การแจกแจงผลิตภัณฑ์และพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สต่างๆ

นางสาวอุบลรัชต์ ลิ้มประภาสิริกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6797-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PRODUCT DISTRIBUTION AND SULFUR BEHAVIOR DURING COAL PYROLYSIS IN VARIOUS GAS ATMOSPHERES

Miss Ubonrat Limpraparsirikul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2004
ISBN 974-17-6797-8

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การแจกแจงผลิตภัณฑ์และพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สต่างๆ
โดย	นางสาวอุบลรัชต์ ลิ้มประภาสิริกุล
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)

.... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

.... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาบดี)

.... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

อุบลรัชต์ ลิ้มประภาสิริกุล : การแจกแจงผลิตภัณฑ์และพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สต่างๆ (PRODUCT DISTRIBUTION AND SULFUR BEHAVIOR DURING COAL PYROLYSIS IN VARIOUS GAS ATMOSPHERES) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศ.ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: รศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, จำนวน 99 หน้า. ISBN 974–17-6797-8.

การขจัดสารประกอบกำมะถันของถ่านหินลิกไนต์ถูกดำเนินการโดยกระบวนการไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา อัตราการไหลแก๊ส และบรรยากาศแก๊ส ผลของภาวะพบว่าอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดที่มีผลต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ นอกเหนือจากสมบัติของถ่านหิน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที ในบรรยากาศไนโตรเจน พบว่าร้อยละการขจัดกำมะถันรวมเป็น 65 ซึ่งร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์, กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์เป็น 90, 89 และ 50 ตามลำดับ ในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน และแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที พบว่าร้อยละการขจัดกำมะถันรวมสูงสุดเป็น 66 และ 69 ตามลำดับ ในบรรยากาศแก๊สผสมขจัดกำมะถันไพไรต์ได้ดีกว่าในบรรยากาศไนโตรเจนทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนสูงกว่า ในบรรยากาศแก๊สผสมทุกช่วงอุณหภูมิให้ค่าการขจัดกำมะถันซัลเฟตต่ำกว่าในบรรยากาศไนโตรเจน การขจัดกำมะถันอินทรีย์มีผลมากในช่วงอุณหภูมิสูง (700 – 800 องศาเซลเซียส) สำหรับบรรยากาศไนโตรเจน และบรรยากาศแก๊สผสม นอกจากนั้นการขจัดกำมะถันในถ่านหินเถ้าสูงให้ค่าการขจัดกำมะถันรวมต่ำกว่าในถ่านหินเถ้าต่ำ

ภาควิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต..
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา................................
ปีการศึกษา	2547	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..............................

4672511923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: COAL PYROLYSIS / COAL / DESULFURIZATION

UBONRAT LIMPRAPARSIRIKUL : PRODUCT DISTRIBUTION AND SULFUR BEHAVIOR DURING COAL PYROLYSIS IN VARIOUS GAS ATMOSPHERES. THESIS ADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D, THESIS CO-ADVISOR : SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Dr. de l' INPT., 99 pp. ISBN 974-17-6797-8.

Pyrolysis desulfurization of lignite was performed in a fixed-bed reactor. The experiments were carried out to investigate the effects of temperature, reaction time, gas flow rate and gas atmospheres. The results obtained indicated that, besides coal properties, temperature is the most important factor, which affects the product distribution of pyrolysis. The total sulfur removal of lignite at 800^{o}C and gas flow rate of 1.5 l/min in nitrogen atmosphere was 64% in which pyritic, sulfate and organic sulfur removal was 90, 89 and 50%, respectively. In nitrogen and hydrogen atmosphere and nitrogen and carbondioxide atmosphere, at 800^{o}C and gas flow rate of 1.0 l/min the total sulfur removal was 66 and 69%, respectively. The gas mixture atmosphere gave the higher pyritic sulfur removal than nitrogen atmosphere at all temperatures due to the higher heat transfer coefficient of carbondioxide. But the gas mixture atmosphere yielded the lower sulfate sulfur removal than nitrogen atmosphere. The high temperatures (700 – 800^{o}C) was more effected on the organic sulfur removal for nitrogen and gas mixture atmospheres. In addition, the high-ash coal exhibited the lower sulfur removal than low-ash coal.

Department Chemical Technology	Student's signature………….………………..
Field of study Chemical Technology	Advisor's signature………..……………..
Academic year 2004	Co-Advisor's signature…………………….....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย และให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดียิ่ง รวมทั้งกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาบดี และอาจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย ที่ได้ให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะต่างๆ

งานวิจัยเรื่อง “การแจกแจงผลิตภัณฑ์และพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สต่างๆ” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี รวมถึงทุนบัณฑิตวิทยาลัย ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย (โรงไฟฟ้าแม่เมาะ) ที่กรุณาอนุเคราะห์ตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและให้คำแนะนำต่าง ๆ ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ช่วยเหลือตั้งแต่เริ่มดำเนินการวิจัยและเป็นกำลังใจให้จนกระทั่งทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.. ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.. จ

กิตติกรรมประกาศ... ฉ

สารบัญ... ช

สารบัญตาราง.. ญ

สารบัญภาพ.. ฎ

บทที่

1 บทนำ 1

2 วารสารปริทัศน์ 3

2.1 ถ่านหิน...3

2.1.1 โครงสร้างและองค์ประกอบของถ่านหิน 3

2.1.2 การจำแนกถ่านหิน...6

2.2 ส่วนประกอบของถ่านหิน...8

2.2.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ...9

2.2.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ...11

2.3 วิธีการพัฒนาถ่านหิน 11

2.4 การใช้ประโยชน์จากถ่านหิน 12

2.5 กำมะถันในถ่านหิน 13

2.5.1 กำมะถันอนินทรีย์...13

2.5.2 กำมะถันอินทรีย์ 14

2.6 การขจัดกำมะถันในถ่านหิน..15

2.7 ไพโรไลซิส 18

2.8 การขจัดกำมะถันโดยไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ 22

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 25

3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง..28

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง 28

3.2 ถ่านหินและสารเคมี 31

หน้า

3.3 การดำเนินการวิจัย 31
3.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย 34
3.5 การคำนวณ 35
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง...37
4.1 การวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้น..37
4.2 ผลการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลในบรรยากาศแก๊ส
ไนโตรเจนต่อร้อยละการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินแม่เมาะ1 39
4.3 ไพโรไลซิสในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน 46
4.3.1 ผลของอุณหภูมิเตาเผา 46
4.3.2 ผลของเวลาไพโรไลซิส...50
4.3.3 ผลของอัตราการไหลแก๊ส 53
4.4 ไพโรไลซิสในบรรยากาศแก๊สต่างๆ...56
4.4.1 ผลของบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน 56
4.4.2 ผลของบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์...59
4.4.3 การเปรียบเทียบผลวิเคราะห์ถ่านชาร์ในบรรยากาศแก๊สต่างๆ.....62
4.5 ผลของชนิดถ่านหินในบรรยากาศแก๊สต่างๆ...64
4.6 การเปรียบเทียบร้อยละการขจัดกำมะถันรวม.......................................67
4.7 ผลการวิเคราะห์ถ่านชาร์ด้วยเครื่อง FT-IR...68
4.8 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส 70
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ...71
5.1 สรุปผลการทดลอง...71
5.2 ข้อเสนอแนะ...73

รายการอ้างอิง...74

ภาคผนวก..77
ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณ 78
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์สมบัติถ่านหิน..80
ภาคผนวก ค ตัวอย่างการคำนวณสมบัติของถ่านหินแม่เมาะ 91

หน้า

ภาคผนวก ง การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของแข็งด้วย FT - IR 95
ภาคผนวก จ การวิเคราะห์ความเข้มข้นของเหล็กด้วย AAS...........................97
ภาคผนวก ฉ การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโดยแก๊สโครมาโทกราฟ..................98

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์...99

สารบัญตาราง

ตาราง หน้า

2.1 การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา 6
2.2 ปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นของกำมะถันอนินทรีย์ระหว่างไพโรไลซิสถ่านหิน....23
2.3 ปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นของกำมะถันอินทรีย์ระหว่างไพโรไลซิสถ่านหิน 24
3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา....32
4.1 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ....38
4.2 ผลการทดลองจากภาวะการทดลองเชิงแฟกทอเรียลทอเรียลภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน....39
4.3 การวิเคราะห์ Factor effect estimate และ SS ของร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหินจากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน....42
4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหินจากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน 42
4.5 ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหินที่ได้จากการทดลองและการคำนวณและส่วนตกค้าง....43
4.6 การวิเคราะห์ Factor effect estimate และ SS ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินจากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน....44
4.7 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินจากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน 44
4.8 ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินที่ได้จากการทดลองและการคำนวณ และส่วนตกค้าง....45
4.9 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน....48
4.10 ผลของเวลาไพโรไลซิสถ่านหินต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน....51
4.11 ผลของอัตราการไหลแก๊สต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน....54
4.12 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน 57

ตาราง หน้า

4.13 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันใน บรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ 60
4.14 ผลของชนิดถ่านหินไพโรไลส์ในบรรยากาศของแก๊สต่างๆ.......................................65
4.15 การเปรียบเทียบร้อยละการขจัดกำมะถันที่ได้ของงานวิจัยอื่นๆ กับงานวิจัยนี้...........67
4.16 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลส์ถ่านหินใน บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน..70
ฉ1 ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ 98

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ หน้า

2.1 โครงสร้างของถ่านหิน 4
2.2 โมเลกุลสมมติของถ่านหิน 5
2.3 โครงสร้างบางส่วนของลิกไนต์ 7
2.4 โครงสร้างบางส่วนของซับบิทูมินัส 7
2.5 โครงสร้างบางส่วนของบิทูมินัส 8
2.6 โครงสร้างบางส่วนของแอนทราไซต์ 8
2.7 กระบวนการเผาไหม้ถ่านหิน 19
2.8 สมมติฐานการแตกออกของโมเลกุลถ่านหินระหว่างไพโรไลซิส 19
2.9 ขั้นตอนในกระบวนการไพโรไลซิส 20
2.10 ขั้นตอนในกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิส 21
3.1 อุปกรณ์กระบวนการไพโรไลซิสถ่านหิน 29
3.2 เตาเผาแบบท่อ 30
3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง 30
3.4 ขั้นตอนการทดลองกระบวนการไพโรไลซิส 33
4.1 Normal Probability Plot ของร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหิน 42
4.2ก กราฟความน่าจะเป็นของส่วนตกค้าง 43
4.2ข กราฟระหว่างส่วนตกค้างกับค่าการทำนาย 43
4.3 Normal Probability Plot ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน 44
4.4ก กราฟความน่าจะเป็นของส่วนตกค้าง 45
4.4ข กราฟระหว่างส่วนตกค้างกับค่าการทำนาย 45
4.5ก ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ 49
4.5ข ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติถ่านชาร์ 49
4.5ค ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวม 49
4.5ง ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรูปแบบต่างๆ ได้แก่
ไพไรต์ ซัลเฟต และอินทรีย์ 49
4.6ก ผลของเวลาต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ 52
4.6ข ผลของเวลาต่อสมบัติถ่านชาร์ 52

ภาพประกอบ หน้า

4.6ค ผลของเวลาต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวม..............52
4.6ง ผลของเวลาต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรูปแบบต่างๆ ได้แก่
ไพไรต์ ซัลเฟต และอินทรีย์ 52
4.7ก ผลของอัตราการไหลแก๊สต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์...55
4.7ข ผลของอัตราการไหลแก๊สต่อสมบัติถ่านชาร์ 55
4.7ค ผลของอัตราการไหลแก๊สต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัด
กำมะถันรวม..55
4.7ง ผลของอัตราการไหลแก๊สต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรูปแบบต่างๆ ได้แก่
ไพไรต์ ซัลเฟต และอินทรีย์ 55
4.8ก ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ 58
4.8ข ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติถ่านชาร์ 58
4.8ค ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวม 58
4.8ง ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรูปแบบต่างๆ ได้แก่
ไพไรต์ ซัลเฟต และอินทรีย์ 58
4.9ก ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ 61
4.9ข ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติถ่านชาร์ 61
4.9ค ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวม 61
4.9ง ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรูปแบบต่างๆ ได้แก่
ไพไรต์ ซัลเฟต และอินทรีย์ 61
4.10ก ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวม 63
4.10ข ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์..63
4.10ค ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการขจัดกำมะถันซัลเฟต 63
4.10ง ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์......................................63
4.11ก ผลของชนิดถ่านหินต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวม 66
4.11ข ผลของชนิดถ่านหินต่อร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์..66
4.11ค ผลของชนิดถ่านหินต่อร้อยละการขจัดกำมะถันซัลเฟต...66
4.11ง ผลของชนิดถ่านหินต่อร้อยละร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์ 66

ภาพประกอบ หน้า

4.12 FT-IR สเปกตรัมของถ่านหินลิกไนต์ดิบและถ่านชาร์..69

ง1 ตัวอย่างอินฟราเรดสเปกตรัมของ Background 96

จ1 ลักษณะของ Calibration curve 97

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ถ่านหินจัดเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญแหล่งหนึ่งเนื่องจากมีราคาถูกและปริมาณสำรองสูง ในปัจจุบันมีการนำถ่านหินมาใช้มากกว่าร้อยละ 35 ของการใช้พลังงานทั้งหมด แต่เนื่องจากถ่านหินในประเทศไทยเป็นถ่านหินลิกไนต์ที่มีคุณภาพต่ำ สาเหตุมาจากมีค่าความร้อนต่ำ มีปริมาณเถ้าและกำมะถันสูง เมื่อผ่านกระบวนการเผาไหม้จึงก่อให้เกิดมลพิษทางสิ่งแวดล้อมและสร้างปัญหาในด้านการกัดกร่อน โดยเฉพาะฝนกรดที่เกิดจากแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ที่ปลดปล่อยออกมาระหว่างการเผาไหม้ถ่านหิน ดังนั้นการทำความสะอาดถ่านหินโดยการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินจึงมีความจำเป็นเพื่อให้ถ่านหินมีสมบัติที่ดีขึ้น และช่วยลดมลพิษทางอากาศ

