำกระดาษกรองที่กรองตะกอนของแบเรียมซัลเฟต มาใส่ในครุชชีเบล แล้วเผากระดาษกรองจนไหม้หมดโดยใช้ตะเกียงเบนเสน จากนั้นนำครุชชีเบลเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง
7. นำครุชชีเบลมาทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์ บันทึกน้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมตะกอนของแบเรียมซัลเฟต
8. คำนวณหาค่าร้อยละของกำมะถันรวม

สูตรคำนวณ

$$\text{ร้อยละของกำมะถันรวม (\% S)} = 13.738 \times (P/g) \quad \dots (3.7)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } \% S &= \text{ร้อยละของกำมะถันรวม} \\ g &= \text{น้ำหนักของถ่านหินที่ใช้ (กรัม)} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned}
 P &= \text{น้ำหนักของตะกอนแบเรียมซัลเฟต (กรัม)} = C_1 - C_2 \\
 C_1 &= \text{น้ำหนักของตะกอนแบเรียมซัลเฟตและครุชิลบิลพร้อมฝาปิด (กรัม)} \\
 C_2 &= \text{น้ำหนักของครุชิลบิลพร้อมฝาปิด (กรัม)}
 \end{aligned}$$

หมายเหตุ แสดงที่มาของสูตร

$$\begin{aligned}
 \text{ปริมาณตะกอนแบเรียมซัลเฟต 233.392 กรัม จะเป็นซัลเฟอร์} &= 32.064 \text{ กรัม} \\
 \text{ปริมาณตะกอนแบเรียมซัลเฟต P กรัม จะเป็นซัลเฟอร์} &= (32.064/233.392) \times P \text{ กรัม} \\
 &= 0.137383 \times P \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ตัวอย่างถ่านหิน g กรัม จะมีซัลเฟอร์} &= 0.137383 \times P \text{ กรัม} \\
 \text{ตัวอย่างถ่านหิน 100 กรัม จะมีซัลเฟอร์} &= (0.137383 \times P) \times (100/g) \text{ กรัม} \\
 &= 13.738 \times (P/g) \text{ กรัม} \\
 \text{ดังนั้นร้อยละของกำมะถันรวม} &= 13.738 \times (P/g) \text{ กรัม} \quad \text{ตั้งสมการ (3.7)}
 \end{aligned}$$

3.4.4.4 ค่าร้อยละของกำมะถันซัลเฟต [31]

วิธีการวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างถ่านหินที่จะวิเคราะห์ประมาณ 2 กรัม ใส่ในบีกเกอร์แล้วเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 4.8 N 50 มิลลิลิตร
2. เติมสารละลายเอทิลแอลกอฮอล์ 95 % 2 มิลลิลิตร นำขึ้นต้มบน Hot plate พร้อมปิดด้วยกระดาษฟิวส์เป็นเวลา 30 นาที
3. กรองและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น นำตะกอน และกระดาษกรองที่ได้เก็บไว้วิเคราะห์หา ร้อยละของกำมะถันไฟโรต์ ส่วนสารละลายเติมน้ำโบรมีน 5 มิลลิลิตร ต้มให้เดือดอย่างน้อย 5 นาที
4. เติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 14.9 N จนกระทั่งสารละลายเป็นด่างเล็กน้อย แล้วเติมให้เกินพอ 5 มิลลิลิตร
5. กรองตะกอนที่ได้ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 1.5 N
6. นำสารละลายมาเติมเมทิลออเรนจอินดิเคเตอร์ 2-3 หยด แล้วเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 12 N ลงไปจนสารละลายเป็นกรด
7. ต้มสารละลายให้เดือดบน Hot plate แล้วค่อยๆ เติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 0.1 กรัม ต่อลิตรลงไป 10 มิลลิลิตร จากนั้นต้มสารละลายให้เดือดต่ออีกประมาณ 15 นาที ตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. กรองสารละลายผ่านกระดาษกรองเบอร์ 42 ที่เป็น Fine ashless paper แล้วล้างตะกอนแบบเตรียมซัลเฟตด้วยน้ำร้อนหลายๆ ครั้งจนหมดคลอไรด์ ซึ่งทดสอบโดยใช้สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต 4.3 กรัมต่อลิตร

9. นำตะกอนที่ได้ใส่ในครุชชีเบลที่ทราบน้ำหนักแล้ว นำเข้าเผาที่อุณหภูมิ 800 ± 25 องศาเซลเซียส ประมาณ 1 ชั่วโมง จึงนำออกจากเตาเผาทำให้เย็นในเดซิคเคเตอร์ บนที่ก้นน้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมตะกอนของแบบเตรียมซัลเฟต

10. ทำ Blank test เหมือนข้อ 1 ถึงข้อ 9 โดยไม่ใส่ตัวอย่างถ่านหินในการวิเคราะห์

สูตรคำนวณ

$$\text{ร้อยละของปริมาณกำมะถันซัลเฟต (\% Sulfate)} = \frac{13.735 \times [(P-B) / g]}{\dots} \quad \dots (3.8)$$

เมื่อ	% Sulfate	=	ร้อยละของกำมะถันซัลเฟต
P	=	น้ำหนักของตะกอนแบบเตรียมซัลเฟต (กรัม)	$C_1 - C_2$
B	=	น้ำหนักของตะกอนแบบเตรียมซัลเฟตใน Blank (กรัม)	
g	=	น้ำหนักของถ่านหินที่ใช้ (กรัม)	
C_1	=	น้ำหนักของตะกอนแบบเตรียมซัลเฟต และครุชชีเบลพร้อมฝาปิด(กรัม)	
C_2	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาปิด (กรัม)	

3.4.4.5 ค่าร้อยละของกำมะถันไฟไรต์ [32]

วิธีการวิเคราะห์

- นำตะกอน และกระดาษกรองจากข้อ 3. ในหัวข้อ 3.4.4.4 มาชั่งด้วยสารละลาย 2 N ของสารละลายกรดไนตริกจำนวน 50 มิลลิลิตร ประมาณ 30 นาที
- กรองสารละลาย และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมีปริมาตรประมาณ 200 มิลลิลิตร
- ทำสารละลายให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 250 มิลลิลิตรในขวดวัดปริมาตร แล้วบีบเปิดสารละลายมา 1 มิลลิลิตร ใส่ในขวดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร พร้อมเติมสารละลายแลมทานัมคลอไรด์ 0.36 กรัมต่อลิตร ลงไป 1 มิลลิลิตร ทำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นเป็น 10 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. นำไปวัดหาปริมาณเหล็กด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 372 นาโนเมตร จะได้ปริมาณเหล็กในหน่วยส่วนในล้านส่วน หรือมิลลิกรัมต่อลิตร

การเตรียม Standard curve ของเหล็ก

1. นำสารละลายมาตรฐานของเหล็กที่มีความเข้มข้น 1000 ส่วนในล้านส่วน มา 2.5 มิลลิลิตร ทำให้เป็น 100 มิลลิลิตร ในขวดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร จะทำให้ได้ความเข้มข้นของเหล็ก 25 ส่วนในล้านส่วน
2. ปิเปตสารละลายในข้อ 1. มา 1 มิลลิลิตร ทำให้เป็น 10 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้น 2.5 ส่วนในล้านส่วน
3. ปิเปตสารละลายในข้อ 1. มา 2 มิลลิลิตร ทำให้เป็น 10 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้น 5.0 ส่วนในล้านส่วน
4. ปิเปตสารละลายในข้อ 1. มา 3 มิลลิลิตร ทำให้เป็น 10 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้น 7.5 ส่วนในล้านส่วน
5. ปิเปตสารละลายในข้อ 1. มา 4 มิลลิลิตร ทำให้เป็น 10 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้น 10 ส่วนในล้านส่วน
6. นำสารละลายมาตรฐานที่เตรียมไว้คือ 2.5 5.0 7.5 และ 10 ส่วนในล้านส่วน มาวัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) โดยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer
7. สร้าง standard curve ระหว่างค่า absorbance กับความเข้มข้นของเหล็ก
8. จากค่า absorbance ของสารละลายที่วิเคราะห์สามารถหาปริมาณของเหล็กได้

สูตรคำนวณ

$$\text{ร้อยละของเหล็ก (\% Fe)} = (1/4) \times (X / g) \quad \dots (3.9)$$

เมื่อ	% Fe	=	ร้อยละของเหล็ก
	X	=	ความเข้มข้นของเหล็กที่อ่านจาก Standard curve (ส่วนในล้านส่วน หรือมิลลิกรัมต่อลิตร)
	g	=	น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

$$\text{ร้อยละของกำมะถันไพไรต์ (\% Pyrite)} = 1.148 \times (\% \text{ Fe}) \quad \dots (3.10)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หมายเหตุ แสดงที่มาของสูตร

หน่วยส่วนในด้านส่วน = มิลลิกรัมต่อลิตร

สมมติว่าได้ปริมาณเหล็ก X มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายตัวอย่าง 10 มิลลิลิตร

ดังนั้นสารละลายตัวอย่างจริง 1 มิลลิลิตร มีปริมาณเหล็ก = $10(X) / (1000)$ มิลลิกรัม

สารละลายตัวอย่าง 250 มิลลิลิตร มีปริมาณเหล็ก = $10(X)(250) / (1000)$ มิลลิกรัม

ถ่านหิน g กรัม มีปริมาณเหล็ก = $10(X)(250) / (1000)$ มิลลิกรัม

= $10(X)(250) / (1000)(1000)$ กรัม

= $(X)(5) / (2000)$ กรัม

ถ่านหิน 100 กรัม มีปริมาณเหล็ก = $(X)(5)(100) / (2000)(g)$ กรัม

= $(1/4) \times (X/g)$ กรัม

ดังนั้นร้อยละของเหล็ก = $(1/4) \times (X/g)$ ดังสมการ (3.9)

ในสารประกอบ FeS_2 มีเหล็ก 1 โมล และซัลเฟอร์ 2 โมล

ตรวจพบเหล็ก 55.847 กรัม จะมีซัลเฟอร์ = 32.064×2 กรัม

ตรวจพบเหล็ก $(1/4) \times (X/g)$ กรัม จะมีซัลเฟอร์ = $[(32.064 \times 2) / 55.847] \times [(1/4) \times (X/g)]$ กรัม

ดังนั้นร้อยละของกำมะถันไฟไรต์ = $1.148 \times$ ร้อยละของเหล็ก ดังสมการ (3.10)

3.4.4.6 ค่าร้อยละของกำมะถันอินทรีย์

สูตรคำนวณ

ร้อยละของกำมะถันอินทรีย์ = ร้อยละของกำมะถันรวม - (ร้อยละของกำมะถันไฟไรต์ + ร้อยละของกำมะถันซัลเฟต) ... (3.11)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.5 การคำนวณค่าเปอร์เซ็นต์ในรูปแบบต่างๆ

การคำนวณเปอร์เซ็นต์การลดลงของเถ้า (% De-ash) เปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (% Heating value recovery หรือ % HVR) เปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันรวม (% De-S) เปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันไพไรต์ (% De-Pyrite) เปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันซัลเฟต (% De-Sulfate) และเปอร์เซ็นต์การลดลงของกำมะถันอินทรีย์ (% De-Organic) ดังสมการ (3.12) ถึง (3.17) ตามลำดับ

$$\% \text{ De-Ash} = [(A_{\text{เริ่มต้น}} - A_{\text{หลังปฏิกิริยา}}) / A_{\text{เริ่มต้น}}] \times 100 \quad \dots (3.12)$$

$$\% \text{ HVR} = [(HV_{\text{หลังปฏิกิริยา}} - HV_{\text{เริ่มต้น}}) / HV_{\text{เริ่มต้น}}] \times 100 \quad \dots (3.13)$$

$$\% \text{ De-S} = [(\% S_{\text{เริ่มต้น}} - \% S_{\text{หลังปฏิกิริยา}}) / \% S_{\text{เริ่มต้น}}] \times 100 \quad \dots (3.14)$$

$$\% \text{ De-Pyrite} = [(\% \text{ Pyrite}_{\text{เริ่มต้น}} - \% \text{ Pyrite}_{\text{หลังปฏิกิริยา}}) / \% \text{ Pyrite}_{\text{เริ่มต้น}}] \times 100 \quad \dots (3.15)$$

$$\% \text{ De-Sulfate} = [(\% \text{ Sulfate}_{\text{เริ่มต้น}} - \% \text{ Sulfate}_{\text{หลังปฏิกิริยา}}) / \% \text{ Sulfate}_{\text{เริ่มต้น}}] \times 100 \quad \dots (3.16)$$

$$\% \text{ De-Organic} = [(\% \text{ Organic}_{\text{เริ่มต้น}} - \% \text{ Organic}_{\text{หลังปฏิกิริยา}}) / \% \text{ Organic}_{\text{เริ่มต้น}}] \times 100 \quad \dots (3.17)$$