ด้วยเหตุนี้จึงมีการศึกษาเพื่อพัฒนากระบวนการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินหรือจากแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน ปัจจุบันเทคโนโลยีที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในโรงงานอุตสาหกรรมและโรงไฟฟ้า คือกระบวนการขจัดกำมะถันจากฟลูแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้ (Flue Gas Desulfurization, FGD) โดยใช้ปูนขาว (Lime, CaO) หรือหินปูน (Limestone, $CaCO_3$) ดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ อย่างไรก็ดีเทคนิคดังกล่าวต้องใช้ทุนในการก่อสร้างและการดำเนินการสูงมาก และต้องจัดเก็บของเสียในรูปของแข็งที่เกิดขึ้นด้วย

กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) เป็นกระบวนการหรือปฏิกิริยาที่ใช้ในการขจัดกำมะถันที่น่าสนใจและมีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง กระบวนการไพโรไลซิส คือ การสลายตัวทางความร้อน (Thermal Decomposition) หรือการกลั่นสลายตัว (Destructive Distillation) ในที่จำกัดอากาศหรือควบคุมบรรยากาศ กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงขั้นต้นของกระบวนการเผาไหม้ กระบวนการแกสิฟิเคชัน (Gasification) และกระบวนการแปรรูปให้เป็นของเหลว (Liquefaction) และเป็นกระบวนการที่ง่าย มีประสิทธิภาพในการทำความสะอาดถ่านหิน เมื่อถ่านหินผ่านกระบวนการไพโรไลซิส สารประกอบกำมะถันที่อยู่ในถ่านหินเกิดการสลายตัวและมีปริมาณลดลง กำมะถันเกือบทั้งหมดเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ กำมะถันอินทรีย์ซึ่งไม่สามารถขจัดได้โดยการล้างหรือทำความสะอาดด้วยกรดถูกไล่ออกจากโครงสร้างถ่านหินด้วยกระบวนการไพโรไลซิส กระบวนการไพโรไลซิสทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่มีปริมาณ

กำมะถันต่ำ ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของถ่านหินแม่เมาะเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา อัตราการไหลแก๊ส ต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์และพฤติกรรมของกำมะถันที่บรรยากาศแก๊สต่างๆ ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน แก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน และแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษากระบวนการไพโรไลซิส และศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา อัตราการไหลแก๊ส ต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์และพฤติกรรมของกำมะถัน
2. ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศแก๊สต่างๆ

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ถ่านชาร์กำมะถันต่ำจากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหิน
2. ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเชื้อเพลิงและสารตั้งต้นของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ถ่านหิน (Coal)

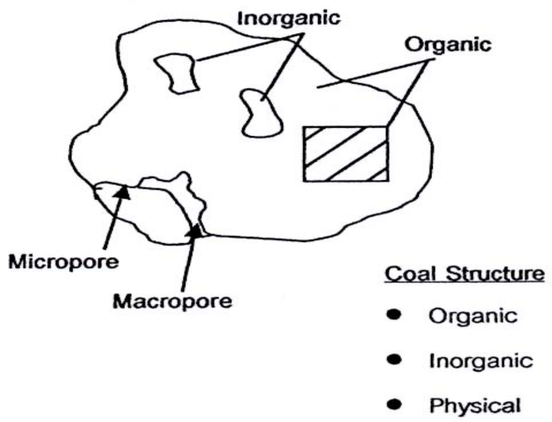
ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงแข็งชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีการตั้งสมมติฐานว่าถ่านหินเกิดจากการทับถมของซากพืช พรรณไม้ สิ่งมีชีวิต ชิ้นส่วนของพืช (Vegetable materials) ที่ถูกพัดมา หรือดินโคลนที่มีอินทรีย์วัตถุ (Organic materials) ถูกทับถมอยู่ภายใต้พื้นดินที่มีความกดดันและความร้อนสูงเป็นเวลาหลายล้านปี แล้วเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ฟิสิกส์ และทางชีววิทยาจนกระทั่งเกิดแรงกดดัน บีบอัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ แปรสภาพเป็นชั้นของถ่านหิน โดยมีธาตุที่เป็นองค์ประกอบสำคัญคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน และอาจมีธาตุอื่นเจือปนบ้าง เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน เป็นต้น

ถ่านหินที่มีอายุมากมีลักษณะเนื้อแน่น สีดำ ปริมาณธาตุคาร์บอนในถ่านหินทำให้ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงสูง ถ่านหินชนิดเดียวกันแต่มีแหล่งกำเนิดต่างกัน อาจมีค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงไม่เท่ากันได้ ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนและค่าความชื้นของถ่านหินนั้นๆ

2.1.1 โครงสร้างและองค์ประกอบของถ่านหิน [1,2]

ถ่านหินโดยทั่วไปมีองค์ประกอบหลักคือ คาร์บอน เป็นธาตุที่เป็นองค์ประกอบมากที่สุดและอยู่เป็นโครงสร้างในโมเลกุลของถ่านหินที่เป็นส่วนอินทรีย์ (Organic coal matrix) ซึ่งเป็นส่วนของถ่านหินที่ให้พลังงาน นอกจากนี้ยังมีองค์ประกอบที่เป็นไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน เป็นองค์ประกอบอยู่เล็กน้อย เรียกรวมส่วนนี้ว่า Maceral matter และยังมีธาตุอื่น ๆ ที่รวมเป็นสารประกอบอนินทรีย์แทรกอยู่ในเนื้อถ่านหินหรือรวมตัวเป็นก้อนอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเรียกรวมส่วนนี้ว่า Mineral matter (Crystalline inorganic compound) อยู่กระจัดกระจายทั่วไปในเนื้อถ่านหิน เมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสารประกอบอินทรีย์เกิดการเผาไหม้และให้ความร้อนเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส ส่วนที่เหลือจากการเผาไหม้คือเถ้า (Ash) ซึ่งเป็นส่วนของสารประกอบแร่ธาตุ แต่ส่วนประกอบของแร่ธาตุบางส่วนเมื่อเกิดการเผาไหม้ไม่เกิดเป็นเถ้า เช่น ที่อุณหภูมิสูง ๆ กำมะถันไพไรต์ถูกออกซิไดซ์ และสลายตัวให้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ส่วนคาร์บอเนตสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนเหล็กถูกเปลี่ยนสภาพให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก

ซึ่งเป็นส่วนประกอบของเถ้า โครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งออกเป็น 2 ส่วนตามสมบัติเคมี คือ ส่วนโครงสร้างอินทรีย์ (Organic structure) และส่วนที่เป็นองค์ประกอบแร่ธาตุตามรูปที่ 2.1



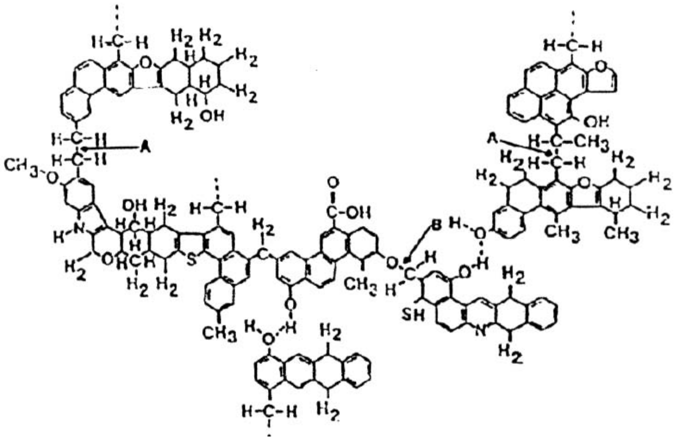
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของถ่านหิน [1]

1) <u>โครงสร้างอินทรีย์</u>

โครงสร้างทางเคมีของถ่านหินประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และมีปริมาณของกำมะถันและไนโตรเจนเป็นส่วนน้อย เมื่อคิดจากพื้นฐานของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมธาตุ (Atomic ratio) พบว่าไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในโครงสร้างถ่านหินซึ่งเมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอนและออกซิเจนต่อคาร์บอนมีค่าลดลง ส่วนกำมะถันและไนโตรเจนมีน้อยมากจนคิดว่าไม่มีส่วนสำคัญ

จากการศึกษาสารประกอบอินทรีย์ในโครงสร้างของถ่านหินโดยใช้ Spectroscopy chromatography เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินหรือสูตรโมเลกุลของถ่านหินนั้น ยังไม่เป็นที่ทราบแน่นอน ทั้งๆ ที่มนุษย์รู้จักนำถ่านหินมาใช้ประโยชน์ในรูปแบบต่างๆ มาเป็นเวลานาน แต่พอจะทราบว่าโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินประกอบด้วยกลุ่มโมเลกุลวงแหวนแอโรแมติก (Aromatics) และไฮโดรแอโรแมติก (Hydroaromatics) เกาะอยู่ด้วยเป็นกลุ่มๆ แต่ละกลุ่มอาจเชื่อมกันอยู่ด้วยแขนของโมเลกุลอะลิฟาติก (Aliphatic) ที่อ่อนแอ ภายในกลุ่มแต่ละกลุ่มยังมีวงแหวนที่มีอะตอมของธาตุออกซิเจนหรือกำมะถันหรือไนโตรเจนประกอบอยู่กับคาร์บอน รวมทั้งกลุ่มที่ทำหน้าที่ความเป็นกรด – เบส อีเทอร์ และอื่นๆ หมู่ฟังก์ชันซึ่งแทนด้วยไฮโดรเจนในวงแหวน เช่น ไฮดรอกซี คาร์บอกซี อะมิโน และไทออลส์ ดังแสดงเป็นโมเลกุลสมมติในรูปที่ 2.2 ซึ่งโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ เชื่อมโยงด้วยพันธะเคมีเป็นพอลิเมอร์เชื่อมขวาง (Crosslinked polymer) และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างพอลิเมอร์ จากการวัดความสามารถของ

การเป็นผลึก (Crystallinity) ของถ่านหินโดยใช้ X-ray scattering technique พบว่า เมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น วงแหวนแอโรแมติกเชื่อมกันมากขึ้นและผลึกมีลักษณะคล้ายแกรไฟต์ และเมื่อโมเลกุลของถ่านหินได้รับความร้อน เกิดการสลายตัว ซึ่งปัจจัยที่สำคัญคือ จำนวนไฮโดรเจนที่มีอยู่ในโมเลกุลวงแหวนไฮโดรแอโรแมติก และแขนอะลิฟาติก ซึ่งแตกตัวออกง่ายที่สุด ทำให้กลุ่มโมเลกุลวงแหวนแตกออกเป็นกลุ่มๆ จำนวนมาก



รูปที่ 2.2 โมเลกุลสมมติของถ่านหิน [2]

2) <u>ส่วนประกอบที่เป็นแร่ธาตุ</u>

สารประกอบแร่ธาตุที่พบมากที่สุดในถ่านหินคือ ซิลิคอน นอกจากนี้ยังประกอบด้วยอะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และโพแทสเซียม รวมตัวกันเป็นสารประกอบ หรือ รวมตัวกับอะตอมของธาตุอื่นๆ เกิดเป็นสารประกอบต่างๆ ซึ่งสามารถแบ่งกลุ่มของสารประกอบได้คือ

1. กลุ่มคาร์บอเนต (Carbonate) เช่น แคลไซต์ (Calcite) โดโลไมต์ (Dolomite) และแอนเคอร์ไรต์ (Ankerite) เป็นต้น

2. กลุ่มซัลไฟด์ (Sulfide) ที่พบมากคือ มาร์คาไซต์ (Marcasite) และไพไรต์ (Pyrite)

3. กลุ่มซัลเฟต (Sulfate) เป็นแร่ธาตุที่พบหลังจากการเกิดออกซิเดชันของไพไรต์ ได้แก่ ยิปซัม (Gypsum) และแอนไฮไดรต์ (Anhydrite) เป็นต้น

4. กลุ่มซิลิเกต (Silicate) หรือ กลุ่มอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) หรือดินเหนียว (Clay) ซึ่งเป็นหมู่แร่ธาตุที่มีมากที่สุดในถ่านหิน เช่น อีไลต์ (Illite) และเคโอลิไนต์ (Kaolinite) เป็นต้น

5. แร่ธาตุอื่นๆ เช่น ควอร์ตซ์ (Quartz) และเฟลด์สปาร์ (Feldspar) เป็นต้น

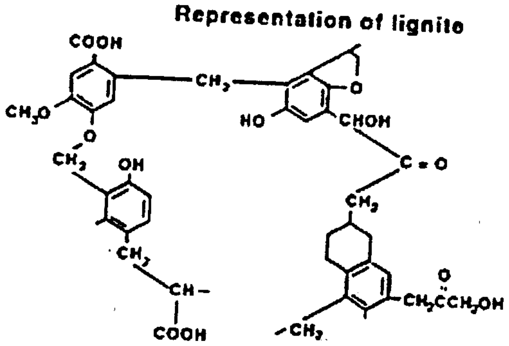
2.1.2 **การจำแนกถ่านหิน** [3,4,5]

ถ่านหินแบ่งออกเป็นชนิดต่างๆตามศักดิ์ของถ่านหินที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น คือ ลิกไนต์ (Lignite) ซับบิทูมินัส (Subbituminous) บิทูมินัส (Bituminous) และแอนทราไซต์ (Antracite) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.1 ตาม ASTM, D388-92A (American Society for testing and Materials)

ตารางที่ 2.1 การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา [5]

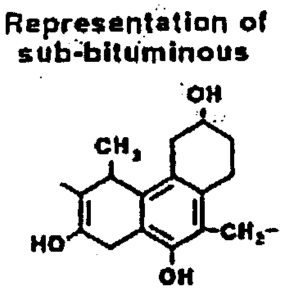
Class	Group	Fixed Carbon Limited, percent (Dry, mineral Matter -Free Bassis)		Volatile Matter Limits percent (Dry, mineral Matter -Free Bassis)		Calorific Value Limits Btu /pound (moisture, mineral Matter -Free Bassis)		Agglomerating Character
		Equai or Greater Than	Less than	Greater than	Equal or less Than	Equal or Greater Than	Less than	
1.Anthra citic	1. Meta anthracite	98	...	....	2	...	...	nonagglomerating
	2. Anthracite	92	98	2	8	...	...	
	3. Semianthracite	86	92	8	14	...	...	
2 Bitumino us	1. Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	...	...	commonly
	2. Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	...	...	agglomerating
	3. High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	14000	...	
	4. High volatile B bituminous coal	...	...	...	...	13000	14000	
	5.High volatile C bituminous coal	...	...	...	...	11500	13000	
						10500	11500	agglomerating
3. Subitumi nous	1. Subituminous A coals	...	...	...	...	10500	11500	nonagglomerating
	2. Subituminous B coals	...	...	...	...	9500	10500	
	3. Subituminous C coals	...	...	...	...	8300	9500	
4. Lignite	1. Lignite A	...	...	...	...	6300	8300	nonagglomerating
	2. Lignite B	...	...	...	....	...	6300	

1. ลิกไนต์ (Lignite) มีรากศัพท์มาจากภาษาลาติน Lignum ซึ่งหมายถึง ไม้ถ่านหิน ลิกไนต์มีความเป็นถ่านหินน้อยที่สุด มีคุณภาพต่ำที่สุด จัดเป็นถ่านหินอ่อน (Soft coal) จึงมีร่องรอยของเนื้อไม้ มีสีน้ำตาล มีความชื้นและสารระเหยสูง มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง มีค่าความร้อนต่ำใกล้กับเซลลูโลส โครงสร้างเป็นแผ่น โครงสร้างบางส่วนของลิกไนต์ ดังแสดงในรูป 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างบางส่วนของลิกไนต์ [6]

2. ซับบิทูมินัส (Subbituminous) เป็นถ่านหินศักดิ์สูงถัดจากลิกไนต์ บางทีเรียกว่าลิกไนต์ดำ (Black lignite) มีลักษณะผิวหน้าเรียบไม่เห็นเป็นชั้น สีน้ำตาลคล้ายขี้ผึ้ง โดยทั่วไปให้ค่าความร้อนประมาณ 8300 –11500 บีทียู/ปอนด์ มีความชื้นสูงคือประมาณ 15 – 30 %และมีปริมาณเถ้าสูงด้วย แต่เนื่องจากมีสมบัติจุดไฟติดง่าย และไม่เยิ้มเกาะเป็นก้อน จึงเป็นที่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงในระบบเผาไหม้ขนาดใหญ่ โครงสร้างบางส่วนของซับบิทูมินัส ดังแสดงในรูป 2.4

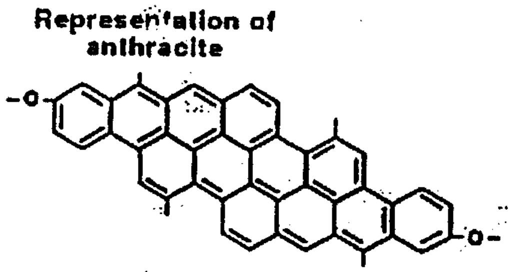


รูปที่ 2.4 โครงสร้างบางส่วนของซับบิทูมินัส [6]

3. บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินศักดิ์สูงขึ้นมีความเป็นถ่านหินมากขึ้น จัดเป็นถ่านหินแข็งชนิดหนึ่ง มีความเป็นมันวาวมากขึ้น เนื้อแน่นไม่ปรากฏเป็นชั้นของเนื้อไม้ แต่ยังคงมีปริมาณสารระเหยสูงทำให้เผาไหม้ได้ดี ให้ความร้อนสูง ใช้เวลาในการแปรสภาพค่อนข้างยาวนาน และเป็นวัตถุดิบที่ดีในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ทั้งแก๊สและของเหลว ถ่านหินบิทูมินัสบางกลุ่มมีสมบัติการเยิ้มเกาะเป็นก้อนเมื่อให้ความร้อนที่เหมาะสมที่จะนำไปผลิตถ่านโค้กคุณภาพดีที่ใช้ถลุงเหล็กและโลหะอื่นๆ โครงสร้างบางส่วนของบิทูมินัส ดังแสดงในรูปที่ 2.5

รูปที่ 2.5 โครงสร้างบางส่วนของบิทูมินัส [6]

4. แอนทราไซต์ (Antracite) เป็นถ่านหินศักดิ์สูงที่สุด มีความแข็งเปราะ มีสีดำเป็นเนื้อเดียวกัน มีปริมาณคาร์บอนสูงใกล้เคียงกับกราไฟต์ และมีความชื้นและสารระเหยต่ำ ถึงแม้จะมีคุณภาพดีแต่ติดไฟได้ยากและอัตราการเผาไหม้ช้าจึงไม่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรง แต่นำมาใช้ในการถลุงโลหะมากกว่า โครงสร้างบางส่วนของแอนทราไซต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 โครงสร้างบางส่วนของแอนทราไซต์ [6]

จากโครงสร้างของถ่านหินพบว่าเมื่อถ่านหินมีศักดิ์สูงขึ้น มีปริมาณคาร์บอนที่สูงขึ้น สัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนลดลง คุณลักษณะความเป็นอะโรมาติกเพิ่มขึ้น และมีสัดส่วนของสารระเหย (Volatile fraction) ลดลง

2.2 **ส่วนประกอบของถ่านหิน**

ส่วนประกอบของถ่านหินสามารถเสนอได้ 2 รูปแบบ คือ ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ในหน่วยร้อยละโดยน้ำหนัก โดยที่การวิเคราะห์แบบประมาณคือ การหาความชื้น (Moisture) สารระเหย (Volatile

matter) คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) และเถ้า (Ash) ส่วนการวิเคราะห์แบบแยกธาตุเป็นการบอกค่าของเถ้า คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน กำมะถัน และออกซิเจน

2.2.1 **การวิเคราะห์แบบประมาณ** (Proximate analysis)

การวิเคราะห์แบบประมาณ เป็นการวิเคราะห์กลุ่มองค์ประกอบในถ่านหินออกเป็นความชื้น เถ้า สารระเหยและคาร์บอนคงตัว ความชื้นและเถ้าเป็นส่วนสารประกอบอนินทรีย์ที่เจือปนมากับเนื้อถ่านหิน ส่วนสารประกอบอินทรีย์ประกอบด้วยสารระเหยและคาร์บอนคงตัว มักนิยมเรียกสองส่วนนี้รวมกันว่า ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustibles)

1. <u>ความชื้น (Moisture)</u>

ถ่านหินที่มีอายุน้อยที่สุดมีความชื้นมาก เมื่ออายุมากขึ้นแรงดันต่างๆบนผิวโลกที่กดทับลงบนแนวถ่านหินและความร้อนทำให้ความชื้นลดลง ความชื้นในถ่านหินมี 2 แบบ คือ

ก. ความชื้นที่ติดแน่นอยู่ในถ่านหิน (Inherent moisture) เกิดจากสมบัติของถ่านหิน การดูดความชื้นเข้าไปในเนื้อถ่านหินเป็นปริมาณมากหรือน้อยขึ้นกับอายุของถ่านหิน อุณหภูมิและความชื้น ณ แหล่งกำเนิด

ข. ความชื้นอิสระ (Free or accidental moisture) เป็นความชื้นที่ถ่านหินดูดไว้ที่ผิวซึ่งจะสูญเสียไปเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ

ความชื้นมีผลต่อถ่านหินในแง่ต่างๆ คือ ทำให้ถ่านหินมีน้ำหนักมากขึ้น สิ้นเปลืองค่าขนส่ง เมื่อนำถ่านหินมาเผาไหม้ ความชื้นจะระเหยกลายเป็นไอโดยดึงความร้อนให้สูญเสียไปกับฟลูแก๊สในรูปของความร้อนที่ทำให้อุณหภูมิเพิ่ม (Sensible heat) และค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (Latent heat) แต่มีข้อดี คือ เมื่อความชื้นระเหยไป เนื้อถ่านหินจะมีความพรุน ทำให้อากาศแทรกผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ดี

ค่าความชื้นหาได้จากน้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากการอบถ่านหินบดละเอียดจนผ่านตะแกรง ขนาด 250 ไมโครเมตร ภายใต้ภาวะที่กำหนดที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง น้ำส่วนที่เป็นความชื้น (Inherent moisture) จะระเหยออกมา ส่วนน้ำที่เป็นส่วนประกอบทั้งอนินทรีย์และอินทรีย์ (Coherent moisture) ยังคงอยู่ในถ่านหิน

2. <u>เถ้า (Ash)</u>

เถ้า คือ ส่วนที่เหลือของสารอนินทรีย์ภายหลังจากการเผาไหม้ สารอนินทรีย์ในถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

ก. ธาตุที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโตของพืชถูกทับถมพร้อมซากอินทรีย์ และปรากฏเป็นองค์ประกอบในถ่านหินด้วย เช่น ออกไซด์ของโพแทสเซียม โซเดียม แมกนีเซียม แคลเซียม และซิลิกอน เป็นต้น

ข. สารอนินทรีย์ที่ทับถมลงบนแนวของถ่านหินขณะที่กำลังเกิดการสะสมตัว ได้แก่ ยิปซัม กำมะถันไพไรต์ หินดินดาน และดิน เป็นต้น

โดยทั่วไปพบว่าสารอนินทรีย์มากกว่าร้อยละ 95 ประกอบด้วยแร่ 3 ชนิด คือ คาลิโอไนต์ (Kalionite) แคลไซต์ (Calcite) และกำมะถันไพไรต์ (Pyrite) ในเถ้าถ่านหินมากกว่าร้อยละ 95 ประกอบด้วย ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) เฟอริกออกไซด์ (Fe_2O_3) และแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่เหลืออีกร้อยละ 5 เป็นแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) โพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

ถ่านหินเมื่อถูกเผาไหม้จะปล่อยสารระเหยออกมาทำให้เกิดรูพรุนขึ้นรอบๆ อนุภาคถ่านหิน แก๊สที่เหลืออยู่ในอนุภาคซึ่งเป็นอนินทรีย์ สารพวกเหล็ก แมกนีเซียม โซเดียม และซับออกไซด์ของซิลิกอนไดออกไซด์ ไม่สามารถดันออกมาได้ง่าย ภายในอนุภาคถ่านหินจึงเกิดรูพรุนขึ้นภายในไอของสารอนินทรีย์ดังกล่าวจะทำให้อนุภาคของถ่านหินแตกออกเป็นส่วนเล็กๆ ปล่อยไอของสารต่างๆ ออกมา อนุภาคที่แตกออกมีขนาดต่างๆ ตั้งแต่ 0.1 – 50 ไมโครเมตร เรียกอนุภาคเหล่านี้ว่าเถ้า ซึ่งบางส่วนจะเกาะบนผิวหน้าของส่วนถ่ายโอนความร้อน และบางส่วนปล่อยออกสู่บรรยากาศ

ความสัมพันธ์ของร้อยละของแร่ธาตุกับร้อยละของเถ้าโดยประมาณคือ

$$\text{\% แร่ธาตุ (Mineral Matter)} = 1.08(\text{\%เถ้า}) + 0.55(\text{\%กำมะถัน}) \qquad (2.1)$$

3. <u>สารระเหย (Volatile matter)</u>

สารระเหย คือ ส่วนที่สลายตัวจากถ่านหินเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศอยู่ในช่วงเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด องค์ประกอบของถ่านหินที่สลายตัวง่ายระเหยออกมาและสลายตัวเป็น 3 องค์ประกอบสำคัญ คือ แก๊ส น้ำมันทาร์ และของเหลวใสมีแอมโมเนีย (Ammonia liquor) ซึ่งละลายอยู่ในน้ำจากการแตกตัวของโมเลกุลที่มีองค์ประกอบซึ่งไม่ใช่ความชื้นอิสระ สารระเหยสามารถหาได้จากน้ำหนักที่สูญเสียไป (หักความชื้นออกแล้ว) หลังจากการอบถ่านหินบดละเอียด

ขนาด 250 ไมโครเมตร ภายใต้ภาวะอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที โดยไม่ให้สัมผัสกับอากาศเพื่อกลั่นสลายถ่านหินให้ส่วนที่ระเหยได้ออกมา

4. คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon)

คาร์บอนคงตัวเป็นส่วนที่เสถียรของโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินประกอบด้วยคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่แต่ไม่ทั้งหมด ในการวิเคราะห์ได้จากการคำนวณผลต่าง คือ

%Fixed Carbon = 100 – (%Moisture + %Ash + %Volatile matter) (2.2)

2.2.2 **การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ** (Ultimate analysis)

การวิเคราะห์ธาตุต่างๆ ที่สำคัญในถ่านหิน คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน และไนโตรเจน บางครั้งมีการวิเคราะห์ฟอสฟอรัสและคลอรีนด้วย ส่วนออกซิเจนเป็นผลต่างระหว่าง 100 กับผลรวมของร้อยละธาตุองค์ประกอบทั้งหมด และร้อยละความชื้นและเถ้า การวิเคราะห์ธาตุกระทำโดยการกลั่นสลายถ่านหินในภาวะออกซิไดส์อย่างรุนแรงจนกระทั่งกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ แล้วหาปริมาณออกไซด์ที่เกิดด้วยวิธีทางเคมี หรือทางกายภาพ ปัจจุบันเครื่องมือ CHNS elemental analyzer ใช้วิเคราะห์ธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน และไนโตรเจน ได้พร้อมกัน การรายงานผลแบบแยกธาตุแสดงเป็นร้อยละโดยมวลและรายงานร้อยละความชื้นและร้อยละเถ้าร่วมด้วย

2.3 **วิธีการพัฒนาถ่านหิน** [3]