เมื่อ	$A_{\text{เริ่มต้น}}$	=	ร้อยละของเถ้าเริ่มต้น
	$A_{\text{หลังปฏิกิริยา}}$	=	ร้อยละของเถ้าหลังปฏิกิริยา
	$HV_{\text{เริ่มต้น}}$	=	ค่าความร้อนของถ่านหินเริ่มต้น
	$HV_{\text{หลังปฏิกิริยา}}$	=	ค่าความร้อนของถ่านหินหลังปฏิกิริยา
	$\% S_{\text{เริ่มต้น}}$	=	ร้อยละของกำมะถันรวมเริ่มต้น
	$\% S_{\text{หลังปฏิกิริยา}}$	=	ร้อยละของกำมะถันรวมหลังปฏิกิริยา
	$\% \text{ Pyrite}_{\text{เริ่มต้น}}$	=	ร้อยละของกำมะถันไพไรต์เริ่มต้น
	$\% \text{ Pyrite}_{\text{หลังปฏิกิริยา}}$	=	ร้อยละของกำมะถันไพไรต์หลังปฏิกิริยา
	$\% \text{ Sulfate}_{\text{เริ่มต้น}}$	=	ร้อยละของกำมะถันซัลเฟตเริ่มต้น
	$\% \text{ Sulfate}_{\text{หลังปฏิกิริยา}}$	=	ร้อยละของกำมะถันซัลเฟตหลังปฏิกิริยา
	$\% \text{ Organic}_{\text{เริ่มต้น}}$	=	ร้อยละของกำมะถันอินทรีย์เริ่มต้น
	$\% \text{ Organic}_{\text{หลังปฏิกิริยา}}$	=	ร้อยละของกำมะถันอินทรีย์หลังปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และลิเทียมไฮดรอกไซด์ โดยการนำเสนอผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลองของงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ตอน ดังนี้ ตอนที่ 1 เป็นการศึกษาสมบัติของถ่านหินก่อนการกำจัดกำมะถัน ตอนที่ 2 เป็นการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยา ซึ่งได้แก่ ชนิด และความเข้มข้นของสารละลายต่าง และตอนที่ 3 เป็นการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และลิเทียมไฮดรอกไซด์ในแง่ของการหาขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา อันดับของปฏิกิริยา และค่าคงที่อัตรา

4.1 สมบัติของถ่านหินก่อนการกำจัดกำมะถัน

ถ่านหินที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นถ่านหินลิกไนต์ ซึ่งนำมาจากจังหวัดลำปาง โดยจะนำถ่านหินมาทำการบดละเอียด และร่อนผ่านตะแกรงคัดแยกขนาดให้มีขนาดเล็กกว่า 250 ไมครอน ซึ่งพบว่ามีความอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ที่ 183 - 224 ไมครอน โดยทำการวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคด้วยเครื่องวิเคราะห์การกระจายตัวขนาดอนุภาค จากนั้นนำถ่านหินที่คัดแยกขนาดแล้วไปวิเคราะห์หาสมบัติก่อนการกำจัดกำมะถัน ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สมบัติของถ่านหินลิกไนต์จากจังหวัดลำปางก่อนการกำจัดกำมะถัน

รายการที่ทำการวิเคราะห์	ผลการวิเคราะห์สมบัติของถ่านหิน
ร้อยละของเถ้า	34.73
รูปแบบของกำมะถัน (ร้อยละ)	
กำมะถันรวม	2.24
กำมะถันไพไรต์	0.30
กำมะถันซัลเฟต	0.87
กำมะถันอินทรีย์	1.07
ค่าความร้อน (cal/g)	2570.33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 ศึกษาผลของชนิด และความเข้มข้นของสารละลายในการทำปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของชนิด และความเข้มข้นของสารละลายในการทำปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถัน ทำการทดลองโดยใช้ถ่านขนาดอนุภาค 183 – 224 ไมครอน ปริมาณถ่านหิน 30 กรัม ต่อสารละลายต่างที่ใช้ 300 มิลลิลิตร ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยชนิดของสารละลายคือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 0.1 0.2 0.5 และ 1.0 โมลาร์ ผลการทดลองแสดงดังตาราง 4.2

ตารางที่ 4.2 สมบัติของถ่านหินหลังผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง

สารละลาย	ความเข้มข้นสารละลาย (M)	ค่าความร้อน (cal/g)	ร้อยละปริมาณ กำมะถันรวม
NaOH	0.1	2681.60	1.51
	0.2	3195.07	1.03
	0.5	3571.91	0.75
	1.0	2901.11	1.26
LiOH	0.1	2652.63	1.68
	0.2	2734.94	1.45
	0.5	2711.36	1.48
	1.0	2918.06	1.33

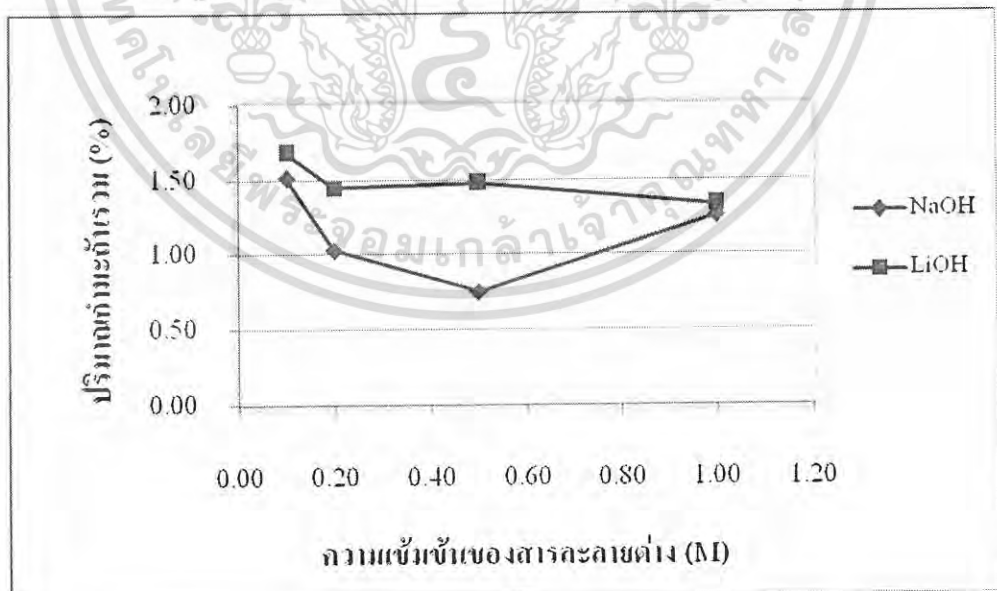
จากตารางที่ 4.2 สามารถนำผลการทดลองมาคำนวณหาร้อยละการลดลงของกำมะถัน การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน แสดงผลดังตารางที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงผลของ ร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน และ ร้อยละการลดลงของ
กัมมะถันรวมของถ่านหินหลังผ่านปฏิกิริยากำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง

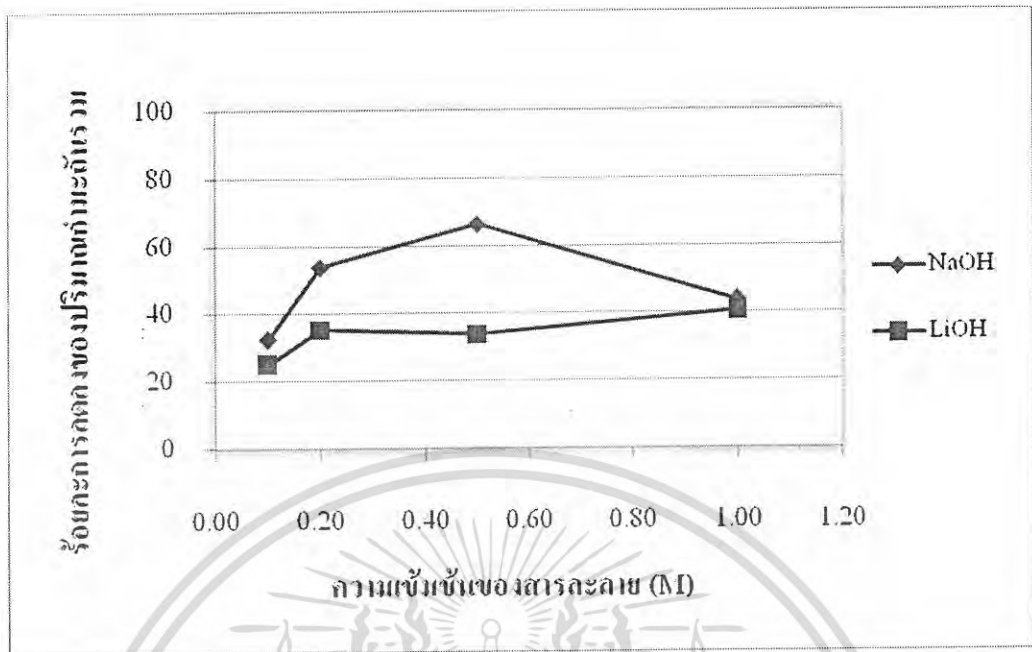
สารละลาย	ความเข้มข้นสารละลาย (M)	ร้อยละการเพิ่มขึ้น ของค่าความร้อน	ร้อยละการลดลงของ กัมมะถันรวม
NaOH	0.1	4.33	32.42
	0.2	24.31	53.97
	0.5	38.97	66.49
	1.0	12.87	43.83
LiOH	0.1	3.20	24.87
	0.2	6.40	35.30
	0.5	5.49	33.88
	1.0	13.52	40.53

ผลของชนิด และความเข้มข้นสารละลายที่มีผลต่อสมบัติของถ่านหินหลังทำปฏิกิริยากำจัดกำมะถัน ร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน ร้อยละการลดลงของกัมมะถันรวม แสดงดังรูปที่ 4.1 – 4.4

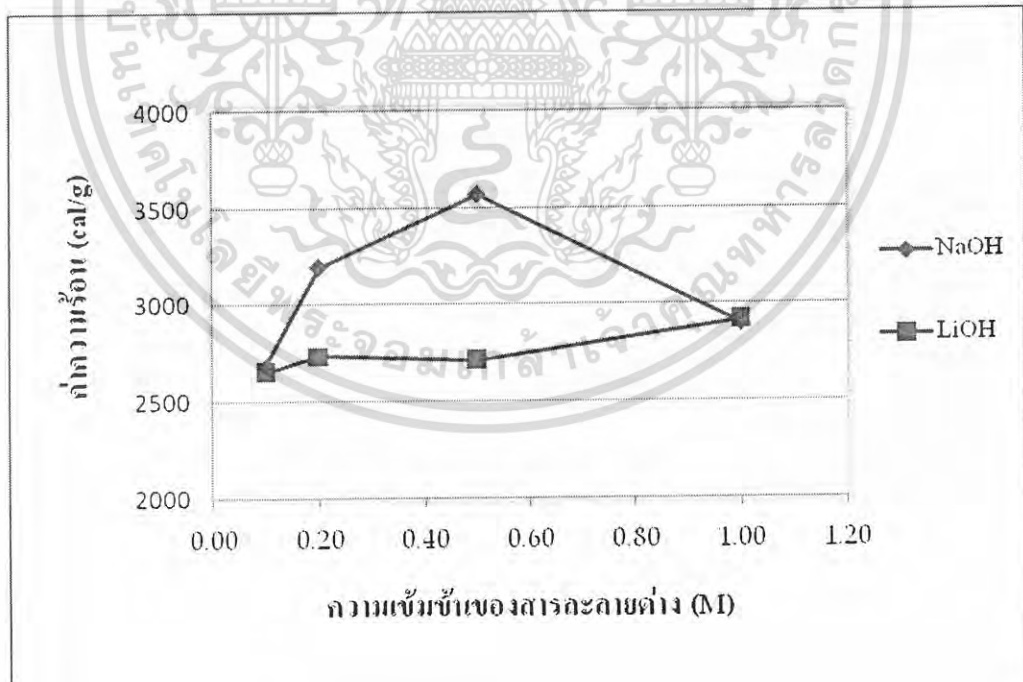


รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายต่าง กับร้อยละปริมาณกำมะถันรวม
หลังผ่านปฏิกิริยากำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

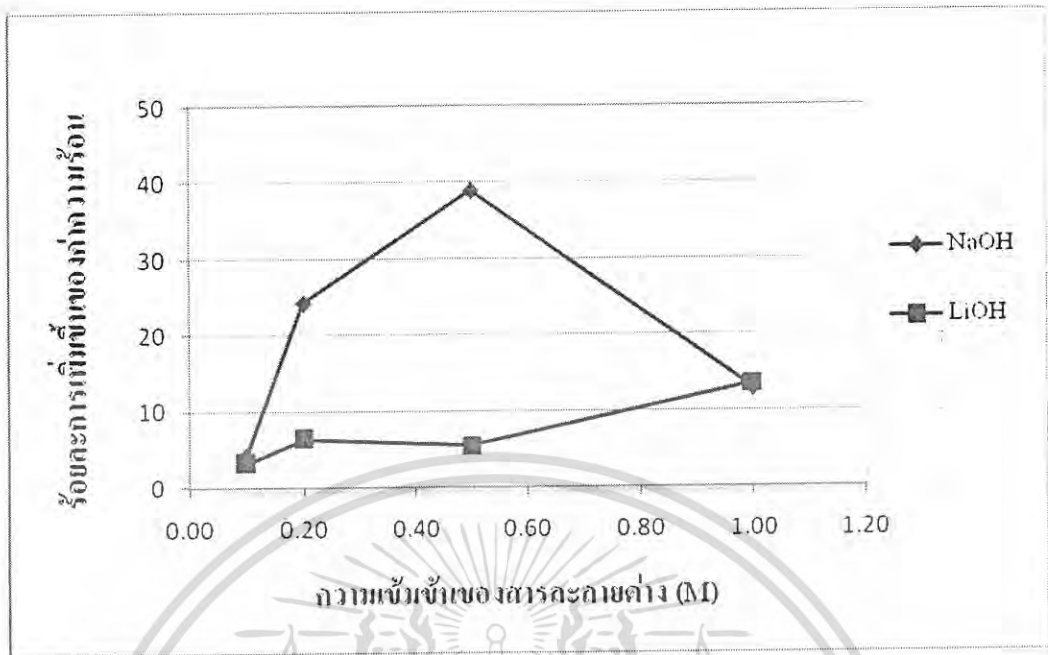


รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายต่าง กับร้อยละการลดลงของปริมาณตะกอนรวมหลังจากผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายต่าง กับค่าความร้อนหลังจากผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายต่าง กับร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน

ผลของชนิด และความเข้มข้นที่มีต่อกำมะถันรวม

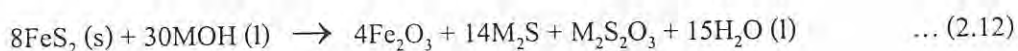
เนื่องจากในถ่านหินประกอบไปด้วยโครงสร้างอินทรีย์ และสารประกอบแร่ธาตุ เมื่อนำถ่านหินไปเผาไหม้กับก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส โครงสร้างอินทรีย์จะเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ส่วนสารประกอบแร่ธาตุในถ่านหิน ได้แก่ แร่กลุ่มอะลูมิเนียมซิลิเกต เช่น เคโอลิไนต์ $[(OH)_8Si_4Al_4O_{10}]$ แร่กลุ่มซัลไฟด์ เช่น ไพไรต์ (FeS_2) แร่กลุ่มคาร์บอเนต เช่น โคโลไมต์ ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) แองเคอไรต์ ($2CaCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot FeCO_3$) และแคลไซต์ ($CaCO_3$) แร่กลุ่มซัลเฟต เช่น ยิปซัม ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) และเอปโซไมต์ ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) เป็นต้น [22] เมื่อเกิดการเผาไหม้แล้วก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะได้ออกจากแร่กลุ่มคาร์บอเนต และเกิดปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ (Dehydration) ออกจากแร่กลุ่มอะลูมิเนียมซิลิเกต ทำให้หลังการเผาไหม้แร่ธาตุกลุ่มนี้ยังคงเหลืออยู่ แต่เปลี่ยนสภาพไปเป็นสารประกอบออกไซด์ เช่น แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และกำมะถันไพไรต์ (FeS_2) จะเปลี่ยนเป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) โดยมีการสูญเสียกำมะถันออกไปสู่บรรยากาศในรูปของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) ดังนั้นถ้าปริมาณแร่ธาตุต่างๆ เหล่านี้มีอยู่ในถ่านหินมากจะทำให้เกิดเถ้ามาก [10] ส่งผลเสียต่อการนำถ่านหินมาใช้งาน จึงควรมีการลดปริมาณเถ้าโดยการลดปริมาณกำมะถันไพไรต์ โดยใช้ปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยสารละลายต่าง เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สารละลาย ลิเทียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งไพไรต์จะถูกทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างได้เป็นเหล็กออกไซด์ และเกลือ ของสารประกอบซัลไฟด์อยู่ในสารละลาย นอกจากนี้แร่ธาตุบางชนิดที่มีกำมะถันหรือไม่มีกำมะถัน เป็นองค์ประกอบจะมีสมบัติละลายน้ำได้ค่อนข้างดี เช่น ยิปซัม โคลโลไมต์ หรือแคลไซต์ สามารถ ถูกชะออกจากถ่านหินให้เข้าไปอยู่ในสารละลายต่างได้เช่นกัน

รูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 แสดงผลของชนิด และความเข้มข้นของสารละลายที่มีผลต่อร้อยละ ปริมาณกำมะถันรวม และร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวม เมื่อเปรียบเทียบร้อยละการ ลดลงของปริมาณกำมะถันรวมของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ กับสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ พบว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ค่าร้อยละการลดลงของกำมะถันรวมมากกว่า สารละลาย ลิเทียมไฮดรอกไซด์ และเมื่อนำถ่านหินหลังผ่านปฏิกิริยากำจัดกำมะถันด้วยสารละลายโซเดียม- ไฮดรอกไซด์ 0.5 โมลาร์ และสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ 0.5 โมลาร์มาทำการวิเคราะห์หา ปริมาณเถ้า พบว่าถ่านหินที่ผ่านปฏิกิริยากำจัดกำมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5 โมลาร์ และสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ 0.5 โมลาร์ ให้ค่าร้อยละของเถ้าเท่ากับ 16.15 และ 19.65 ตามลำดับ

สาเหตุที่เป็นเช่นนี้ อาจเป็นผลเนื่องมาจากโซเดียมไอออนเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันที่อยู่ ภายในถ่านหิน กลายเป็นสารประกอบโซเดียมซัลไฟด์ ซึ่งสารประกอบโซเดียมซัลไฟด์นี้สามารถ แพร่ออกจากถ่านหินเข้ามาอยู่ในสารละลายต่างได้ดีกว่าสารประกอบลิเทียมซัลไฟด์ เนื่องจากค่า การละลายของสารประกอบโซเดียมซัลไฟด์มีค่าสูงกว่าสารประกอบลิเทียมซัลไฟด์ โดยค่าการ ละลายสารประกอบโซเดียมซัลไฟด์ และสารประกอบลิเทียมซัลไฟด์ เท่ากับ 470 และ 222 กรัมต่อ ลิตร [33] ตามลำดับ ทำให้ในสารละลายต่างมีสารประกอบโซเดียมซัลไฟด์ละลายอยู่มากกว่า และ เมื่อนำถ่านหินมาทำการวิเคราะห์ร้อยละของเถ้า จะเห็นได้ว่าถ่านหินที่ผ่านปฏิกิริยากำจัดกำมะถัน ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะให้ร้อยละของเถ้าน้อยกว่า ดังนั้นสารละลายโซเดียม- ไฮดรอกไซด์จึงมีร้อยละการลดลงของกำมะถันรวมมากกว่าร้อยละการลดลงของกำมะถันรวม ของสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ โดยสามารถแสดงสมการของการเกิดปฏิกิริยาของสารละลาย ต่างกับกำมะถัน ได้ดังนี้



โดย M คือ โซเดียม (Na) และลิเทียม (Li)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลาย พบว่าสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น ร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวมจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น สำหรับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นจาก 0.1 ถึง 0.5 โมลาร์ ร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวมจะเพิ่มขึ้น แต่ที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวมจะลดลง เนื่องจากความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นทำให้สารประกอบซัลไฟด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาแพร่ออกจากถ่านหินได้ยากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันซัลฟ ร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวมจึงลดลง

ผลของชนิด และความเข้มข้นที่มีค่าความร้อน

เนื่องจากค่าความร้อนคือ ปริมาณความร้อนที่ถูกปล่อยออกมาต่อหน่วยน้ำหนักของถ่านหินที่เกี่ยวข้องกับการเผาไหม้ ได้แก่ คาร์บอน และไฮโดรเจน ซึ่งค่าความร้อนส่วนใหญ่ได้จากการเผาไหม้ธาตุหลักทั้งสองชนิดนี้กับออกซิเจนในอากาศ และมีค่าความร้อนอีกส่วนหนึ่งที่ใช้ในการแตกพันธะของสารประกอบในถ่านหินระหว่างการเผาไหม้ ดังนั้นถ้ามีการลดสารประกอบแร่ธาตุต่างๆ เช่น ไพไรต์ การใช้พลังงานในการแตกพันธะของสารประกอบแร่ธาตุต่างๆ เหล่านี้จะลดลง ส่งผลให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้น ซึ่งการลดสารประกอบแร่ธาตุต่างๆ สามารถทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง

รูปที่ 4.3 และ รูปที่ 4.4 แสดงผลของชนิด และความเข้มข้นของสารละลายที่มีต่อค่าความร้อน และร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน พบว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ค่าร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนมากกว่าสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ อาจเป็นผลเนื่องจากค่าการละลาย ซึ่งอธิบายโดยใช้หลักการเดียวกันกับการลดลงของปริมาณกำมะถันรวม เมื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลาย พบว่าสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นค่าความร้อนของถ่านหินจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น สำหรับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นจาก 0.1 ถึง 0.5 โมลาร์ ค่าความร้อนจะเพิ่มขึ้น แต่ที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ค่าความร้อนจะลดลง เนื่องจากปริมาณกำมะถันรวมมีค่ามากขึ้น

จากการศึกษาพบว่า สารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์มีร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวมน้อยกว่าร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวมของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นจึงไม่นำสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์มาผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถัน ในการทดลองจึงนำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ซึ่งให้ร้อยละของกำมะถันที่ถูกกำจัดออกไปมากที่สุด มาทำการศึกษาหา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง เพื่อศึกษาหาขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยา และอันดับของปฏิกิริยา และค่าคงที่อัตราต่อไป

4.3 ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันจากถ่านหิน

ในการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันจากถ่านหิน ทำการทดลองโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ซึ่งให้ร้อยละของกำมะถันที่ถูกกำจัดออกไปมากที่สุด มาทำปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 2 4 6 และ 8 ชั่วโมง แสดงผลดังตาราง 4.4

ตารางที่ 4.4 สมบัติของถ่านหินหลังผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 2 4 6 และ 8 ชั่วโมง

เวลา (hr)	ค่าความร้อน (cal/g)	ร้อยละปริมาณกำมะถัน			
		รวม	ไพไรต์	ซัลเฟต	อินทรีย์
1	2681.60	0.7498	0.2269	0.1222	0.4007
2	3660.39	0.7013	0.2085	0.0940	0.3989
4	3892.18	0.6455	0.1873	0.0700	0.3882
6	4029.13	0.5690	0.1355	0.0569	0.3765
8	4103.57	0.4879	0.0843	0.0508	0.3527

จากตารางที่ 4.4 สามารถนำผลการทดลองมาคำนวณหาร้อยละการลดลงของกำมะถัน ร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน โดยร้อยละการลดลงของกำมะถันจะคำนวณแยกตามรูปแบบกำมะถันนั่นคือ ร้อยละการลดลงของกำมะถันรวม ร้อยละการลดลงของกำมะถันไพไรต์ ร้อยละการลดลงของกำมะถันซัลเฟต และร้อยละการลดลงของกำมะถันอินทรีย์ แสดงผลดังตารางที่ 4.5

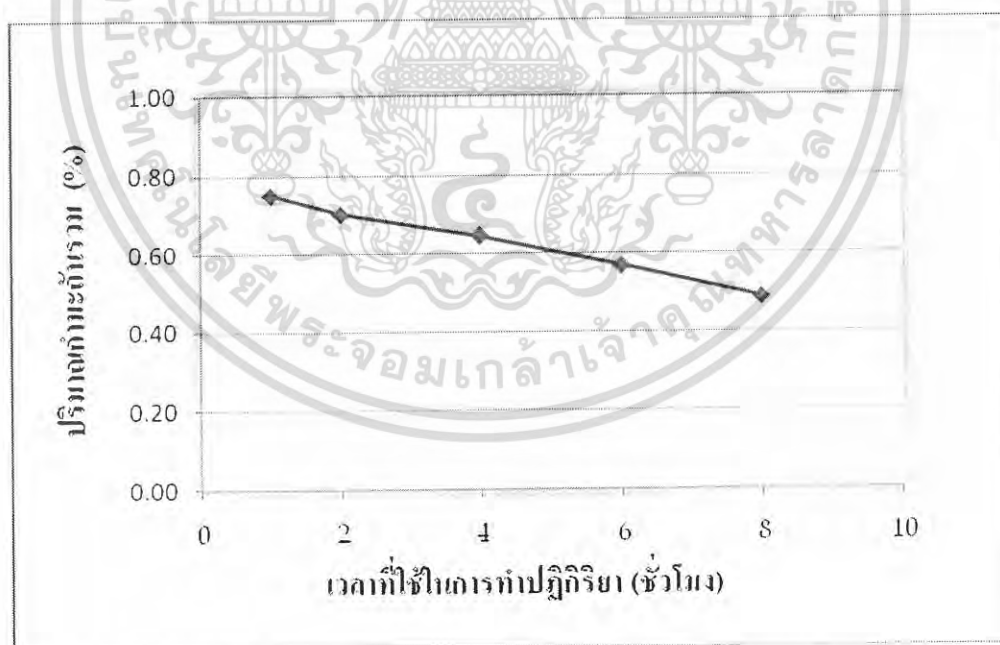
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 แสดงผลของ ร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน และ ร้อยละการลดลงของ

กำมะถันรวม กำมะถันไฟโรต์ กำมะถันซัลเฟต กำมะถันอินทรีย์ ของถ่านหินหลังจาก
ปฏิบัติการกำจัดกำมะถันสารละลายต่าง

เวลา (ชั่วโมง)	ร้อยละการเพิ่มขึ้นของ ค่าความร้อน	ร้อยละการลดลงของกำมะถัน			
		รวม	ไฟโรต์	ซัลเฟต	อินทรีย์
1	4.33	66.49	23.91	85.99	62.46
2	42.41	68.66	30.09	89.23	62.63
4	51.43	71.15	37.20	91.98	63.63
6	56.76	74.57	54.55	93.48	64.72
8	59.65	78.20	71.73	94.18	66.95

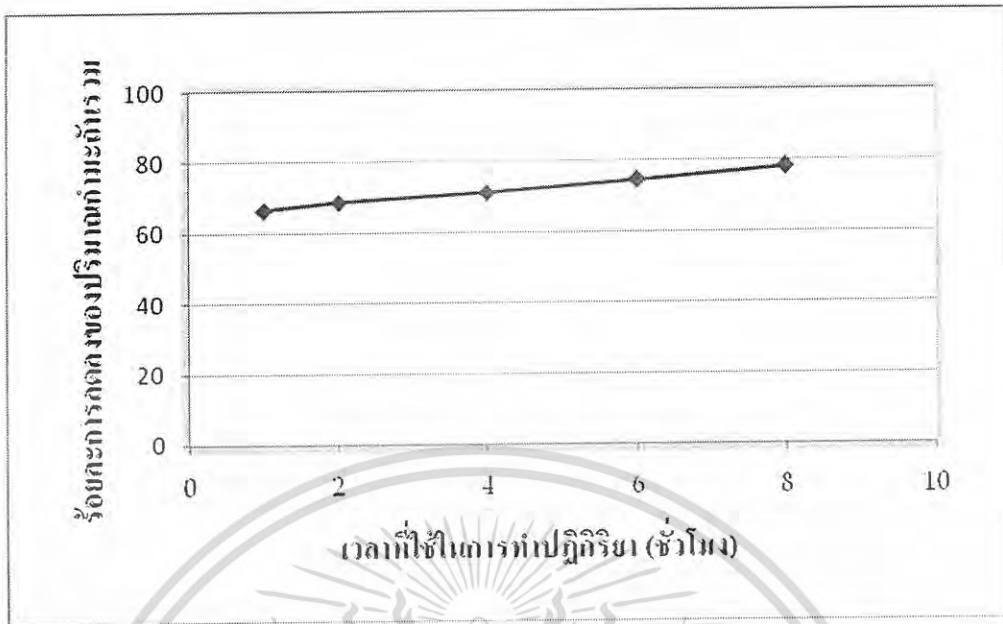
ผลของเวลาในการทำปฏิบัติการที่มีต่อสมบัติของถ่านหิน ร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน และร้อยละการลดลงของกำมะถันรวม กำมะถันไฟโรต์ กำมะถันซัลเฟต กำมะถันอินทรีย์ แสดงดังรูปที่ 4.5 ถึง 4.14



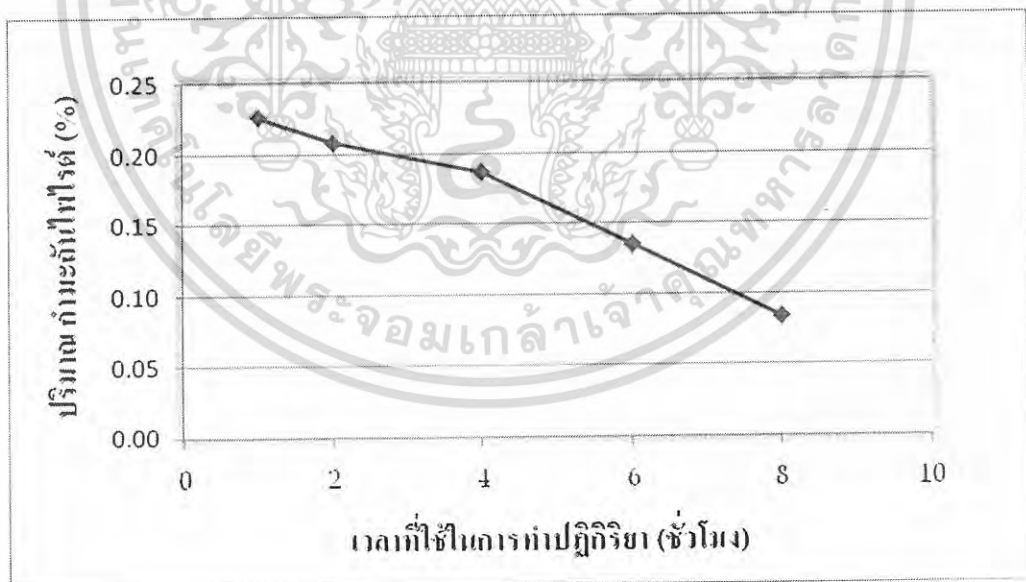
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิบัติการ กับร้อยละปริมาณกำมะถันรวมของ

ถ่านหินที่ปฏิบัติการผ่านการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น
0.5 โมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

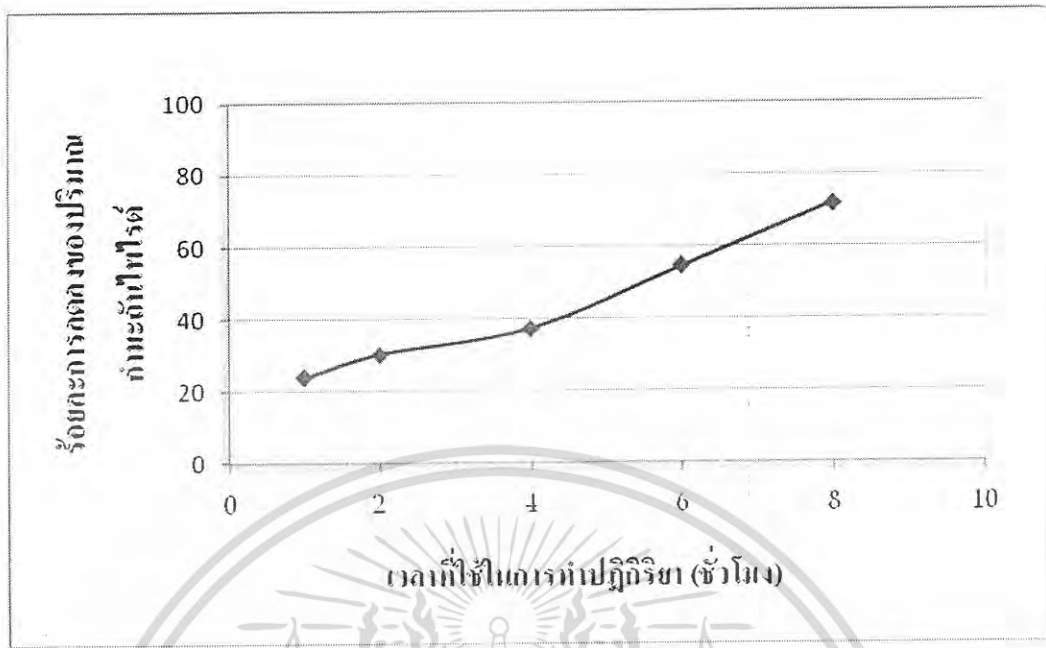


รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละการลดลงของปริมาณแก๊สเอทานอลรวมของถ่านหินที่ผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

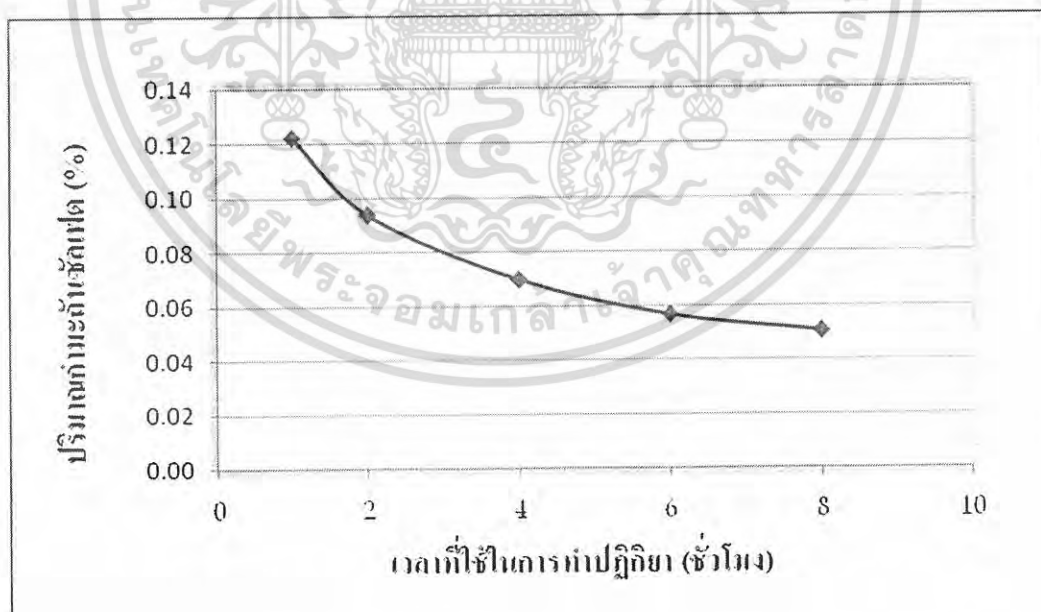


รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละปริมาณกำมะถันไฟไรต์ของถ่านหินที่ผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

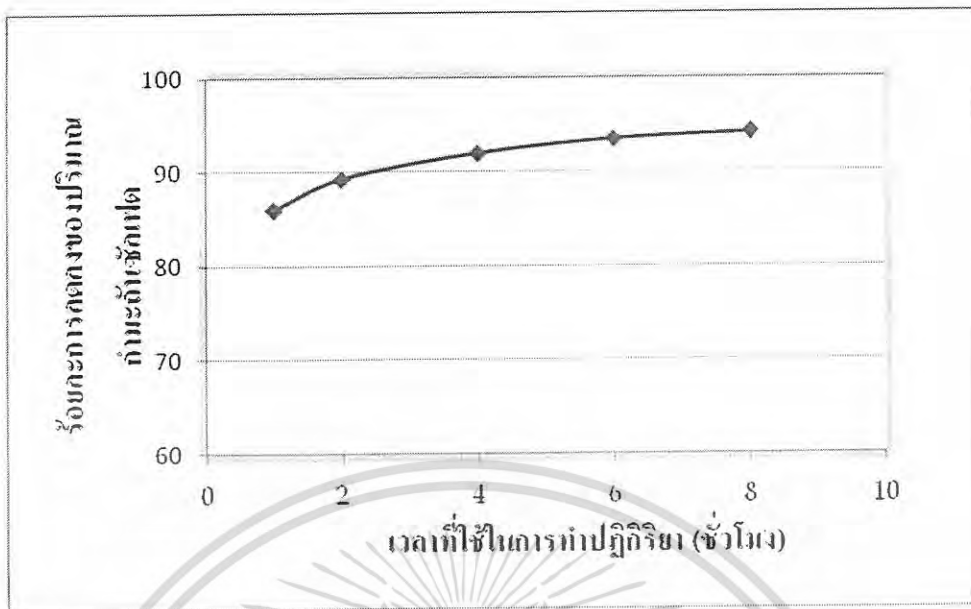


รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละการลดลงของปริมาณ คาร์บอนไพไรต์ของถ่านหินที่ผ่านการกำจัดคาร์บอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

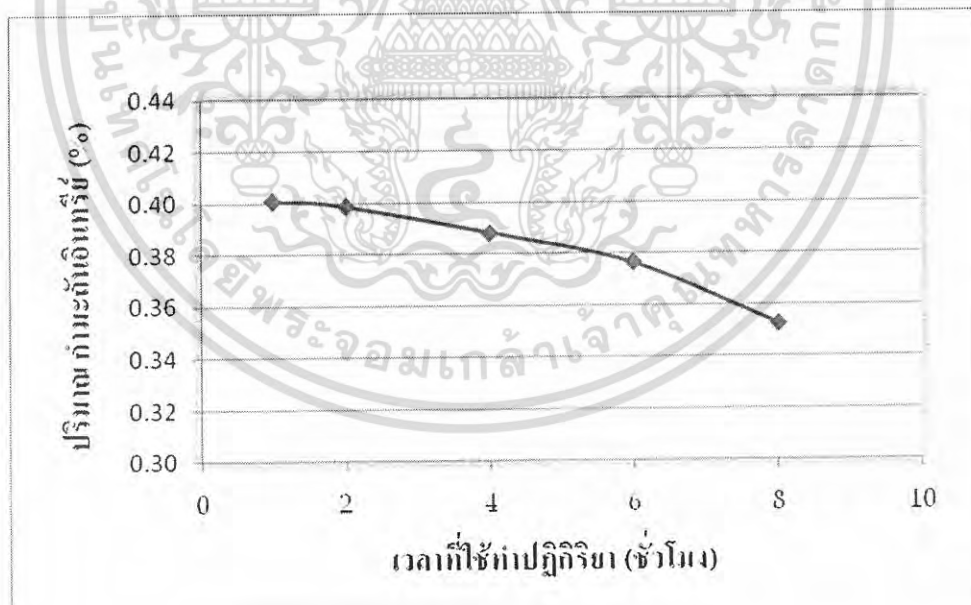


รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละปริมาณคาร์บอนที่เหลือของ ถ่านหินที่ผ่านการกำจัดคาร์บอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

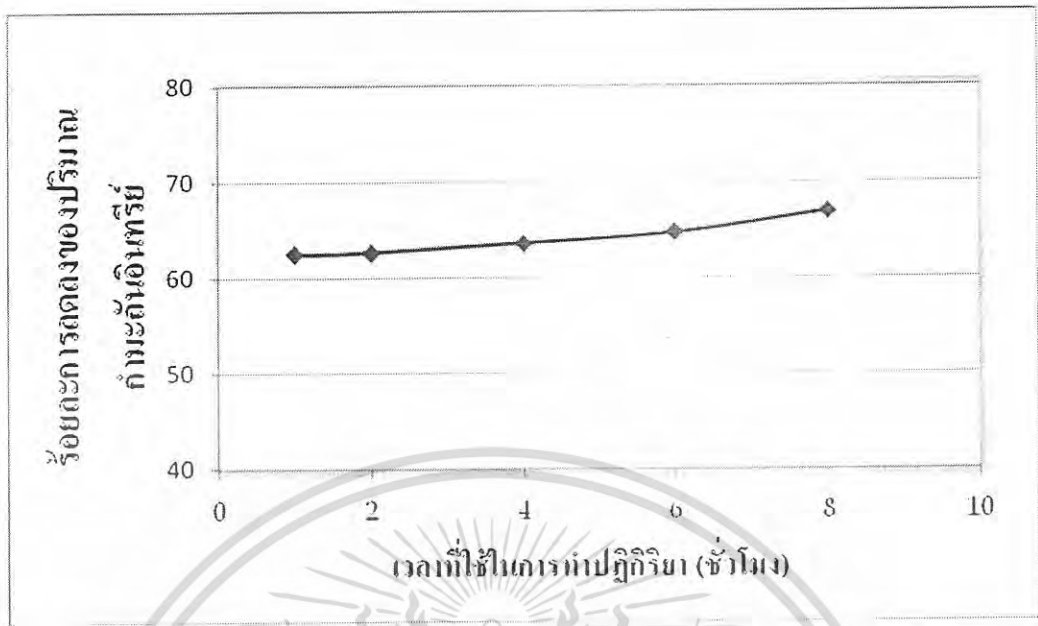


รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับร้อยละการลดลงของกัมมะถันที่ตกตะกอนของถ่านหินที่ผ่านการกำจัดกัมมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