วิธีการพัฒนาถ่านหินมี 2 วิธีการ คือ

1. การพัฒนาเทคนิคการใช้ถ่านหินโดยตรง

การพยายามค้นหาเทคนิคใหม่ๆ หรือปรับปรุงเทคนิคการใช้ถ่านหินที่มีอยู่เดิมให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น โดยสามารถนำไปใช้กับถ่านหินที่มีคุณภาพต่างๆ กันได้ และสามารถลดมลพิษที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินให้น้อยลงด้วย เทคนิคเหล่านี้ช่วยให้การนำถ่านหินมาใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงได้อย่างกว้างขวางยิ่งขึ้น เทคนิคหนึ่งที่ใช้คือ นำถ่านหินบดละเอียดผสมกับน้ำมัน (Coal-oil mixture หรือ COM) เพื่อใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับทดแทนน้ำมันในเตาเผา หรือหม้อต้มน้ำที่มีอยู่เดิมในอุตสาหกรรมต่างๆ เทคนิค COM นี้สามารถใช้ถ่านหินผสมได้ถึงร้อยละ

20 – 50 แต่เป็นการแก้ปัญหาในระยะสั้น เทคนิคใหม่อีกวิธีหนึ่งคือ การสร้างอุปกรณ์การเผาถ่านหินที่เรียกว่า ฟลูอิไดซ์เบด (Fluidized bed combustion) ที่มีการปรับปรุงระบบการเผาถ่านหินให้มีประสิทธิภาพดีกว่าเตาเผาชนิดเดิม ซึ่งปัจจุบันมีการใช้ในอุตสาหกรรมบางประเภทแล้ว

2. การพัฒนาเทคนิคการผลิตแก๊สและน้ำมันสังเคราะห์จากถ่านหิน

เนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนในถ่านหินค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงธรรมชาติชนิดอื่นๆ ดังนั้นการแปรสภาพถ่านหินให้เป็นแก๊สหรือน้ำมันต้องอาศัยกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ซับซ้อน เพื่อให้มีการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนพร้อมกับลดปริมาณของออกซิเจน กำมะถัน และไนโตรเจนด้วย ในปัจจุบันนี้การผลิตแก๊สจากถ่านหินมีหลายวิธี วิธีที่ใช้มาตั้งแต่สมัยก่อนสงครามโลกครั้งที่ 2 คือ กระบวนการเลอร์ก (Lurgi process) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ในประเทศสาธารณรัฐแอฟริกาใต้และประเทศแถบยุโรปตะวันออกในปัจจุบัน ส่วนการใช้วิงเลอร์ฟลูอิไดซ์เบด (Winkler fluidized bed) และคอปเปอร์ทอตซ์ (Koppers – Totzed; KT) เป็นการนำเอาถ่านหินมาผลิตแก๊สเพื่อนำไปใช้ผลิตปุ๋ยและแอมโมเนีย นอกจากนี้ยังได้มีการค้นคว้าหาวิธีการผลิตแก๊สจากถ่านหินโดยวิธีต่างๆ ที่จะทำให้การผลิตแก๊สเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วย

2.4 การใช้ประโยชน์จากถ่านหิน

1. การเผาไหม้ถ่านหินเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงในการสันดาปโดยตรง (Direct combustion) หรือใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตและให้ความร้อน
2. คาร์บอไนเซชัน (Carbonization) เป็นกระบวนการกลั่นสลายถ่านหินในที่ที่ไม่มีอากาศ โดยให้ความร้อนแก่ถ่านหินจนได้ถ่านหินที่กลายสภาพเป็นถ่านหินอบที่มีคุณภาพดีมีความชื้นและสารระเหยลดลง ผลิตภัณฑ์หลัก คือ ถ่านโค้ก (Coke) และผลผลิตพลอยได้ คือ แก๊สถ่านหิน และของเหลวจากรีทอร์ท แต่คุณภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่ได้จากการคาร์บอไนซ์ขึ้นกับอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน ความดัน และขนาดของถ่านหินด้วย
3. แกซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นกระบวนการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากถ่านหิน โดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วนกับอากาศ และออกซิเจนและ/หรือไอน้ำ
4. กระบวนการแปรรูปเป็นของเหลว (Liquefaction) เป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ซับซ้อนเพื่อเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนแก่ถ่านหิน เนื่องจากถ่านหินมีปริมาณไฮโดรเจนค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่น นอกจากนี้เป็นการลดปริมาณออกซิเจน กำมะถัน และ

ไนโตรเจน กระบวนการนี้จะมีการเติมไฮโดรเจนภายใต้ภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันสูง รวมถึงอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว และเป็นการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ด้วย โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสภาพเป็นของเหลว สามารถนำมากลั่นเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงต่อไปได้

2.5 **กำมะถันในถ่านหิน** [7]

กำมะถันเป็นธาตุในถ่านหินที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนอุปกรณ์เผาไหม้และก่อให้เกิดมลพิษภายหลังการเผาไหม้ถ่านหิน ปริมาณกำมะถันที่มีอยู่ในถ่านหินอาจพบตั้งแต่ร้อยละ 0.1 ถึงมากกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก กำมะถันในถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

2.5.1 **กำมะถันอนินทรีย์** (Inorganic sulfur) แบ่งเป็น 2 รูปแบบ คือ

ก) กำมะถันไพไรต์ (Pyrite sulfur)

กำมะถันไพไรต์เกิดจากกำมะถันอินทรีย์สลายตัวแล้วทำปฏิกิริยากับสารละลายที่มีเหล็กหรือทองแดงเป็นองค์ประกอบ ตกผลึกในช่องว่างหรือรอยแตกในชั้นถ่านหิน พบในลักษณะของสารประกอบโลหะซัลไฟด์คือ กำมะถันไพไรต์และมาร์คาไซต์ (Marcasite) ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเหมือนกันคือ FeS_2 แต่มีโครงสร้างผลึกและสมบัติทางกายภาพแตกต่างกัน โดยกำมะถันไพไรต์มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ มีความถ่วงจำเพาะประมาณ 5 ส่วนมาร์คาไซต์มีโครงสร้างแบบรอมบิก (Rhombic) มีความถ่วงจำเพาะประมาณ 4.87 เมื่อเทียบกับถ่านหินซึ่งมีความถ่วงจำเพาะอยู่ระหว่าง 1.3-1.8 จากความถ่วงจำเพาะที่แตกต่างกันนี้ทำให้สามารถแยกกำมะถันไพไรต์บางส่วนออกจากถ่านหินได้โดยวิธีทางกายภาพ นอกจากนี้ยังอาจพบสารประกอบซัลไฟด์ในรูปอื่น เช่น สฟาเลอไรต์ (Sphalerite, ZnS) กาลีนา (Galena, PbS) คาลโคไพไรต์ (Chalcopyrite, $CuFeS_2$) ไพโรไทต์ (Pyrhotite, $Fe_{1-x}S$) อะซีโนไพไรต์ (Asenopyrite, FeAsS) และอื่นๆในปริมาณเล็กน้อย

ขนาดของไพไรต์ในถ่านหินปรากฏอยู่ในหลายรูปแบบ คือ ไพไรต์เอพิเจเนติก (Epigenetic pyrite) ขนาดใหญ่กว่า 50 ไมโครเมตร ไพไรต์ซินเจเนติก (Syngenetic pyrite) เป็นผลึกที่มีขนาด 5-50 ไมโครเมตร และ Finely intergrown และ Ultrafine pyrite เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กกว่า 5 ไมโครเมตร สามารถแบ่งลักษณะไพไรต์ที่พบได้เป็น

1. Authogenic primary deposit pyrites เป็นไพไรต์ที่แทรกอยู่ในเนื้อถ่านหินไม่สามารถแยกหรือขจัดออกจากถ่านหินโดยวิธีทางกายภาพ มี 2 รูปแบบ คือ

- Framboidal pyrite เป็นเม็ดกลมเล็กๆ เส้นผ่านศูนย์กลาง 10-40 ไมโครเมตร อาจพบกระจายอยู่ทั่วไปหรือเกาะเป็นกลุ่ม
- เป็นไพไรต์ที่เข้าไปแทนที่ส่วนที่เป็นเนื้อไม้และเปลือกไม้ของพืช ทำให้เห็นเป็นรูปร่างของพืชนั้น

2. Authogenic secondary deposit pyrites เป็นไพไรต์ที่เกิดขึ้นภายหลังกระบวนการเกิดถ่านหิน พบแทรกอยู่ตามแนวแตกของถ่านหิน ประกอบด้วยผลึกเล็กๆ อาจเกาะกันเป็นแผ่นหรือถ้ารอยแตกนั้นใหญ่อาจเกาะกันเป็นก้อนใหญ่ ไพไรต์ชนิดนี้สามารถแยกออกจากถ่านหินได้ง่ายโดยวิธีทางกายภาพเพราะไม่รวมอยู่ในเนื้อถ่านหิน

ข) กำมะถันซัลเฟต (Sulfate sulfur)

กำมะถันซัลเฟตพบในลักษณะของโลหะซัลเฟต เช่น แอนไฮไดรต์ ($CaSO_4$) ยิปซัม ($CaSO_4.2H_2O$) แบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$) ไอออนซัลเฟต ($FeSO_4$) คอปเปอร์ซัลเฟต ($CuSO_4$) แมกนีเซียมซัลเฟต($MgSO_4$) โดยปกติจะพบกำมะถันซัลเฟตในถ่านหินน้อยเมื่อเทียบกับกำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์

2.5.2 **กำมะถันอินทรีย์** (Organic sulfur) [8]

กำมะถันอินทรีย์กระจายอยู่ทั่วไปในถ่านหินประมาณร้อยละ 30-70 ของปริมาณกำมะถันรวมในถ่านหิน และมีโครงสร้างพันธะเคมีหลายรูปแบบที่ซับซ้อน Garcia-Labiano และคณะ [8] เสนอว่ากำมะถันอินทรีย์ที่พบในถ่านหินอาจประกอบด้วยวงแหวนแอโรแมติกหรือหมู่ฟังก์ชันอะลิฟาติก โดยทั่วไปแบ่งได้เป็นเมอร์แคปแทน (Mercaptans, R-SH) อะลิฟาติกและเอริลซัลไฟด์ (Aliphatic and Aryl sulfides, R-S-R’) ไดซัลไฟด์ (Disulfides, R-S-S-R’) ไทโอฟีน (Thiophenes) ซึ่งเป็นสารประกอบแอโรแมติกที่มีกำมะถันเป็นส่วนหนึ่งของวงแหวน ประมาณร้อยละ 40-70 ของกำมะถันอินทรีย์ในถ่านหินมีโครงสร้างเป็นไทโอฟีนและอนุพันธ์ของไทโอฟีน กระบวนการเกิดถ่านหินอาจเป็นสาเหตุทำให้กำมะถันอินทรีย์เปลี่ยนรูปจากเมอร์แคปแทนเป็นรูปอะลิฟาติกและเอริลซัลไฟด์และไทโอฟีนในที่สุด

กำมะถันอินทรีย์ซึ่งประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันอะลิฟาติกมีโครงสร้างไม่เสถียรมากนักจึงสลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ง่าย ส่วนวงแหวนแอโรแมติกมีเสถียรภาพมากกว่า เนื่องจาก

กำมะถันมีเรโซแนนส์ (Resonance) ในวงแหวนทำให้พันธะคาร์บอนและกำมะถันที่จับกันเสถียรมากขึ้นจึงไม่สามารถใช้วิธีทางกายภาพขจัดได้ ต้องใช้วิธีทางเคมีเพื่อทำลายพันธะเคมีระหว่างกำมะถันและคาร์บอน ปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการขจัดกำมะถันไพไรต์ใช้ไม่ได้กับกำมะถันอินทรีย์ เพราะกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างเสถียรกว่าและไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากำมะถันไพไรต์

การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ไม่สามารถวิเคราะห์ได้โดยตรง เนื่องจากมีโครงสร้างที่ซับซ้อน ดังนั้นการหาปริมาณกำมะถันอินทรีย์คำนวณจากปริมาณกำมะถันรวมหักออกด้วยปริมาณกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟต ดังสมการ

กำมะถันอินทรีย์ = กำมะถันรวม – กำมะถันไพไรต์ – กำมะถันซัลเฟต (2.3)

2.6 **การขจัดกำมะถันในถ่านหิน** [9]

การขจัดกำมะถันในถ่านหินต้องคำนึงถึงการนำถ่านหินมาใช้งาน วิธีการขจัดกำมะถันในถ่านหินแบ่งตามช่วงเวลาของการขจัดดังนี้ คือ

1. การขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้

การขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้ถ่านหิน เป็นการลดปริมาณกำมะถันในถ่านหิน ก่อนนำถ่านหินไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ โดยอาจใช้วิธีทางกายภาพ เคมี หรือชีวภาพ นอกจากนี้ยังมีกระบวนการไพโรไลซิสทำให้ถ่านหินสลายตัวเป็นถ่านชาร์ กระบวนการแกซิฟิเคชัน (Gasification) หรือกระบวนการแปรรูปเป็นของเหลว (Liquefaction)

2. การขจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้

การขจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้ถ่านหิน เป็นการเติมสารบางชนิดลงไประหว่างการเผาไหม้ เพื่อรวมตัวกับกำมะถันที่สลายตัวจากการเผาไหม้ เกิดเป็นสารประกอบที่สามารถแยกออกได้ เช่น การเติมปูนขาว (Lime, CaO) หรือหินปูน (Limestone, $CaCO_3$) เมื่อถ่านหิน เผาไหม้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ถูกขจัดและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบแคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4$) ซึ่งสามารถขจัดได้ง่าย โดยใช้เครื่องขจัดฝุ่นไฟฟ้าสถิต (Electrostatic precipitator) หรือถุงกรอง (Filter bag)

3. การขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้

การขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้โดยใช้สารเคมี เช่น ปูนขาวหรือหินปูน ดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกมากับฟลูแก๊สหลังการเผาไหม้ (FGD, Flue gas desulfurization) วิธีการ

นี้มีประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันสูงมาก อย่างไรก็ตาม ค่าใช้จ่ายในการลงทุนและดำเนินการสูงมากเช่นกัน นอกจากนี้ยังมีปัญหาในการจัดการกับของเสียในรูปของแข็งที่เกิดขึ้นอีกด้วย

กระบวนการขจัดกำมะถันในถ่านหิน

เนื่องจากปริมาณเถ้าและกำมะถันในถ่านหิน เป็นส่วนสำคัญที่ต้องคำนึงในการนำถ่านหินมาใช้งาน ดังนั้นจึงมีวิธีการลดปริมาณเถ้าเพื่อเพิ่มค่าความร้อน และการขจัดกำมะถันเพื่อลดปัญหามลภาวะเป็นพิษ กระบวนการขจัดกำมะถันและเถ้าก่อนนำถ่านหินไปเผาไหม้ แบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ วิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี

1. วิธีทางกายภาพในการขจัดกำมะถัน

วิธีทางกายภาพในการขจัดกำมะถัน เป็นวิธีปรับปรุงคุณภาพถ่านหินโดยอาศัยสมบัติทางกายภาพขจัดกำมะถันอนินทรีย์และเถ้าออกจากถ่านหิน สมบัติทางกายภาพ เช่น ค่าความถ่วงจำเพาะซึ่งถ่านหินมีค่าอยู่ระหว่าง 1.2-1.7 เมื่อเทียบกับกำมะถันอนินทรีย์ที่มีค่าอยู่ในช่วง 4.9-5.0 และ Noncombustible ash มีค่าอยู่ระหว่าง 2.0-2.6 จากค่าดังกล่าวสามารถนำมาใช้เป็นประโยชน์ในกระบวนการแยกกำมะถันอนินทรีย์และเถ้าออกจากถ่านหินได้ สมบัติของพื้นผิว (Surface properties) เป็นสมบัติทางกายภาพอีกอย่างหนึ่งที่ใช้ในกระบวนการ Froth Flotation เพื่อแยกถ่านหินและเถ้าออกจากกันโดยอาศัยสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilic) ของเถ้า อย่างไรก็ตาม วิธีการทางกายภาพมีประสิทธิภาพค่อนข้างต่ำในการขจัดกำมะถันและไม่สามารถขจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ เนื่องจากกำมะถันอินทรีย์แทรกตัวอยู่ในส่วนที่ซับซ้อนของโครงสร้างถ่านหินซึ่งอาจใช้วิธีทางเคมีจัดการได้

กระบวนการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้วิธีทางกายภาพซึ่งอาศัยสมบัติทางกายภาพดังที่กล่าวมาแล้วนั้นแบ่งได้เป็น 2 กระบวนการ คือ

ก) Dry Mechanical Separation Process

ตัวอย่างของกระบวนการนี้คือ Magness process เป็นกระบวนการที่อาศัยเทคนิค Dry low intensity magnetic โดยอาศัยไอออนเพนตาคาร์บอนิล (Ironpentacarbonyl, $Fe(CO)_5$) ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ไอออนคาร์บอนิลจะสลายตัวเกิดเป็นสารที่มีสมบัติทางแม่เหล็กกับเถ้าและกำมะถันไพไรต์เท่านั้น กำมะถันไพไรต์และเถ้าถูกแยกออกจากถ่านหินในเครื่อง Magnetic separator

ข) Wet Mechanical Separation Process

ตัวอย่างของกระบวนการนี้ได้แก่ Froth Floation ซึ่งใช้ในการแยกกำมะถันไพไรต์และเถ้าออกจากถ่านหินบดละเอียด โดยผ่านฟองอากาศไปใน Coal slurry อาศัยสมบัติการไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ของถ่านหิน และสมบัติการชอบน้ำ (Hydrophilic) ของพวกแร่ธาตุต่างๆ การรวมกลุ่มกับน้ำมันเป็นอีกตัวอย่างของกระบวนการซึ่งใช้ได้ดีกับถ่านหินที่มีขนาดเล็กกว่า 200 เมช อาศัยหลักการแขวนลอยของถ่านหินในสารละลายโดยเติมน้ำมันไปในสารละลายที่มีถ่านหินแขวนลอยอยู่ น้ำมันจะจับตัวกับอนุภาคถ่านหินที่มีสมบัติการไม่ชอบน้ำรวมตัวเป็นกลุ่มอยู่บนน้ำ ในขณะที่ส่วนที่เป็นแร่ธาตุและไพไรต์ซึ่งมีสมบัติความชอบน้ำจมสู่ด้านล่าง จึงสามารถขจัดกำมะถันไพไรต์และเถ้าออกจากถ่านหินได้

2. วิธีทางเคมีในการขจัดกำมะถัน

วิธีทางเคมีในการขจัดกำมะถัน เป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน โดยอาศัยสารเคมีทำปฏิกิริยากับถ่านหิน ภายใต้ภาวะปฏิกิริยาที่เหมาะสม และอาจทำร่วมกับวิธีทางกายภาพได้ ซึ่งวิธีทางเคมีนี้ สามารถขจัดกำมะถันอนินทรีย์ได้ดี แต่ขจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ต่ำเนื่องจากพันธะระหว่างคาร์บอนและกำมะถันในโครงสร้างถ่านหินมีความเสถียรมาก นอกจากนี้ยังต้องเสียค่าใช้จ่ายในการใช้สารเคมี และต้องดำเนินการภายใต้ภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาทางเคมีที่สำคัญในการขจัดกำมะถัน ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ปฏิกิริยากับสารละลายเบส เป็นต้น

ในระยะที่ผ่านมามีงานวิจัยและการพัฒนาที่นำหลักการไพโรไลซิสเพื่อมาสลายสารประกอบกำมะถันอินทรีย์และอนินทรีย์ให้กลายเป็นแก๊สแล้วทำความสะอาดแก๊สนั้นภายหลังกระบวนการไพโรไลซิสให้ผลิตภัณฑ์ที่สะอาด ได้แก่ แก๊ส ของเหลว และถ่านชาร์ สารประกอบกำมะถันที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่อยู่ในรูปแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งสามารถขจัดได้สะดวกโดยใช้ปูนขาว โดยปูนขาว (CaO) สามารถเปลี่ยนเป็นแคลเซียมซัลไฟด์ (CaS) เมื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ถึงร้อยละ 100 ขณะที่ปูนขาวขจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้ร้อยละ 62 ดังสมการ 2.4 และ 2.5

$$CaO + H_2S \rightarrow CaS + H_2O \quad (2.4)$$

$$CaO + SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow CaSO_4 \quad (2.5)$$

2.7 ไพโรไลซิส (Pyrolysis) [2]

กระบวนการไพโรไลซิส คือ การสลายตัวทางความร้อน (Thermal Decomposition) หรือการกลั่นสลายตัว (Destructive Distillation) ในที่จำกัดอากาศหรือควบคุมบรรยากาศ กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงขั้นต้นของกระบวนการเผาไหม้ กระบวนการแกสิฟิเคชัน (Gasification) และกระบวนการแปรรูปให้เป็นของเหลว (Liquefaction) และเป็นกระบวนการที่ง่าย มีประสิทธิภาพในการทำความสะอาดถ่านหิน เมื่อถ่านหินผ่านการไพโรไลส์ สารประกอบกำมะถันในถ่านหินเกิดการสลายตัวและมีปริมาณลดลง กำมะถันเกือบทั้งหมดเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ กำมะถันอินทรีย์ซึ่งไม่สามารถขจัดได้โดยการล้างหรือทำความสะอาดด้วยกรดถูกไล่ออกจากโครงสร้างถ่านหินด้วยกระบวนการไพโรไลซิส กระบวนการไพโรไลซิสทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่มีปริมาณกำมะถันต่ำ กระบวนการเผาไหม้ถ่านหินแสดงดังรูปที่ 2.7

สำหรับกระบวนการไพโรไลซิส เมื่อได้รับความร้อนโมเลกุลของถ่านหินเริ่มอ่อนตัวและแตกออกโดยเฉพาะโมเลกุลระหว่างหมู่อะลิฟาติกด้วยกัน และระหว่างหมู่อะลิฟาติกกับออกซิเจนแตกออกได้ง่าย การแตกออกของพันธะเหล่านี้ทำให้เกิดกลุ่มโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงปนไปในผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊ส รูปที่ 2.8 แสดงสมมติฐานการแตกออกของโมเลกุลถ่านหินระหว่างการสลายตัวทางความร้อน ที่อุณหภูมิต่ำโครงสร้างวงแหวนแอโรแมติกมีการจัดเรียงตัวกันใหม่น้อยมาก โครงสร้างอะลิฟาติกหรือไฮโดรแอโรแมติก (Hydroaromatic) ของถ่านหินสลายตัว ได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) จากหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl), น้ำจากหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl), แก๊สไฮโดรคาร์บอนจากหมู่อะลิฟาติก, แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) จากเมอร์แคปแทน (Mercaptans) และแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO) บางส่วนจากหมู่อีเทอร์ (Ether) ที่อุณหภูมิสูงโครงสร้างวงแหวนแอโรแมติกเกิดการแตกตัวและจัดเรียงตัวใหม่ ได้แก๊สไฮโดรเจน (H_2) จากไฮโดรเจนในแอโรแมติก, แก๊สคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) จากไทโอฟีน (Thiophenes), แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์ (HCN) จากวงแหวนไนโตรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์จากหมู่อีเทอร์

Fly Ash

↑

Fragmentation

↑

Char Oxidation or Gasification

(900 – 1800 °C)

↑

Ignition and Soot Formation

(500 – 1800 °C)

↑

Devolatilization and Swelling

(400 – 700 °C)

↑

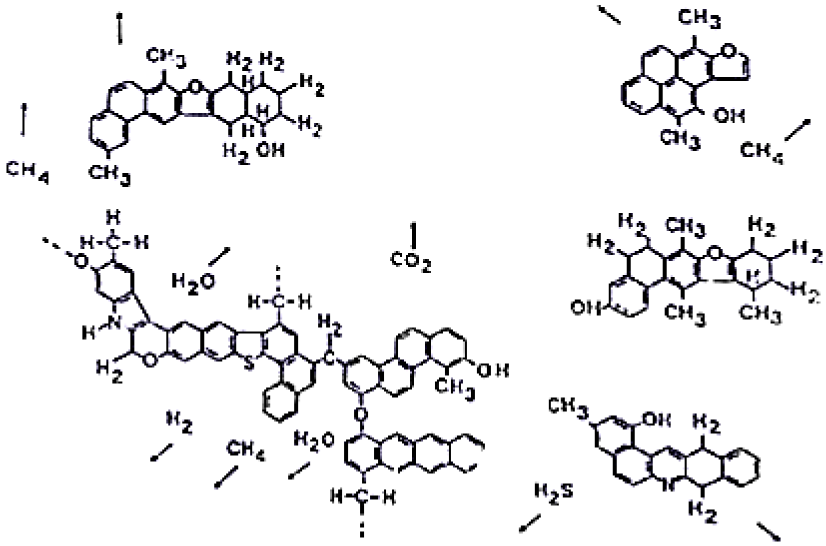
Softening

(300 – 600 °C)

↑

Heating

รูปที่ 2.7 กระบวนการเผาไหม้ถ่านหิน [9]



รูปที่ 2.8 สมมติฐานการแตกออกของโมเลกุลถ่านหินระหว่างไพโรไลซิส [2]

เมื่อถ่านหินผ่านกระบวนการไพโรไลซิส ถ่านหินสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยไปของน้ำและสารระเหย องค์ประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ในถ่านหินเกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านกายภาพและเคมี ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้ประกอบด้วยของแข็งที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบเป็นส่วนใหญ่ เรียกว่า ถ่านชาร์ ส่วนผลิตภัณฑ์อื่นๆ ได้แก่ ของเหลวและแก๊ส ปริมาณผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างมากมาย อาทิเช่น อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน บรรยากาศ ความดัน ขนาดของถ่านหิน เวลาที่ใช้ ชนิดของถ่านหิน และชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น น้ำหนักที่หายไปคือ การเปลี่ยนไปเป็นแก๊ส (CH_4, CO, CO_2, H_2O, สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบาและอื่นๆ) และน้ำมันทาร์ซึ่งมีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง โดยทั่วไปเป็นขั้นตอนการเกิดน้ำมันทาร์ดำเนินไปตามขั้นตอนต่อไปนี้ [10]

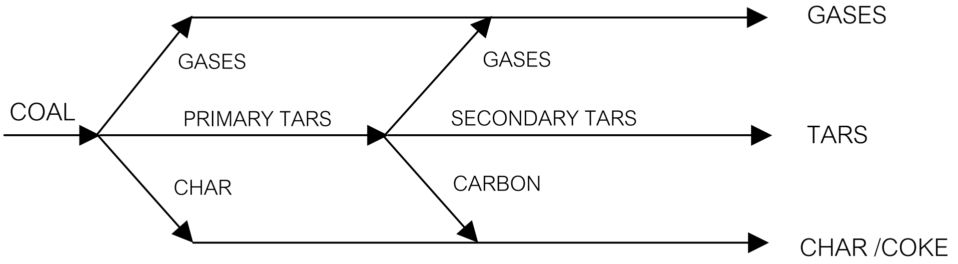
ก. เกิดปฏิกิริยาการแตกออกของโมเลกุลขนาดใหญ่ของถ่านหิน (Depolymerization) ได้โมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงเรียกว่าเมตาพลาส (Metaplast)

ข. โมเลกุลเมตาพลาสเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกันอีกครั้ง (Repolymerization)

ค. โมเลกุลที่มีขนาดเบาเคลื่อนที่จากผิวของอนุภาคถ่านหินโดยการระเหย (Vaporization) การพา (Convection) และการแพร่ในสถานะแก๊ส (Gas-phase diffusion) ร่วมกัน

ง. เมื่อได้รับความร้อน โมเลกุลภายในอนุภาคถ่านหินเคลื่อนที่สู่ผิวโดยการพาและการแพร่ไปตามรูพรุนสำหรับถ่านหินที่มีเนื้อแข็ง และเคลื่อนที่มากับของเหลวหรือฟองแก๊สสำหรับถ่านหินที่มีเนื้ออ่อน

ส่วนถ่านชาร์เกิดจากอนุภาคที่ไม่ระเหยออกไป หรือที่ควบแน่นกลับเข้ามาอีกครั้ง ขั้นตอนในกระบวนการไพโรไลซิสแสดงดังรูปที่ 2.9