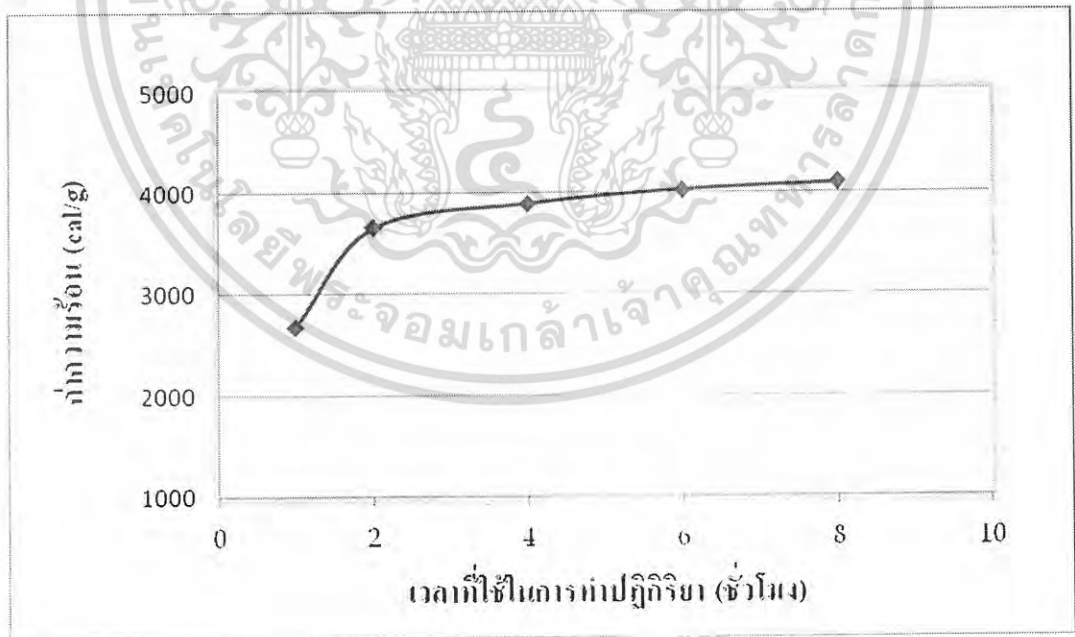


รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับร้อยละปริมาณกัมมะถันอินทรีย์ของถ่านหินที่ผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกัมมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

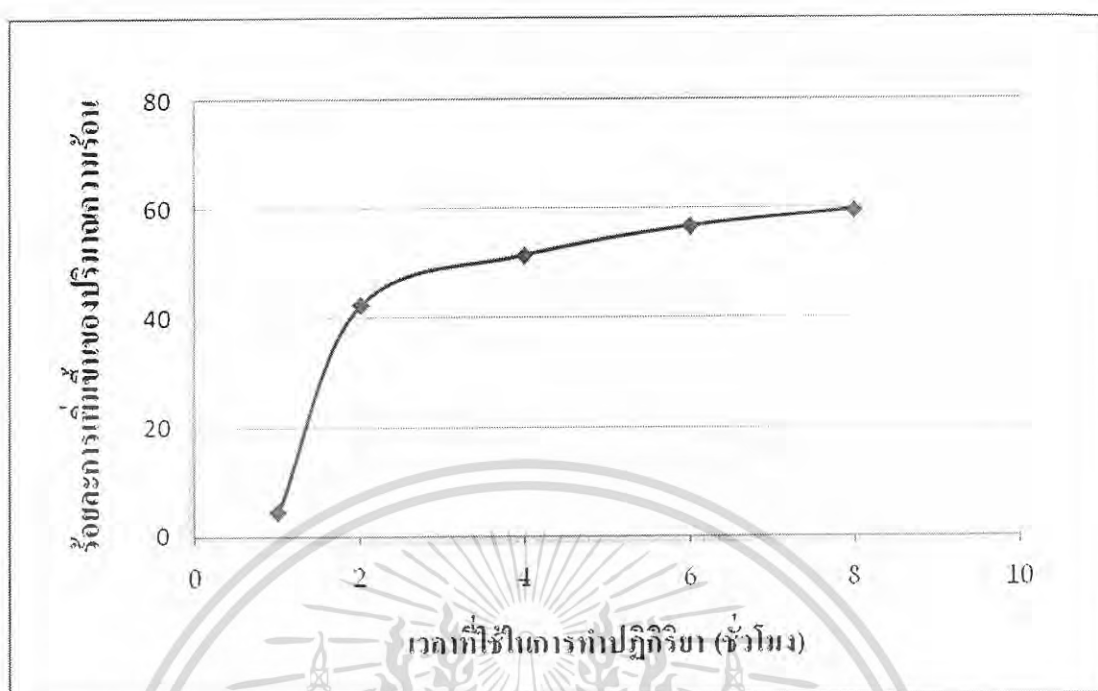


รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันอินทรีย์ของถ่านหินที่ปฏิกิริยาผ่านการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับค่าความร้อนของถ่านหินที่ผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนของถ่านหินที่ผ่านปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

ผลของเวลาที่มีต่อปริมาณกำมะถัน

รูปที่ 4.5 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละปริมาณกำมะถันรวม พบว่าร้อยละปริมาณกำมะถันรวมจะมีแนวโน้มที่ลดลง เมื่อเวลานานขึ้น โดยเป็นผลมาจากเมื่อเวลาของปฏิกิริยานานขึ้น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีเวลาที่มากขึ้นในการเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถัน ส่งผลให้ปริมาณกำมะถันลดลงมากขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังรูปที่ 4.6 ซึ่งแสดงถึงร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวม โดยที่เวลา 8 ชั่วโมง มีร้อยละปริมาณกำมะถันรวมน้อยที่สุดคือ 0.4879 และมีร้อยละการลดลงของกำมะถันรวมได้มากที่สุดคือ ร้อยละ 78.20 ในงานวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่าที่เวลา 8 ชั่วโมงสามารถกำจัดกำมะถันรวมได้ดีที่สุด

รูปที่ 4.7 และรูปที่ 4.8 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละปริมาณกำมะถันไพไรต์ และร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันไพไรต์ พบว่าร้อยละของปริมาณกำมะถันไพไรต์จะมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานานขึ้น ซึ่งอธิบายโดยใช้หลักการเดียวกันกับการลดลงของปริมาณกำมะถันรวม ซึ่งสังเกตได้จากรูปที่ 4.8 โดยมีร้อยละกำมะถันไพไรต์ลดลงเป็นแนวโน้มเดียวกัน และ เวลา 8 ชั่วโมง มีร้อยละปริมาณกำมะถันไพไรต์น้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่สุด คือ ร้อยละ 0.0843 และมีร้อยละการลดลงของของปริมาณกำมะถันไฟไรต์มากที่สุด คือ ร้อยละ 71.73

นอกจากนี้การลดลงของกำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์ จะมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานานขึ้น ดังรูปที่ 4.9 ถึงรูปที่ 4.12 และสามารถอธิบายโดยใช้หลักการเดียวกับกำมะถันรวม และกำมะถันไฟไรต์

ผลของเวลาที่มีต่อค่าความร้อน

รูปที่ 4.13 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าความร้อนของถ่านหิน และรูปที่ 4.14 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน พบว่ารูปทั้งสองมีแนวโน้มของกราฟที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันในทุกๆ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งเกิดเนื่องมาจากการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันในถ่านหินได้มากขึ้น ทำให้กำจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน และลดปริมาณได้มากขึ้น จึงมีค่าความร้อนที่สูงขึ้น โดยที่เวลา 8 ชั่วโมง มีค่าความร้อนของถ่านหินสูงสุด คือ 4103.57 แคลอรีต่อกรัม และมีร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนสูงสุดคือ 59.65

4.3.1 การศึกษาขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไฟไรต์

ในการอธิบายลำดับขั้นตอนการเข้าทำปฏิกิริยาของโซเดียมไอออน (Na^+) จากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบ Shrinking – Core Model โดยสมมติว่าอนุภาคของถ่านหินมีขนาดคงที่ในระหว่างเกิดปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ผ่านของโซเดียมไอออน (Na^+) ผ่านชั้นฟิล์ม

ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ผ่านของโซเดียมไอออนผ่านชั้นผิวเปลือกแกนกลางเข้าสู่แกนกลางที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 3 การทำปฏิกิริยาของโซเดียมไอออน กับกำมะถันไฟไรต์ที่แกนกลาง

โดยถ้าแต่ละขั้นตอนเป็นขั้นควบคุมอัตราของปฏิกิริยา จะมีความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับรัศมีแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา ดังนี้

ถ้าขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นขั้นควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

$$t/t^* = 1 - (r_c/R)^3 \quad \dots(2.34)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

$$t/t^* = 1 - 3(r_c/R)^2 + 2(r_c/R)^3 \quad \dots(2.41)$$

ถ้าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

$$t/t^* = 1 - (r_c/R) \quad \dots(2.46)$$

โดยสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของกัมมันต์ไฟโรต์ในเทอมของรัศมีแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$1 - x_B = (r_c/R)^3 \quad \dots (2.33)$$

- เมื่อ
- t = เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)
 - t^* = เวลาที่กัมมันต์ไฟโรต์ถูกกำจัดไปได้ 100%
 - r_c = รัศมีของแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา (เมตร)
 - R = รัศมีของอนุภาค (เมตร)

ในการหาขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยพลอตกราฟระหว่าง t/t^* กับ r_c/R ตามสมการที่ (2.34) (2.41) และ (2.46) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ตามทฤษฎี ดังแสดงวิธีการคำนวณในภาคผนวก ก. สำหรับข้อมูลการทดลอง นำมาคำนวณหาความเข้มข้นของกัมมันต์ไฟโรต์ในถ่านหินที่เวลาต่างๆ กัน ดังแสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ข. จากนั้นคำนวณสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกัมมันต์ไฟโรต์ได้จากสมการ (4.1)

$$x_B = 1 - (C_A/C_{A0}) \quad \dots (4.1)$$

- เมื่อ
- x_B = สัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกัมมันต์ไฟโรต์
 - C_A = ความเข้มข้นของกัมมันต์ไฟโรต์ในถ่านหินที่เวลาเริ่มต้น (โมลาร์)
 - C_{A0} = ความเข้มข้นของกัมมันต์ไฟโรต์ในถ่านหินที่เวลาใด ๆ (โมลาร์)

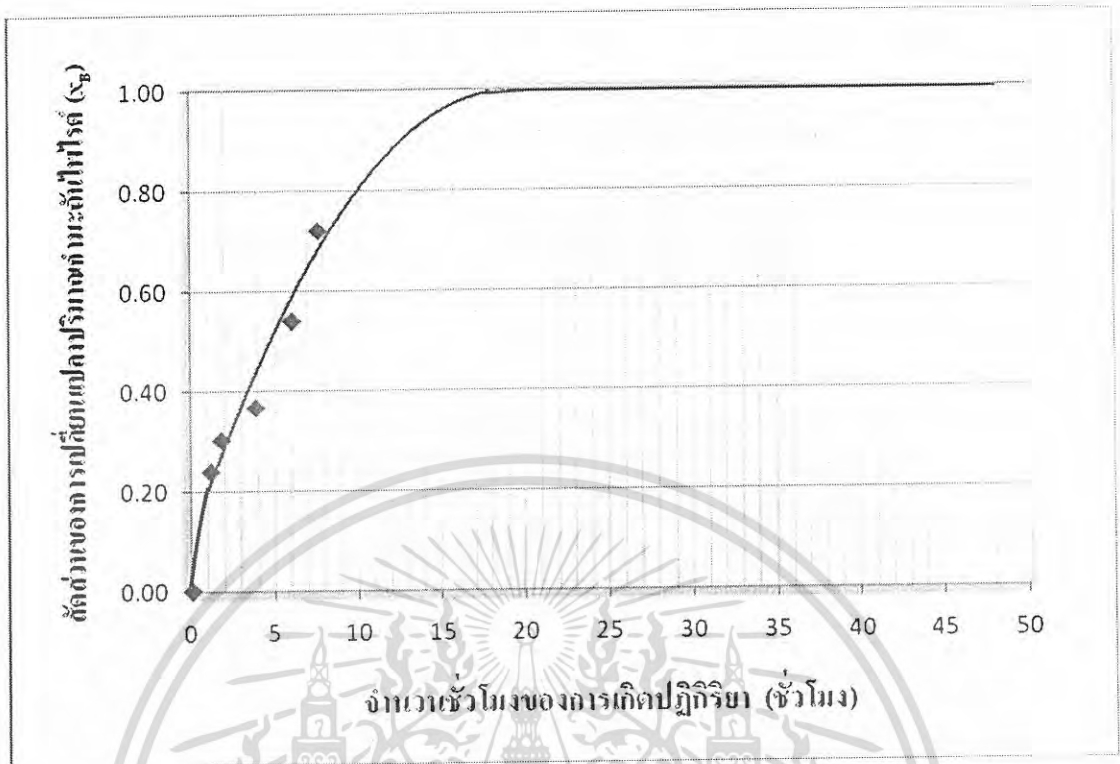
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นนำค่า x_B แทนในสมการ (2.33) เพื่อคำนวณหาค่า r_c/R ที่เวลาใด ๆ สำหรับค่า e^* ซึ่งเป็นเวลาที่กำมะถันไพไรต์ถูกกำจัดไปได้ 100% หรือ $x_B = 1$ สามารถทำได้โดย การประมาณจาก แนวโน้มของกราฟระหว่าง x_B กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.15 โดยความเข้มข้นของกำมะถันไพไรต์ และสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถันไพไรต์ที่เวลาต่างๆ กัน แสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าร้อยละของกำมะถันไพไรต์ (% Pyrite) ความเข้มข้นของกำมะถันไพไรต์ (C_A) และ สัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถันไพไรต์ (x_B) ในถ่านหินที่เวลาของ ปฏิกิริยาต่างๆ กัน

เวลาที่ใช้ในการทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ร้อยละของกำมะถัน ไพไรต์ (%)	ความเข้มข้นของ กำมะถันไพไรต์ (M)	สัดส่วนของการ เปลี่ยนแปลง ปริมาณกำมะถันไพไรต์ (x_B)
0	0.2983	5.1×10^{-4}	0.0000
1	0.2269	3.9×10^{-4}	0.2391
2	0.2085	3.6×10^{-4}	0.3009
4	0.1873	3.2×10^{-4}	0.3720
6	0.1355	2.3×10^{-4}	0.5455
8	0.0843	1.4×10^{-4}	0.7173

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกับอะตอม (x_B) กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสำหรับการประมาณค่า t^*

จากรูปที่ 4.15 เมื่อทำการประมาณค่า t^* โดยพิจารณาที่ปริมาณการกำจัดกำมะถัน 100% หรือ $x_B = 1$ พบว่าที่อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา 100°C ค่า t^* จะมีค่าประมาณ 20 ชั่วโมง และเมื่อทราบค่า t^* แล้ว จะทำให้สามารถคำนวณค่า t/t^* และ r_c/R จากสมการ (2.33) ซึ่งสรุปดังตารางที่ 4.7

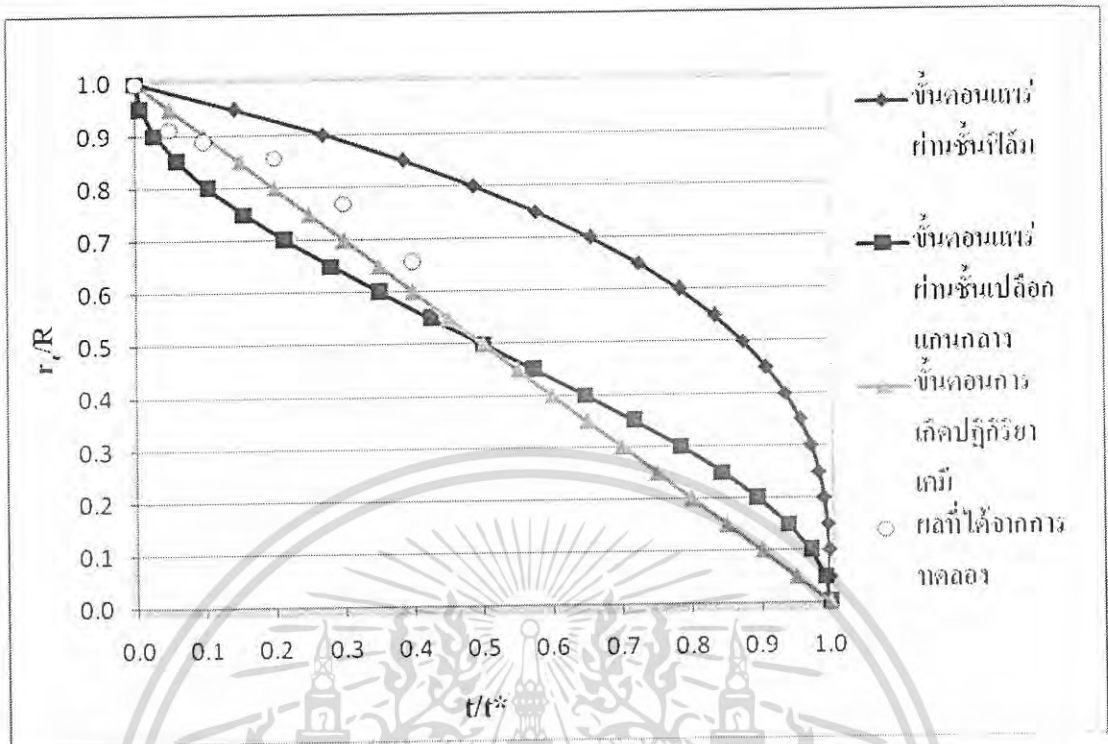
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 ค่าสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถันไฟโรสต์ (x_B) t/t^* และ r_c/R ของ
 ปฏิบัติการกำจัดกำมะถันไฟโรสต์ที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	สัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณ กำมะถันไฟโรสต์ (x_B)	r_c/R	t/t^*
0	0.0000	1.0000	0.0000
1	0.2391	0.9129	0.0500
2	0.3009	0.8875	0.1000
4	0.3720	0.8563	0.2000
6	0.5455	0.7688	0.3000
8	0.7173	0.6563	0.4000

และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t/t^* กับ r_c/R ตามสมการที่ (2.34), (2.41) และ (2.46) แสดงในรูปที่ 4.16 โดยเมื่อนำ t/t^* และ r_c/R จากการทดลองที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน ไปพลอตในรูปที่ 4.16 จะสามารถหาขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยาได้ โดยพิจารณาจากความสัมพันธ์ของ t/t^* กับ r_c/R ของการทดลองว่าสอดคล้องกับความสัมพันธ์ของสมการที่ (2.34) (2.41) หรือ (2.46) สมการใดมากที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 การหาขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.16 สามารถสรุปได้ว่าขั้นตอนที่ควบคุมอัตราของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไพไรต์ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยจะเห็นได้ว่าทุกๆ ช่วงเวลาของการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถัน ความสัมพันธ์ของ t/t^* กับ r_c/R จะสอดคล้องกับความสัมพันธ์ตามทฤษฎีของสมการที่ (2.46) มากที่สุด

ส่วนขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มตามสมการที่ (2.34) ไม่ใช่ขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา เนื่องจากในขณะที่ทำปฏิกิริยามีการปั่นกวาดด้วยความเร็วรอบสูงพอสมควร ทำให้ด้านหินมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลา ซึ่งส่งผลให้ชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบด้านหินมีความบางมาก ดังนั้นความต้านทานต่อการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของโซเดียมไอออน จะน้อยกว่าเมื่อเทียบกับความต้านทานการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลาง

และเมื่อพิจารณาความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์กับความเข้มข้นของกำมะถันไพไรต์ในด้านหิน พบว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีค่ามากกว่าความเข้มข้นของกำมะถันไพไรต์ในด้านหินในปริมาณมาก ซึ่งน่าจะมากพอที่จะทำให้ปริมาณของโซเดียมไอออน เข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันไพไรต์ได้อย่างทั่วถึง และจากความแตกต่างของความเข้มข้น (Concentration gradient) ระหว่างโซเดียมไอออนในสารละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และในถ่านหินที่มาก จึงส่งผลให้โซเดียมไอออนแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางได้อย่างรวดเร็ว จากเหตุผลดังกล่าวนี้เอง ขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาจึงไม่เป็น ขั้นตอนการควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

4.3.2 การศึกษาอัตราของปฏิกิริยาเคมีของกำมะถันไฟไรต์

4.3.2.1 การหาอันดับของปฏิกิริยาของกำมะถันไฟไรต์

เมื่อสมมติให้ C_{B_0} มีค่าคงที่ จะได้ว่า

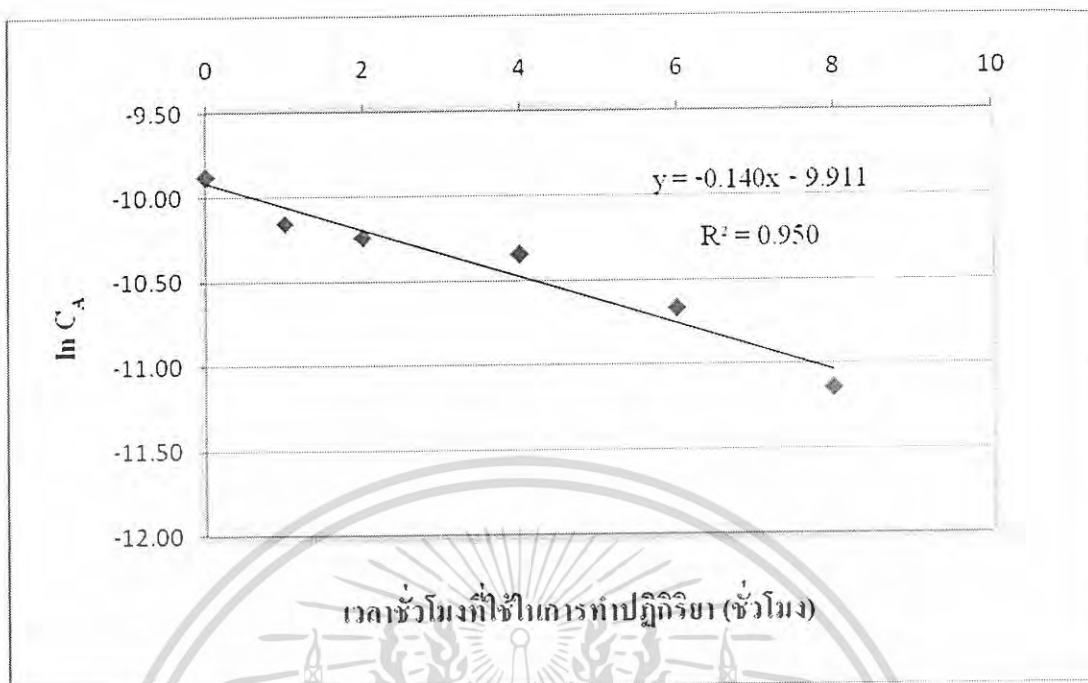
$$-r_A = k' C_A^\alpha \quad \dots (2.48)$$

เมื่อ r_A = อัตราของการเกิดปฏิกิริยา
 C_A = ความเข้มข้นของกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหิน (mol/l)

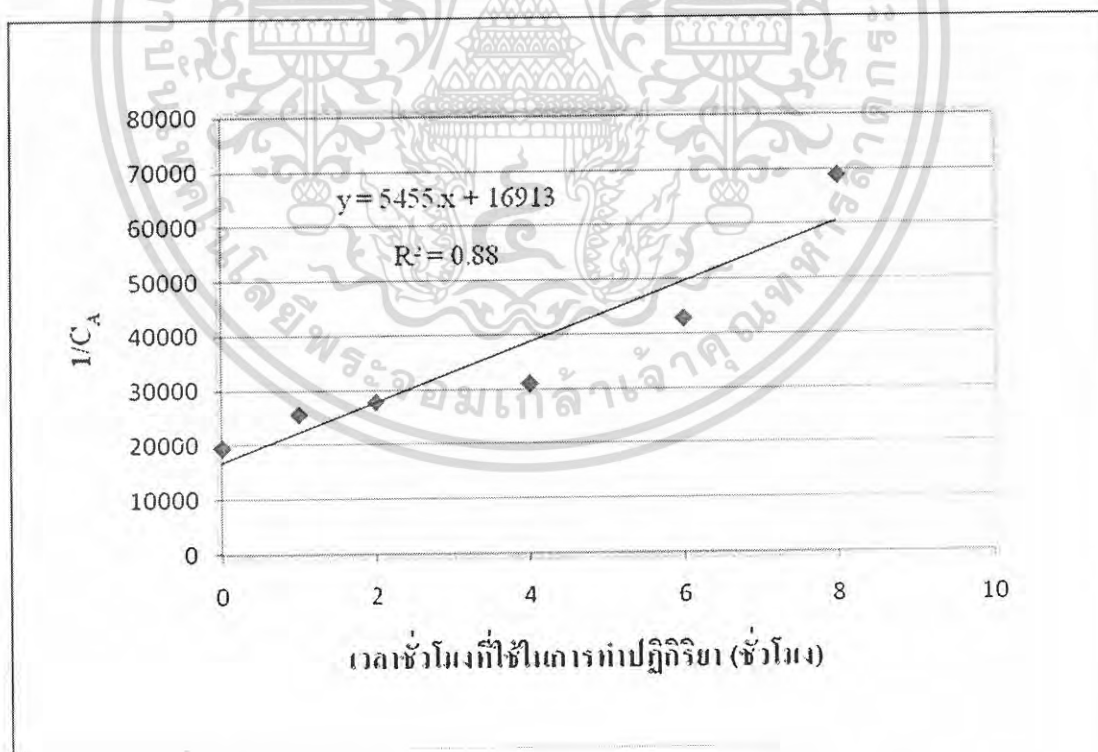
ในการหาอันดับของปฏิกิริยา จะใช้วิธีอินทิกรัล (Integral method) โดยสมมติอันดับของปฏิกิริยา แล้วนำความเข้มข้นของกำมะถันไฟไรต์ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามาพลอตตามความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับนั้นๆ ซึ่งถ้ามีความสัมพันธ์กันในลักษณะของกราฟเส้นตรง แสดงว่าอันดับของปฏิกิริยาเป็นดังที่สมมติ

ถ้าสมมติให้ $\alpha = 1$ เมื่อพลอตกราฟระหว่าง $\ln C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จะมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง และถ้า $\alpha = 2$ เมื่อพลอตกราฟระหว่าง $1/C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จะได้ความสัมพันธ์เส้นตรง

จากค่า C_A และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในตารางที่ 4.6 สามารถนำมาหาอันดับของปฏิกิริยาเคมีของการกำจัดกำมะถันไฟไรต์ได้ โดยการเปรียบเทียบกราฟระหว่าง $\ln C_A$ กับจำนวนเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และ $1/C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.17 และ 4.18



รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการทดลอง เมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา พบว่าปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไพไรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับไพไรต์ เนื่องจากกราฟระหว่าง $\ln C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และ $1/C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง และเมื่อพิจารณาค่ากำลังสองของสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (The coefficient of determination; R^2) พบว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีค่า R^2 สูงกว่าหรือใกล้เคียง 1 มากกว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C_A$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

และจากการที่ปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่งนั้น อาจเป็นผลเนื่องมาจากความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ มากกว่าความเข้มข้นของกำมะถันไพไรต์มาก เมื่อเวลาของการเกิดปฏิกิริยาดำเนินไป ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะลดลงไปเพียงเล็กน้อย จนเสมือนว่าความเข้มข้นนั้นคงที่ตลอดเวลา หรืออาจจะกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแฝง (Pseudo first-order reaction)

4.3.2.2 การหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเคมี (Rate constant)

จากการหาอันดับของปฏิกิริยา พบว่าปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันไพไรต์ กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแฝง ซึ่งทำให้สมการอัตราของปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - k't \quad \dots(2.50)$$