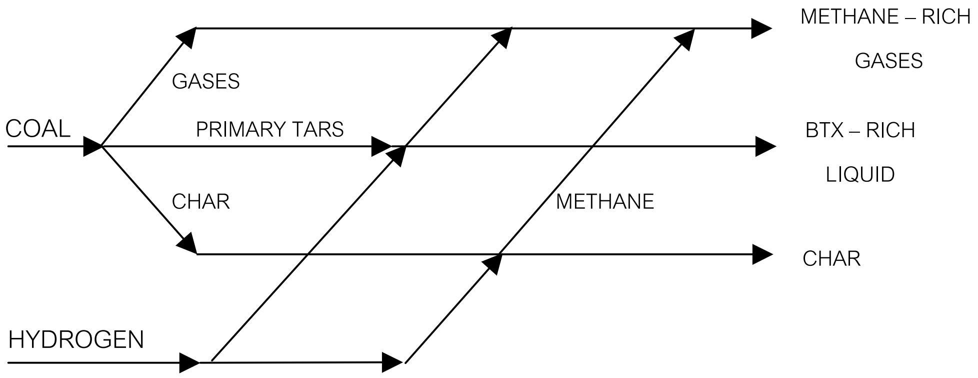
รูปที่ 2.9 ขั้นตอนในกระบวนการไพโรไลซิส [11]

ไพโรไลซิสสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ตามอุณหภูมิที่ใช้ คือ

ก. ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature pyrolysis) ช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 800 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่มีรูพรุน มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ลักษณะของถ่านชาร์ค่อนข้างอ่อนและเปราะไร้ควัน เหมาะสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงทั่วไป

ข. ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง (High temperature pyrolysis) ช่วงอุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่มีลักษณะแข็งและไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ถ่านชาร์นี้ใช้มากในกระบวนการถลุงเหล็ก กระบวนการไพโรไลซิสให้ผลิตภัณฑ์แก๊สปริมาณสูงมากและผลิตภัณฑ์น้ำมันทาร์ปริมาณต่ำ

กระบวนการสำคัญอีกกระบวนการหนึ่ง ซึ่งมีหลักการคล้ายกับไพโรไลซิส คือ ไฮโดรไพโรไลซิส กระบวนการนี้เป็นการสลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน เป็นขั้นตอนที่อยู่ระหว่างกระบวนการผลิตของเหลว และการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สสมบูรณ์ (Integral gasification) แก๊สไฮโดรเจนทำหน้าที่ยับยั้งการแตกตัวทางความร้อนของน้ำมันทาร์ที่เกิดขึ้นในช่วงแรก ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วย น้ำมันทาร์ ของเหลว รวมทั้งสารประกอบแอโรแมติก โดยเฉพาะเบนซีน โทลูอีน และไซลีน และบางส่วนเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแกสิฟิเคชัน (Hydrogasification) ของถ่านชาร์ได้ ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะมีเทนและอีเทน ปฏิกิริยาเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเวลา อุณหภูมิ และความดัน ไฮโดรไพโรไลซิสนี้ส่วนมากใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงพิเศษ (Premium fuel) ในรูปของมีเทน ขั้นตอนในกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิสแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ขั้นตอนในกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิส [11]

2.8 การขจัดกำมะถันโดยไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ [12]

ไพโรไลซิสสามารถขจัดได้ทั้งกำมะถันอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยสารประกอบกำมะถันในถ่านหินจะสลายตัวและกระจายไปในผลิตภัณฑ์ต่างๆ พฤติกรรมของสารประกอบกำมะถันระหว่างไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับปัจจัยมากมาย เช่น ศักดิ์ของถ่านหิน ปริมาณและรูปแบบของกำมะถันที่กระจายตัวในถ่านหิน ปริมาณและชนิดของสารประกอบแร่ธาตุ รวมทั้งภาวะที่ใช้ในการทดลอง ถ่านหินที่มีศักดิ์สูงกว่าจะมีรูปแบบขององค์ประกอบกำมะถันที่มีความเสถียรมากกว่า (สารประกอบไทโอฟีนิค) ทำให้ขจัดได้ยากกว่า Gryglewicz [13] รายงานว่าสารประกอบแร่ธาตุในถ่านหินอาจทำหน้าที่ยับยั้งหรือเร่งปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบกำมะถัน สารประกอบแร่ธาตุ เช่น แคลไซต์, โดโลไมต์ หรือซิดิไซต์ อาจทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส กลายเป็นโลหะซัลไฟด์ปนไปในถ่านชาร์ ดังนั้นปริมาณกำมะถันที่ยังเหลืออยู่ในถ่านชาร์จึงขึ้นอยู่กับปริมาณสารประกอบกำมะถันที่ระเหยไประหว่างไพโรไลซิส

ในระหว่างไพโรไลซิส กำมะถันไพไรต์สลายตัวไปเป็นเฟอรัสซัลไฟด์ (Ferrous sulfide, FeS) และธาตุกำมะถัน โดยขึ้นอยู่กับข้อจำกัดทางจลนพลศาสตร์ กลุ่มนักวิจัย Ibarra และคณะ [14] เสนอผลงานสอดคล้องกับ Khan [12] ว่าการเปลี่ยนแปลงนี้จะเริ่มต้นที่ประมาณ 450 ถึง 500 องศาเซลเซียส และสมบูรณ์ที่ประมาณ 850 องศาเซลเซียส โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงสูงสุดในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 630 ถึง 700 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ (1000 องศาเซลเซียส) กำมะถันไพไรต์อาจจะเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนได้แก๊สคาร์บอนไดซัลไฟด์ Sugawara K. และคณะ [15] รายงานว่าในระหว่างไพโรไลซิส กำมะถันซัลเฟตเกิดปฏิกิริยาเป็นกำมะถันซัลไฟต์ (Sulfite sulfur) เท่านั้น และส่วนใหญ่สลายหมดไปที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไป กำมะถันซัลเฟตที่อาจเหลือหลังไพโรไลซิสจะอยู่ในรูปแคลเซียมซัลเฟต ซึ่งมีเสถียรภาพทางความร้อนค่อนข้างสูง ตัวอย่างปฏิกิริยาของกำมะถันอินทรีย์แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นของกำมะถันอนินทรีย์ระหว่างไพโรไลซิสถ่านหิน [12]

$$FeS_2 \xrightarrow[500^{\circ}C]{inert} FeS + S \longrightarrow \text{non-volatile sulphur compounds}$$

$$S \xrightarrow[(coal\text{-}H)]{} H_2S + (coal)$$

$$2\ FeS_2 \xrightarrow[1{,}000^{\circ}C]{(coal\ C)} CS_2 + 2\ FeS + (coal) \longrightarrow 2\ Fe + CS_2$$

$$2\ FeS_2 \xrightarrow[230^{\circ}C]{H_2} Fe_2S_3 + H_2S \xrightarrow[280^{\circ}C]{H_2} 2\ FeS + 5\ H_2S \xrightarrow[370^{\circ}C]{2\ H_2} 2\ FeS + 2\ H_2S$$

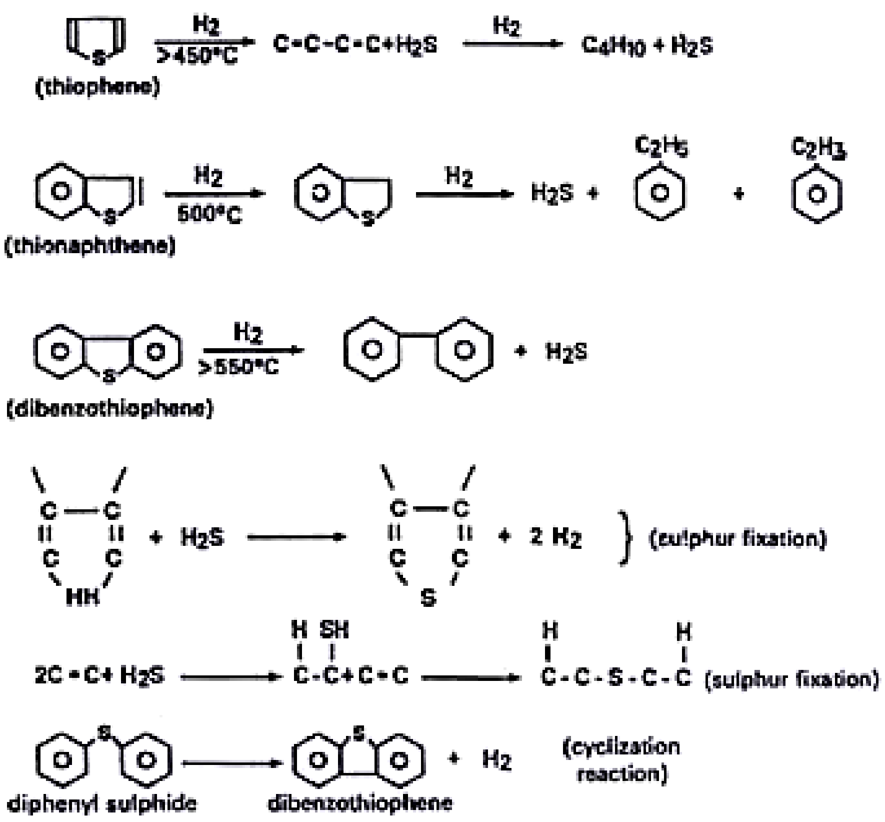
Similar reactions are possible between CO and FeS_2:

$$4\ FeS_2 + CH_4 \xrightarrow[500^{\circ}C]{} CS_2 + 4\ FeS + 2\ H_2S$$

$$CaSO_4 + FeS_2 + H_2O \longrightarrow CaO + FeS + 2SO_2 + H_2$$

กลไกการสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์ไม่เป็นที่เข้าใจแน่ชัดนัก เนื่องจากความซับซ้อนภายในโครงสร้าง อย่างไรก็ดี Lin และคณะ [16] รายงานว่ากำมะถันอินทรีย์จะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส พันธะ C-S อ่อนแอกว่า C-C (พลังงานในการสลายพันธะ 272 และ 342 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ) จึงน่าจะสลายออกได้ง่ายกว่า สำหรับไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส โครงสร้างที่เป็นรูพรุนของถ่านหินจะถูกทำลายและอาจยับยั้งการปลดปล่อยกำมะถันจากถ่านหิน อย่างไรก็ตาม Ibarra และคณะ เสนอว่ากำมะถันอินทรีย์สลายตัวสูงสุดในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 500 ถึง 560 องศาเซลเซียส ขณะที่ Khan พบว่าสารประกอบอะลิฟาติกส่วนใหญ่สลายตัวที่อุณหภูมิราว 500 องศาเซลเซียส ไดเอทิลซัลไฟด์ (Diethyl sulfide) เริ่มสลายตัวที่ประมาณ 400 องศาเซลเซียส ไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และเมอร์แคปแทน ส่วนอะลิฟาติกและเอริลซัลไฟด์, เมอร์แคปแทน และไดซัลไฟด์ สลายตัวที่อุณหภูมิระหว่าง 700 และ 800 องศาเซลเซียส สารประกอบไทโอฟีนิคมีเสถียรภาพมาก ซึ่งสลายตัวได้บ้างที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป แต่ส่วนใหญ่ยังคงอยู่ในผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ ตัวอย่างปฏิกิริยาของกำมะถันอินทรีย์แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นของกำมะถันอินทรีย์ระหว่างไพโรไลซิสถ่านหิน [12]



นอกจากนี้ Ibarra และคณะ [17] รายงานเพิ่มเติมสอดคล้องกับ Gryglewicz และคณะ [18] ว่ากำมะถันอินทรีย์จะเพิ่มขึ้นในช่วงที่กำมะถันไพไรต์เกิดการสลายตัวเนื่องจากธาตุกำมะถันหรือแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นสามารถสร้างพันธะ C-S กับ Coal matrix ขึ้นมาใหม่ทำให้ปริมาณกำมะถันในถ่านชาร์เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับสมการการจับยึดกำมะถัน (Sulfur fixation) ที่เสนอโดย Khan แสดงดังตารางที่ 2.3

ผลิตภัณฑ์แก๊สส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นจะอยู่ในรูปแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และคาร์บอนิลซัลไฟด์ (COS) และที่อุณหภูมิสูง (สูงกว่า 850 องศาเซลเซียส) แก๊สทั้งสองชนิดอาจเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดซัลไฟด์ Khan เสนอไว้ดังสมการ

$$2H_2S + CO_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2O \quad (2.6)$$

$$H_2S + COS \rightarrow CS_2 + H_2O \quad (2.7)$$

$$2COS \rightarrow CS_2 + CO_2 \quad (2.8)$$

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Quanrun และคณะ [19] ศึกษาผลของแร่ธาตุต่อพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลส์ถ่านหินที่ความดันสูง โดยใช้ถ่านหินที่ผ่านและไม่ผ่านการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก/กรดไฮโดรฟลูออริก (HCl/HF) และกรดไฮโดรคลอริก/กรดไฮโดรฟลูออริก/กรดไนตริก (HCl/HF/HNO_3) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ภายใต้ความดัน 2 เมกะพาสคัล พบว่าอัตราการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์อยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 450 – 550 องศาเซลเซียส สำหรับกำมะถันอินทรีย์พบว่าที่ช่วงอุณหภูมิสูงขจัดกำมะถันได้ลดลง เนื่องจากการกำมะถันไพไรต์เปลี่ยนเป็นกำมะถันอินทรีย์ เมื่อเปรียบเทียบผลการขจัดกำมะถันรวมออกจากถ่านหินพบว่าถ่านหินที่ผ่านการล้างด้วยกรดให้ค่าการขจัดกำมะถันที่สูงกว่า เนื่องจากถ่านหินที่ไม่ผ่านการล้างด้วยกรดมีสารประกอบแร่ธาตุไปจับกำมะถันเกิดเป็นสารประกอบกำมะถันบนถ่านชาร์