ซึ่งสามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถันได้ ดังนี้

$$x_B = 1 - (C_A/C_{A0}) \quad \dots(4.1)$$

ดังนั้น

$$C_A/C_{A0} = 1 - x_B$$

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

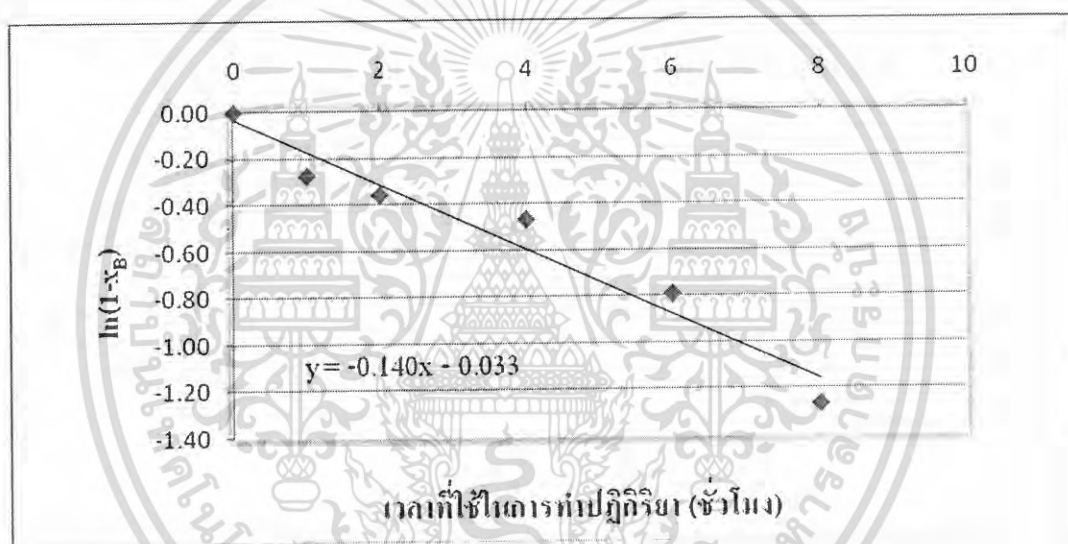
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

$$\ln(1-x_B) = -k't \quad \dots(4.2)$$

เมื่อ k' = ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา

และจะเห็นได้ว่าสมการที่ (4.2) มีลักษณะเป็นเส้นตรง เมื่อเทียบกับสมการเส้นตรง ($y = mx+C$) และเมื่อทำการพลอตกราฟระหว่าง $\ln(1-x_B)$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จะทำให้หาค่าคงที่อัตราได้จากความชันของกราฟ ดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1-x_B)$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1-x_B)$ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-k'$ ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาค่า k' ได้ ดังนี้

$$-k' = \text{ความชันของกราฟ}$$

$$-k' = -0.140$$

ดังนั้น

$$k' = 0.140 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในการนำถ่านหินไปใช้งาน การปรับปรุงคุณภาพของถ่านหินให้เหมาะสมเป็นสิ่งสำคัญ โดยต้องคำนึงถึงสมบัติเริ่มต้นของถ่านหิน และปัญหามลภาวะอันเกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน เนื่องจากกำมะถันในถ่านหินก่อให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยอาศัยปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง โดยใช้ถ่านหินขนาด 183-224 ไมโครเมตร ปริมาณถ่านหิน 30 กรัมต่อสารละลายต่าง 300 มิลลิลิตร อัตราเร็วในการกวนสารละลาย 500 รอบต่อนาที ซึ่งสามารถแบ่งงานวิจัยออกเป็น 3 ส่วน คือ การศึกษาสมบัติของถ่านหินก่อนการกำจัดกำมะถันเป็นส่วนแรก การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินกับสารละลายต่าง โดยพิจารณาจากอิทธิพลชนิดสารละลาย ความเข้มข้นสารละลาย เป็นส่วนที่สอง และในที่สุดท้ายเป็นการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถัน โดยนำสารละลายมาทำปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันที่เวลาต่างๆ เพื่อศึกษาหาอันดับของปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตราเร็ว และขั้นตอนการควบคุมปฏิกิริยา จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1 สมบัติของถ่านหินก่อนการกำจัดกำมะถัน

ถ่านหินที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้เป็นถ่านหินจากจังหวัดลำปาง ซึ่งก่อนการกำจัดกำมะถันในถ่านหินจะมีค่าความร้อน 2570.33 แคลอรีต่อกรัม ปริมาณกำมะถันรวมร้อยละ 2.24 ซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วยกำมะถันอินทรีย์ถึงร้อยละ 1.07 นอกนั้นเป็นกำมะถันไพไรต์ร้อยละ 0.30 และกำมะถันซัลเฟตร้อยละ 0.87 ตามลำดับ

5.1.2 ผลของชนิด ความเข้มข้นสารละลาย ในการทำปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง

ในการทำปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารละลายต่าง พบว่า สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ให้ผลในการกำจัดกำมะถันดีที่สุดคือ มีร้อยละการลดลงของปริมาณกำมะถันรวม 66.49 และร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน 38.97 ในขณะที่สารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ให้ผลการกำจัดกำมะถันดีที่สุด คือมีร้อยละ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การลดลงของปริมาณกำมะถันรวม 40.53 และร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน 13.52 ดังนั้นจะเห็นได้ว่า สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ให้ผลการกำจัดกำมะถันที่ดีกว่าสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นจึงเลือกใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ในการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถัน

5.1.3 ผลจากการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถัน

ในการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถัน สามารถหาเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาได้ โดยพบว่า การเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (Contact time) ของโลหะไอออนกับกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหิน ทำให้โลหะไอออนจะทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟไรต์ได้นานขึ้น ทำให้กำจัดกำมะถันได้มากขึ้น ค่าความร้อนจึงมากขึ้น โดยที่เวลา 8 ชั่วโมง ร้อยละการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของสมบัติต่างๆ ของถ่านหินจะมีค่ามากที่สุด โดยมีร้อยละการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนเป็น 59.65 ร้อยละการลดลงของกำมะถันรวมเป็น 78.20

อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับกำมะถันไฟไรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 โดยมีค่าคงที่อัตราเร็วตามกฎของอาร์เรเนียส คือ 0.140 ต่อชั่วโมง และขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยาโดยใช้แบบจำลองแบบ Shrinking – Core Model คือ ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไฟไรต์ ในแง่ของการหาขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยาเพิ่มเติม โดยศึกษาเวลาหลายๆ ค่า และใช้ช่วงเวลานานมากขึ้น เพื่อให้การหาเวลาที่กำมะถันไฟไรต์ถูกกำจัด 100 เปอร์เซ็นต์ (*) ถูกต้องมากขึ้น และในการหาอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตรา โดยเปลี่ยนอุณหภูมิหลายๆ ค่าเพื่อให้ได้สมการของค่าคงที่อัตราที่ถูกต้องมากขึ้น
2. ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถัน โดยการทำให้ปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันซ้ำ

เอกสารอ้างอิง

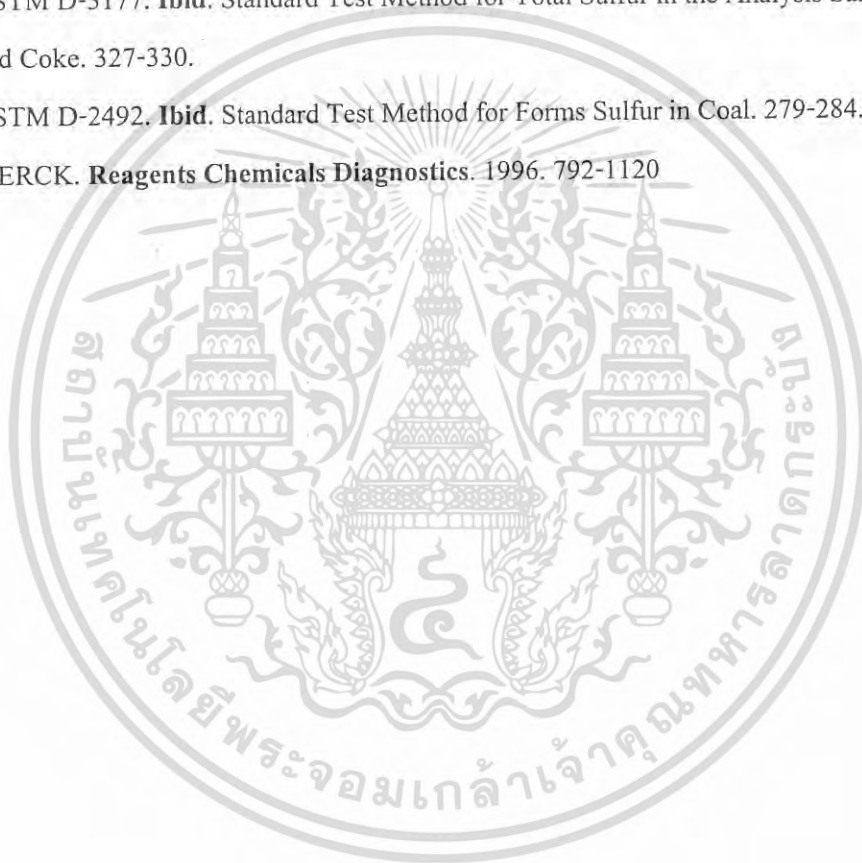
- [1] เกริกชัย สุกาญจน์ ที. 2529. ไอ้ น้ำ และพลังงานจากถ่านหิน. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [2] ประเสริฐ ชุมรัมย์ และคณะ. 2538. เทคโนโลยีการทำเหมืองถ่านหิน. กรุงเทพมหานคร : การไฟฟ้าฝ่ายผลิต แห่งประเทศไทย.
- [3] Speight J.G. 1994. **The Chemistry and Technology of Coal.** 2nd ed. New York: Marcel Dekker.
- [4] Eliot R.C. 1978. **Coal Desulfurization Prior to Combustion.** New Jersey: Park Ridge. 33-51.
- [5] Calkin W.H. 1994. **The Chemical forms of sulfur in coal: a review.** Fuel. 73 (3-4) : 475-484.
- [6] Prasassarakich P., Thaweessri T. 1996. **Kinetics of coal desulfurization with sodium benzoxide.** Fuel. 75(7): 816-820.
- [7] Celik M.S., Yildirim I. 2000. **A new physical process for desulfurization of low-rank coals.** Fuel. 79: 1665-1669.
- [8] Yaman S., Kucuk Bayrak S. 1997 **Sulfur removal from lignite by oxydesulfurization using fly Ash.** Fuel. 76(1): 73-77.
- [9] Prasassarakich P., Punsuvon V. 1986. **Coal desulfurization by oxidation.** J. Sci. Res. Chula.Univ. 11(1) : 59-67.
- [10] ปวีณา เจนบุรณะพันธ์ และ อัญชลี เกียรติพัฒนา ปริชญานิพนธ์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [11] Jagtap S.B., Wheelock T.D. 1995. **Coal desulfurization by ferric chloride.** Fuel Processing Technology. 43: 227-242.
- [12] Araya P.E., Baidilla-Ohlbaum R. and Droguett S.E. 1981. **Study of the treatment of subbituminous coals by NaOH solutions.** Fuel. 60: 1127-1130.
- [13] Yang R.T., Das S.K. and Tsai B.M.C. 1985 **Coal demineralization using sodium hydroxide and acid solutions.** Fuel. 64: 735-742.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [14] Prasassarakich P., Sirijeerachai G. 1986 **Coal oxydesulfurization in alkaline solution**. Res. Chula. Univ Journal. 11(2) : 123-130.
- [15] Mukherjee S., Borthakur P.C. 2003. **Effect of leaching high sulphur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and sulphur**. Fuel. 82 (7): 783-788.
- [16] Kara H., Ceylan R. 1988. **Removal of sulphur for four Central Anatolian lignites by NaOH**. Fuel. 67: 170-172.
- [17] Kusakabe K., Orita M., Kato K., Morooka S., Kato Y. and Kusunoki K. 1989 **Simultaneous Desulfurization and demineralization of coal**. Fuel. 68: 396- 399.
- [18] Lee S.H., Shon E.K. 1997. **Effect of molten caustic leaching on the combustion characteristics of Anthracite**. Fuel. 76 (3) : 241-246.
- [19] สุรัชย์ วรธรรมดี. 2546. **การกำจัดกำมะถันด้วยสารละลายต่าง**. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมปิโตรเคมี บัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [20] กัญญา บุญเกียรติ. 2536. **การคำนวณขั้นต้นในวิชาวิศวกรรมเคมี**. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [21] ประเสริฐ เทียนนิมิต ขวัญชัย สินทร์พยัคฆ์ และปานเพชร ชินินทร 2521. **เชื้อเพลิง และสารหล่อลื่น**. กรุงเทพมหานคร : บริษัทซีเอ็ดยูเคชั่นจำกัด
- [22] Meyer R.A. 1981. **Coal Handbook Volumn I**. 1st ed. New York: Marcel Dekker.
- [23] ปัญญา แดงวิไลทัศนธ์. 2543. **แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการเกิดออกไซด์ของกำมะถันจากการเผาไหม้ของถ่านหินผง**. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเครื่องกล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [24] กรมควบคุมมลพิษ (คพ.) **มาตรฐานคุณภาพอากาศ**. [Online]. Available: <http://www.pcd.go.th>
- [25] สุวพันธ์ นิลายน. 2533. **สภาพอากาศกับปัญหาหมอกควันโรงไฟฟ้าพลังงานความร้อนแม่เมาะ**. วารสาร กพผ. ปีที่ 1 (เล่มที่ 4) หน้า 32 - 39.
- [26] Johnson H.R., Littler D.J. 1989. **The Problem of Sulfur**. **Review in Coal Science**. IEA Coal Research. Eds. London: Butterworths Scientific Publications. 1-52.
- [27] Levenspiel O. 1972. **Chemical Reaction Engineering**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [28] อรุณี คงศักดิ์ไพศาล. **ปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ 1** โครงการตำราภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2543.
- [29] ASTM D-3174. 1922. **Annual Book of ASTM Standards, section 5 Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels.** Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke From Coal. vol. 05.05 Gaseous Fuels; Coals and Coke. 318 - 320.
- [30] ASTM D-2015. **Ibid.** Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter. 256-263.
- [31] ASTM D-3177. **Ibid.** Standard Test Method for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke. 327-330.
- [32] ASTM D-2492. **Ibid.** Standard Test Method for Forms Sulfur in Coal. 279-284.
- [33] MERCK. **Reagents Chemicals Diagnostics.** 1996. 792-1120



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การคำนวณหาขั้นตอนการควบคุมปฏิกิริยาการกำจัดกัมมันตตามแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบ
แกนกลางหดตัวที่ยังไม่ได้เกิดปฏิกิริยา (Shrinking - Core Model; SCM)

จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบแกนกลางหดตัวที่ยังไม่ได้เกิดปฏิกิริยา (Shrinking - Core Model; SCM) ซึ่งเป็นการกล่าวถึงปฏิกิริยาของอนุภาคของแข็ง กับของไหลซึ่งไม่ใช่ระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นแบบจำลองนี้จึงสามารถหาขั้นตอนการควบคุมปฏิกิริยาได้ โดยสามารถแบ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ผ่านของสารละลายต่าง ผ่านชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบอนุภาคไปยังพื้นที่ผิวของอนุภาคด้านหิน

ขั้นตอนที่ 2 การแทรกซึม และการแพร่ผ่านของสารละลายต่าง เกิดขึ้นผ่านชั้นของเถ้าไปยังผิวของแกนกลางที่ยังไม่ได้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคของด้านหิน

ขั้นตอนที่ 3 ปฏิกิริยาระหว่างสารละลายต่าง กับอนุภาคของด้านหิน ซึ่งสามารถหาขั้นตอนการควบคุมปฏิกิริยาได้ โดยการสมมติให้ขั้นตอนที่ 1 2 และ 3 เป็นขั้นตอนการควบคุมปฏิกิริยา โดยสมการความสัมพันธ์ระหว่าง t/t^* และ r_c/R ของแต่ละขั้นตอน เป็นดังนี้

ถ้าขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

$$t/t^* = 1 - (r_c/R)^3 \quad \dots(2.34)$$

ถ้าขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลางเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

$$t/t^* = 1 - 3(r_c/R)^2 + 2(r_c/R)^3 \quad \dots(2.41)$$

ถ้าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

$$t/t^* = 1 - (r_c/R) \quad \dots(2.46)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นทำการกำหนดค่า r_c/R ให้มีค่าอยู่ในช่วงตั้งแต่ 0 ถึง 1 แล้วแทนค่าลงในสมการที่ (2.34) (2.41) และ (2.46) จะได้ค่า t/t^* ของแต่ละขั้นตอนตามลำดับ ดังตารางที่ ก.1

ตารางที่ ก.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง r_c/R และ t/t^* ของแต่ละขั้นตอนตามแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบแกนกลางหดตัวที่ไม่เกิดปฏิกิริยา (Shrinking - Core Model) เมื่อกำหนดให้ค่า r_c/R มีค่าอยู่ในช่วงตั้งแต่ 0 ถึง 1

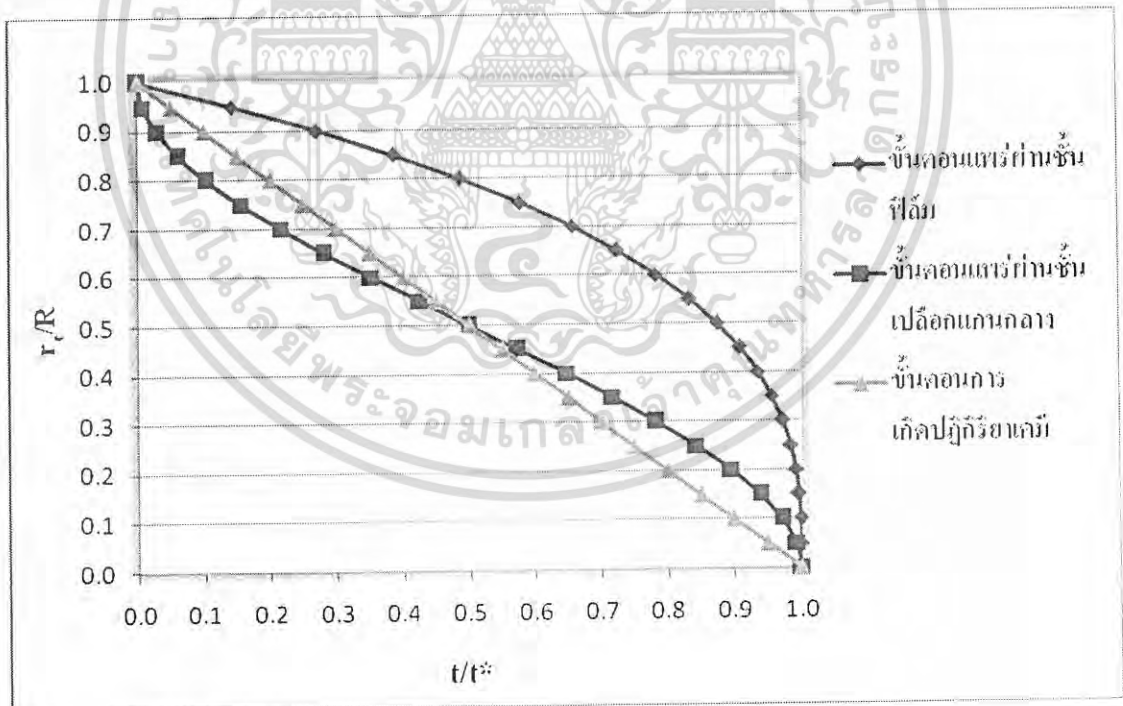
r_c/R	ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม $t/t^* = (r_c/R)^3$	ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลาง $t/t^* = 1 - 3(r_c/R)^2 + (r_c/R)^3$	ขั้นตอนที่ 3 การเกิดปฏิกิริยาเคมี $t/t^* = 1 - (r_c/R)$
0.00	1.0000	1.0000	1.0000
0.05	0.9999	0.9928	0.9500
0.10	0.9990	0.9720	0.9000
0.15	0.9966	0.9393	0.8500
0.20	0.9920	0.8960	0.8000
0.25	0.9844	0.8438	0.7500
0.30	0.9730	0.7840	0.7000
0.35	0.9571	0.7183	0.6500
0.40	0.9360	0.6480	0.6000
0.45	0.9089	0.5748	0.5500
0.50	0.8750	0.5000	0.5000
0.55	0.8336	0.4253	0.4500
0.60	0.7840	0.3520	0.4000
0.65	0.7254	0.2818	0.3500
0.70	0.6570	0.2160	0.3000
0.75	0.5781	0.1563	0.2500
0.80	0.4880	0.1040	0.2000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.1 (ต่อ) ความสัมพันธ์ระหว่าง r_c/R และ t/t^* ของแต่ละขั้นตอนตามแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบแกนกลางหดตัวที่ไม่เกิดปฏิกิริยา (Shrinking - Core Model) เมื่อกำหนดให้ค่า r_c/R มีค่าอยู่ในช่วงตั้งแต่ 0 ถึง 1

r_c/R	ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม $t/t^* = (r_c/R)^3$	ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ผ่านชั้นเปลือกแกนกลาง $t/t^* = 1 - 3(r_c/R)^2 + (r_c/R)^3$	ขั้นตอนที่ 3 การเกิดปฏิกิริยาเคมี $t/t^* = 1 - (r_c/R)$
0.85	0.3859	0.0607	0.1500
0.90	0.2710	0.0280	0.1000
0.95	0.1426	0.0073	0.0500
1.00	0.0000	0.0000	0.0000

จากนั้นนำค่าที่ได้ไปพลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง r_c/R กับ t/t^* เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐานในการเทียบหาขั้นตอนการควบคุมอัตราของปฏิกิริยา ดังรูปที่ ก.1



รูปที่ ก.1 กราฟมาตรฐานที่ใช้ในการหาขั้นตอนการควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

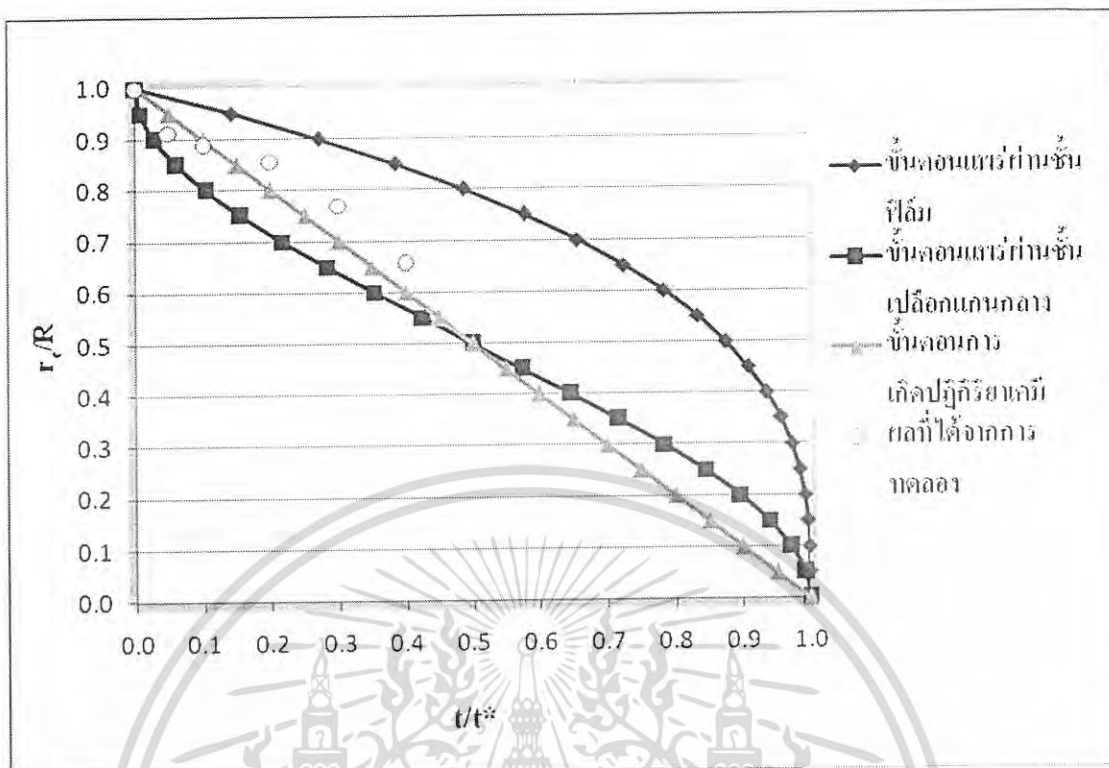
แล้วทำการหาค่า r_c/R และ t/t^* จากการทดลอง สำหรับค่า t^* ซึ่งเป็นเวลาที่กำมะถันไฟไรต์ถูกกำจัดไปได้ 100% หรือ $x_B = 1$ สามารถทำได้โดย การประมาณจากแนวโน้มของกราฟระหว่าง x_B กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งค่า r_c/R และ t/t^* ที่ได้จากการทดลอง แสดงในตารางที่ ก.2

ตารางที่ ก.2 ค่าสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถันไฟไรต์ (x_B), t/t^* และ r_c/R ของปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไฟไรต์ที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	สัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณ กำมะถันไฟไรต์ (x_B)	r_c/R	t/t^*
0	0.0000	1.0000	0.0000
1	0.2391	0.9129	0.0500
2	0.3009	0.8875	0.1000
4	0.3720	0.8563	0.2000
6	0.5455	0.7688	0.3000
8	0.7173	0.6563	0.4000

จากนั้นนำค่า r_c/R และ t/t^* ที่ได้จากการทดลอง ไปพลอตลงในกราฟมาตรฐาน ดังรูปที่ ก.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.2 การหาขั้นตอนควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

ซึ่งถ้าค่าที่ได้จากการทดลองมีความสัมพันธ์กับขั้นตอนใดของการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด
ขั้นตอนนั้นจะเป็นขั้นตอนการควบคุมอัตราของปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

การคำนวณความเข้มข้นของกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหิน

การคำนวณความเข้มข้นของกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินสามารถทำได้ดังนี้

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

$$\text{ร้อยละกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหิน} = Y$$

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

$$\text{ถ่านหิน } 100 \text{ กิโลกรัม มีกำมะถันไฟไรต์} = Y \text{ กิโลกรัม}$$

$$\text{ถ่านหิน } m \text{ กิโลกรัม มีกำมะถันไฟไรต์} = mY/100 \text{ กิโลกรัม}$$

$$\text{กำมะถัน } 64 \text{ กิโลกรัม เป็นไฟไรต์} = 119.98 \text{ กิโลกรัม}$$

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

$$= \frac{mY}{100 \times 64} \text{ กิโลโมล}$$

$$\text{ดังนั้น ความเข้มข้นของกำมะถันไฟไรต์} = \frac{mY/(100 \times 64)}{m/\rho}$$

$$= \frac{\rho Y}{(100 \times 64)} \text{ kmol/m}^3$$

ตารางที่ ข.1 การคำนวณหาร้อยละกำมะถันไฟไรต์จากร้อยละของเหล็ก

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ร้อยละของเหล็ก (%)	ร้อยละของกำมะถันไฟไรต์ (%)	ร้อยละการลดลงของกำมะถันไฟไรต์ (%)	ความเข้มข้นของกำมะถันไฟไรต์ (M)
0	0.2598	0.2983	0.0000	5.1×10^{-4}
1	0.1977	0.2269	23.9113	3.9×10^{-4}
2	0.1816	0.2085	30.0948	3.6×10^{-4}
4	0.1632	0.1873	37.2023	3.2×10^{-4}
6	0.1181	0.1355	54.5540	2.3×10^{-4}
8	0.0734	0.0843	71.7305	1.4×10^{-4}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้