Semra [20] ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินลิกไนต์ตุรกีด้วยกระบวนการไพโรไลซิสที่บรรยากาศแก๊สต่างๆ พบว่าการไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ให้ค่าการขจัดกำมะถันอินทรีย์และกำมะถันอนินทรีย์เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ การขจัดกำมะถันอินทรีย์ในบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้ค่าการขจัดกำมะถันสูงที่อุณหภูมิสูง สำหรับการล้างถ่านหินด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ให้ค่าการขจัดกำมะถันอนินทรีย์สูงแต่การขจัดกำมะถันอินทรีย์ต่ำ สำหรับการล้างถ่านหินด้วยกรดไฮโดรคลอริก/กรดไฮโดรฟลูออริก (HCl/HF) มีผลอย่างมากต่อการขจัดกำมะถันอินทรีย์และกำมะถันอนินทรีย์ เนื่องจากการถ่ายโอนมวลและความร้อนมากขึ้นเมื่อเทียบกับถ่านหินที่ไม่ผ่านการล้างด้วยกรด

Haoquan และคณะ [21] ศึกษาการแจกแจงผลิตภัณฑ์และพฤติกรรมของกำมะถันในกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินที่ความดันบรรยากาศ ผลการวิจัยพบว่าอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดที่มีผลต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์และการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน นอกเหนือจากสมบัติของถ่านหิน แก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ขึ้นกับปริมาณออกซิเจนในถ่านหิน สำหรับแก๊สผลิตภัณฑ์ที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และแก๊สคาร์บอนิลซัลไฟด์ (H_2S และ COS) ขึ้นกับปริมาณกำมะถันในถ่านหิน การขจัดกำมะถันในกระบวนการไพโรไลซิสที่ภาวะต่างกันขจัดได้ร้อยละ 15 - 40 ขึ้นกับชนิดของถ่านหิน อุณหภูมิ และเวลา

Hu [22] ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินด้วยกระบวนการไพโรไลซิสที่ภาวะบรรยากาศแก๊สต่างๆ โดยไพโรไลส์ถ่านหินลิกไนต์ที่มีกำมะถันร้อยละ 0.72 โดยน้ำหนัก จนถึงอุณหภูมิ 400, 450, 500, 550, 600, 650 และ 700 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศไนโตรเจน และบรรยากาศแก๊สผสมเอทิลีนและไนโตรเจน พบว่าบรรยากาศแก๊สผสมเอทิลีนและไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำให้ผลการขจัดกำมะถันที่ดีกว่า เนื่องจากเอทิลีนช่วยให้เกิดการปล่อยออกของกำมะถันในถ่านหิน และที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศแก๊สผสมเกิดการสูญเสียน้ำหนักของถ่านหินต่ำ เนื่องจากปฏิกิริยาของเอทิลีนกับถ่านหิน

Yongqin **และคณะ** [23] ศึกษาประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันจากถ่านหินด้วยกระบวนการไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิไดซ์เบด พบว่าตัวแปรที่สำคัญของกระบวนการไพโรไลซิสคือ อุณหภูมิ เวลา และบรรยากาศแก๊ส ภาวะที่ดีที่สุดของการขจัดกำมะถันด้วยกระบวนการไพโรไลซิสขึ้นกับชนิดของถ่านหิน การสะสมของกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันอินทรีย์และกำมะถันอนินทรีย์ สำหรับการไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สผสมออกซิเจนและไนโตรเจน (0.6%O_2-N_2) พบว่าช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนและสารประกอบกำมะถันได้ดี

.

Ibarra **และคณะ** [14] ศึกษาการปล่อยออกของสารประกอบกำมะถันระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่างๆ จนถึง 850 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้จากการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์ ปริมาณของกำมะถันรวมที่ถูกขจัดจากถ่านหินด้วยกระบวนการไพโรไลซิสอยู่ในช่วงร้อยละ 35 – 64 การไพโรไลส์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700 องศาเซลเซียส ให้ค่าการขจัดกำมะถันได้ถึงร้อยละ 90 ซึ่งเพียงพอสำหรับกระบวนการไพโรไลซิส

Gryglewicz [13] ศึกษาพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลส์ถ่านหินโปแลนด์กำมะถันสูง โดยไพโรไลส์ถ่านหินที่มีกำมะถันร้อยละ 4.9 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 330 – 1700 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศแก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสพบว่าอุณหภูมิ 360 – 700 องศาเซลเซียส กำมะถันไพไรต์เปลี่ยนเป็นเฟอรัสซัลไฟด์ (FeS) และในช่วงอุณหภูมิ 450 – 600 องศาเซลเซียส เกิดการสะสมของกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์ควบคู่กันไป การไพโรไลส์ถ่านหินที่อุณหภูมิ 1700 องศาเซลเซียส ไม่สามารถขจัดกำมะถันซัลไฟด์ได้อย่างสมบูรณ์

Gryglewicz [24] ศึกษาประสิทธิภาพของกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงต่อการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน ไพโรไลส์ถ่านหินโปแลนด์ที่มีปริมาณกำมะถันร้อยละ 0.37 – 4.90 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่าแนวโน้มของปริมาณการขจัดกำมะถันลดลงเมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น และประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันของกระบวนการไพโรไลซิสขึ้นกับปริมาณกำมะถันรวมในถ่านชาร์และปริมาณของกำมะถันรูปแบบต่างๆ ในถ่านหินตั้งต้น

Sugawara **และคณะ** [15] ศึกษาผลของอัตราการให้ความร้อนและอุณหภูมิต่อการขจัดกำมะถันจากถ่านหินบิทูมินัสด้วยกระบวนการไพโรไลซิส โดยเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermogravimetric analyzer, TGA) ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน และอัตราการให้ความร้อน 20 – 100 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่ากำมะถันถูกขจัดได้ดีในช่วงอุณหภูมิ 500 - 700 องศาเซลเซียส และปริมาณกำมะถันที่อยู่ในถ่านชาร์ขึ้นกับอัตราการให้ความร้อนและอุณหภูมิสุดท้ายของกระบวนการไพโรไลซิส สำหรับการไพโรไลส์ถ่านหินโดยเตาปฏิกรณ์แบบตกอิสระ (Free fall pyrolyzer) ขจัดกำมะถันได้ดีที่อัตราการให้ความร้อนสูง

สมฤดี ริมพะสุต [25] ศึกษาจลนพลศาสตร์การสลายตัวของกำมะถันในถ่านหินระหว่างคาร์บอไนเซชัน จากตัวอย่างถ่านหินแม่เมาะและบ้านปูในเตาเผาแบบท่อ (Tubular furnace) ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 700 องศาเซลเซียส ตั้งแต่เวลา 0 ถึง 90 นาที พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาทำให้ขจัดกำมะถันได้ดีขึ้น โดยเฉพาะกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟต ส่วนกำมะถันอินทรีย์มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก สำหรับถ่านหินแม่เมาะกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟตสลายตัวสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เวลา 90 นาที และ 600 องศาเซลเซียส เวลา 10 นาที ตามลำดับ สำหรับถ่านหินบางปูพบว่ากำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟตสลายตัวสมบูรณ์ที่ 700 องศาเซลเซียส เวลา 20 และ 10 นาที ตามลำดับ

ฉัตรชัย ธนศรีสุข [26] ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินลิกไนต์แม่เมาะโดยไพโรไลส์ที่อุณหภูมิต่ำ พบว่าอุณหภูมิมีผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันจากถ่านหิน ร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์สูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 600 องศาเซลเซียส สำหรับกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟตพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิมีผลให้การขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เมื่อไพโรไลส์ถ่านหินที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่าในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนให้ผลการขจัดกำมะถันอินทรีย์ที่สูงกว่าในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนไม่มากนัก เมื่อพิจารณาทางด้านเศรษฐศาสตร์การไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนจึงมีความเหมาะสมมากกว่า

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ และพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สต่างๆ การทดลองไพโรไลซิสเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินลิกไนต์ แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนที่หนึ่งเป็นการทดลองภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และส่วนที่สองเป็นการทดลองภายใต้บรรยากาศของแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน, แก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ทุกการทดลองศึกษาปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสคือ ปริมาณถ่านชาร์ น้ำมันทาร์รวมกับน้ำ และแก๊ส และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน

ตัวแปรของการศึกษาคือ อุณหภูมิ เวลา อัตราการไหลแก๊ส ชนิดของถ่านหิน และบรรยากาศของแก๊ส ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน แก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน และแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์

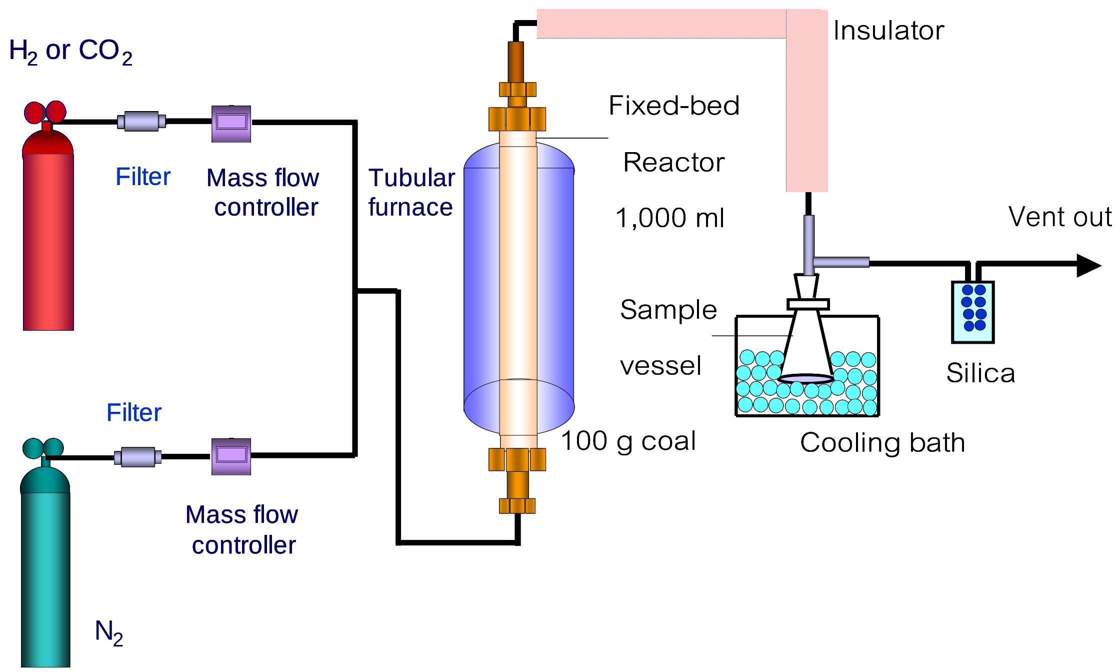
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

1. เครื่องบดถ่านหินชนิดหยาบและชนิดละเอียด
2. เครื่องร่อนแยกและตะแกรงร่อนถ่านหินขนาด 250 ไมครอน (เบอร์ 60)
3. เตาอบ (Oven)
4. เตาเผาแบบท่อ (Tubular Furnace) Carbolite model CTF12/75/700/201 แสดงในรูปที่ 3.2
5. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งทำจากท่อสแตนเลส 316 (Stainless steel tube 316) ตามมาตรฐาน ASTM A269 เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1.80 นิ้ว ความหนา 0.035 นิ้ว และความยาว 24 นิ้ว แสดงในรูปที่ 3.3
6. ตัวกรอง (Filter) ผลิตโดย Swagelok ความละเอียดของไส้กรอง 0.5 ไมโครเมตร
7. เครื่องควบคุมอัตราการไหลแก๊ส (Mass flow controller) Aalborg model GFC 171 ควบคุมอัตราการไหลแก๊สได้สูงสุด 2.0 ลิตรต่อนาที
8. อ่างหล่อเย็น (Cooling bath) Heto model OBN 18

9. เครื่องมือฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT – IR) Thermo model DF3C206A

10. เครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter) Parr Instrument Company model 1341EE

11. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph) Hewlett Packard 5890 series II พร้อมดีเทคเตอร์ (Detector) แบบ TCD และมี 3 คอลัมน์ คือ Molecular sieve, Plot Q และ OV-1สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์กระบวนการไพโรไลซิสถ่านหิน

รูปที่ 3.2 เตาเผาแบบท่อ (Tubular Furnace)

รูปที่ 3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

3.2 ถ่านหินและสารเคมี

1. ถ่านหินลิกไนต์บดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 60 (ขนาดน้อยกว่า 250 ไมโครเมตร) จากการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย (โรงไฟฟ้าแม่เมาะ) จังหวัดลำปาง
2. แก๊สไนโตรเจน 99.99% จากบริษัท ยูไนเต็ด อินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด, แก๊สไฮโดรเจน 99.99% จากบริษัทเอนไวโรเมต และแก๊สคาร์บอนออกไซด์ จากบริษัทแพรกซ์แอร์
3. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (conc. NH_4OH) จาก Panreac
4. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc. HCl) จาก J.T.Baker
5. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) จาก Merck
6. สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$) จาก Prolabo
7. น้ำโบรมีนอิ่มตัว (Br_2 water) จาก Panreac
8. เอทานอล (Ethanol) จาก Panreac
9. สารละลายเมทิลออเรนจ์ (Methyl Orange) จาก May and Baker
10. สารละลายแลนทานัมคลอไรด์ ($LaCl_3$) จาก APS
11. กรดไนตริก (HNO_3) จาก Panreac
12. กระดาษกรองเบอร์ 1 และเบอร์ 42 จาก Whatman

3.3 การดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การออกแบบการทดลองกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศไนโตรเจน

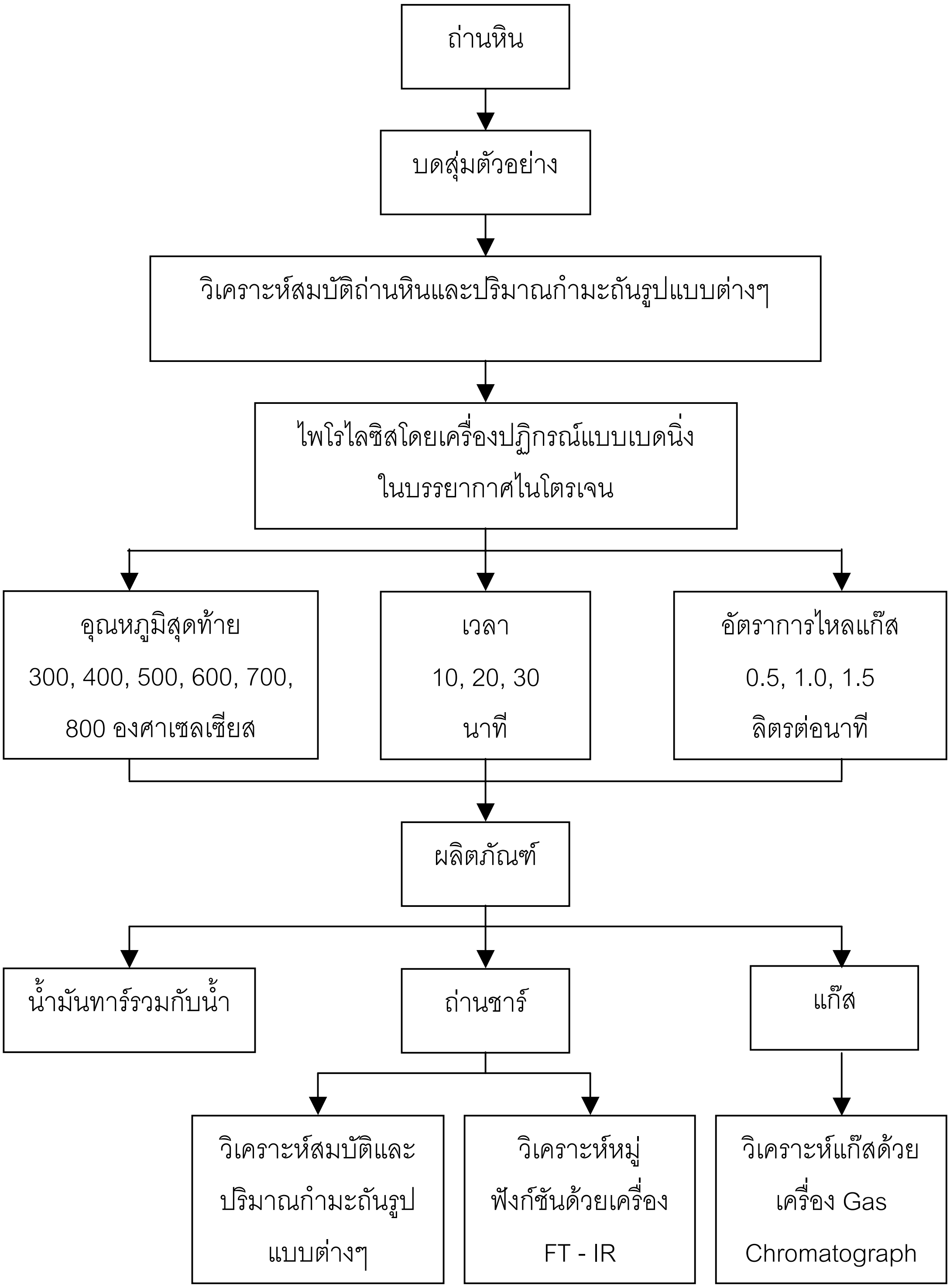
งานวิจัยส่วนนี้ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ และพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน เนื่องจากกระบวนการไพโรไลซิสดังกล่าวเป็นกระบวนการขั้นต้นที่สำคัญที่ช่วยขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงมีการออกแบบการทดลองเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของการทดลอง

การออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียล โดยแต่ละตัวแปรมี 2 ระดับ และทำการทดลองครบทุกการทดลอง ตัวแปรที่ทำการศึกษามี 3 ตัวแปร คือ อุณหภูมิ เวลา และอัตราการไหลแก๊ส ตามตารางที่ 3.1 จำนวนการทดลองคือ 2^3 การทดลอง พร้อมทั้งตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของการออกแบบการทดลองนี้

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปร	ระดับต่ำ(-)	ระดับสูง(+)
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	300	800
เวลา (นาที)	10	30
อัตราการไหลแก๊ส (ลิตรต่อนาที)	0.5	1.5

3.3.2 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิของเตาเผาแบบท่อ (200–900 องศาเซลเซียส) เวลา (5–40 นาที) อัตราการไหลแก๊ส (0.25–1.75 ลิตรต่อนาที) ศึกษาผลของบรรยากาศแก๊สผสม และศึกษาผลของชนิดถ่านหิน ขั้นตอนการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการทดลองกระบวนการไพโรไลซิส

3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.4.1 <u>การเตรียมตัวอย่างถ่านหิน</u>

1. ตากถ่านหินทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อไล่ความชื้นอิสระจนกระทั่งน้ำหนักคงที่
2. บดถ่านหินให้มีขนาดเล็กด้วยเครื่องบดหยาบและบดละเอียดตามลำดับ
3. นำถ่านหินที่ผ่านการบดละเอียดมาร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 60 จากนั้นตากถ่านหินจนมีความชื้นสมดุลกับอากาศประมาณ 3 วัน

3.4.2 <u>วิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้น</u> [28-34]

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis, ASTM D3173 – D3175)
2. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)
3. การวิเคราะห์ค่าความร้อน (Gross Calorific Value, ASTM D2015) ปริมาณกำมะถันรวมและรูปแบบกำมะถันในถ่านหิน (Total sulfur and forms of sulfur, ASTM D3177 และ ASTM D2492) ได้แก่ กำมะถันซัลเฟต กำมะถันไพไรต์ และกำมะถันอินทรีย์

3.4.3 <u>การไพโรไลส์ถ่านหิน</u>

1. ชั่งถ่านหินปริมาณ 100 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. นำเครื่องปฏิกรณ์วางลงในเตาเผาแบบท่อ โดยให้ตำแหน่งของถ่านหินในเครื่องปฏิกรณ์อยู่ตรงกลางเตาเผา ประกอบเครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆพร้อมกับทดสอบรอยรั่ว จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิที่เตาเผา โดยระบบของเครื่องควบคุมอุณหภูมิมีอัตราการให้ความร้อนประมาณ 15 - 20 องศาเซลเซียสต่อนาที อัตราการไหลแก๊ส 0.5 – 1.5 ลิตรต่อนาที และเวลาของไพโรไลซิส 10 - 30 นาที โดยเริ่มจับเวลาเมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้
3. เมื่อครบระยะเวลาของไพโรไลซิส ปิดเตาเผาและแก๊สที่ไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งออกจากเตาเผามาไว้ที่อุณหภูมิห้อง และรอจนกระทั่งเครื่องปฏิกรณ์เย็น
4. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องไมโครแก๊สโครมาโทกราฟ
5. ชั่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์ของเหลว และผลิตภัณฑ์ของแข็งหรือถ่านชาร์หลังการไพโรไลส์ถ่านหิน เก็บถ่านชาร์ที่ได้นำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ต่อไป

3.4.4 <u>การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ</u>

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ใช้วิเคราะห์ คือ Agilent 3000A Micro GC ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบ TCD และคอลัมน์ 3 คอลัมน์คือ Molecular sieve, Plot Q และ OV-1 โดยข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ แสดงในภาคผนวก ฉ

3.4.5 <u>วิเคราะห์สมบัติของถ่านชาร์หลังการไพโรไลส์ถ่านหิน</u>

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis, ASTM D3173 – D3175)
2. การวิเคราะห์ค่าความร้อน (Gross Calorific Value, ASTM D2015) ปริมาณกำมะถันรวมและรูปแบบกำมะถันในถ่านหิน (Total sulfur and forms of sulfur, ASTM D3177 และ ASTM D2492) ได้แก่ กำมะถันซัลเฟต กำมะถันไพไรต์ และกำมะถันอินทรีย์
3. การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลในถ่านชาร์ โดยใช้เครื่องมือฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT – IR) ด้วยเทคนิค KBr-pellet ดังแสดงในภาคผนวก ง

3.5 การคำนวณ

1. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน

   ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน (af) = $100\ [(W_{coal,af} - W_{char}) / W_{coal,af}]$
2. การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลว

   ร้อยละผลได้ของเหลว (af) = $100\ [W_{liq} / W_{coal,af}]$
3. การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

   ร้อยละผลได้ของแข็ง (af) = $100\ [W_{char} / W_{coal,af}]$
4. การคำนวณร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์

   ร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์ (af) = 100 – ร้อยละผลได้ของเหลว – ร้อยละผลได้ของแข็ง

โดย W_{char} = น้ำหนักถ่านชาร์หลังไพโรไลซิส

W_{liq} = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของเหลว (น้ำมันทาร์รวมกับน้ำ)

$W_{coal,af}$ = น้ำหนักของถ่านหินที่ปราศจากเถ้า (ash-free)

5. การคำนวณร้อยละการขจัดกำมะถัน

ร้อยละการขจัดกำมะถัน = $[(S_0 – (S \times Y))/S_0] \times 100$

โดย S_0 = ร้อยละกำมะถันเริ่มต้นในถ่านหิน

S = ร้อยละกำมะถันในถ่านชาร์

Y = สัดส่วนของน้ำหนักถ่านชาร์ต่อน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น

S_0 คือ กำมะถันรวม, กำมะถันไพไรต์, กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อการแจกแจงของผลิตภัณฑ์ และพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลซ์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สต่างๆ ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาประกอบด้วย อุณหภูมิ เวลา อัตราการไหลแก๊ส ชนิดถ่านหิน และบรรยากาศแก๊ส ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน แก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน และแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ งานวิจัยนี้แสดงผลของตัวแปรต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน ร้อยละการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน หมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลในถ่านชาร์ และองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส

4.1 การวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้น

การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) เป็นการวิเคราะห์เบื้องต้นเพื่อหาสมบัติของถ่านหิน โดยวิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM D3173 – D3175 (ภาคผนวก ข) ได้แก่ เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว การวิเคราะห์แบบแยกธาตุใช้เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (C, H, N, elemental analyzer) การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวมตามมาตรฐาน ASTM D3177 และปริมาณรูปแบบกำมะถันตามมาตรฐาน ASTM D2492 ได้แก่ กำมะถันซัลเฟต กำมะถันไพไรต์ และกำมะถันอินทรีย์ แสดงผลดังตารางที่ 4.1

ผลการวิเคราะห์สมบัติของถ่านหินทั้งสองชนิด พบว่าถ่านหินทั้งสองมีปริมาณเถ้า และปริมาณคาร์บอนคงตัวที่ต่างกันอย่างเห็นได้ชัด โดยถ่านหินแม่เมาะ1 และแม่เมาะ2 มีปริมาณเถ้าร้อยละ 15.6, 33.8 ตามลำดับ และมีปริมาณคาร์บอนคงตัวร้อยละ 45.6, 28.4 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า ถ่านหินแม่เมาะ 1 มีคุณภาพดีกว่า เนื่องจากมีปริมาณเถ้าต่ำกว่า และมีปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงกว่า อย่างไรก็ตามถ่านหินทั้งสองชนิดมีปริมาณกำมะถันที่ไม่แตกต่างกัน โดยถ่านหินแม่เมาะ1 และแม่เมาะ2 มีปริมาณกำมะถันรวม 3.36, 3.53 ตามลำดับ จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าถ่านหินทั้งสองชนิดมีสมบัติที่ต่างกันคือ ปริมาณเถ้าและคาร์บอนคงตัวต่างกัน จึงเป็นตัวอย่างที่เหมาะสมในการนำมาวิจัยเพื่อศึกษาผลของคุณภาพถ่านหินและปริมาณเถ้าต่อการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน

ตารางที่ 4.1 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ

	แม่เมาะ1	แม่เมาะ2
<u>การวิเคราะห์แบบประมาณ</u> (%Dry basis)		
เถ้า	15.6	33.8
สารระเหย	38.8	37.8
คาร์บอนคงตัว	45.6	28.4
<u>การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ</u> (%Dry basis)		
คาร์บอน	49.3	34.2
ไฮโดรเจน	3.54	5.32
ไนโตรเจน	0.85	1.36
กำมะถัน	3.36	3.53
ออกซิเจน	27.4	21.9
เถ้า	15.6	33.8
ค่าความร้อน (MJ/kg)	18.0	17.8
<u>รูปแบบของกำมะถัน</u> (%Dry basis)		
กำมะถันไพไรต์	0.71	0.44
กำมะถันซัลเฟต	0.52	0.42
กำมะถันอินทรีย์	2.13	2.67

4.2 ผลการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนต่อร้อยละการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินแม่เมาะ1

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินโดยกระบวนการไพโรไลซิสในบรรยากาศแก๊สต่างๆ การทดลองเบื้องต้นด้วยวิธีแฟกทอเรียลเป็นการศึกษาไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ผลของตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิ (A) เวลา (B) และอัตราการไหลแก๊ส (C) โดยออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2^3 ซึ่งมีการทดลองรวมทั้งหมด 8 การทดลอง และสามารถเขียนลำดับมาตรฐานของการทดลองร่วมปัจจัยที่เกิดขึ้นทั้งหมดได้เป็น [1], a, b, ab, c, ac, bc และ abc ภาวะและผลของการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองจากภาวะการทดลองเชิงแฟกทอเรียลทอเรียลภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

การทดลอง	ตัวแปร			ปริมาณ แก๊ส (%)	ปริมาณ ของเหลว (%)	ปริมาณ ถ่านชาร์ (%)	ปริมาณ กำมะถัน รวม (%)	การขจัด กำมะถัน รวม (%)	การเปลี่ยน ถ่านหิน (%)
	A	B	C						
[1]	-	-	-	0.08	1.33	98.6	3.43	12.8	1.41
a	+	-	-	7.38	30.5	62.1	3.30	47.1	37.9
b	-	+	-	0.12	1.79	98.1	3.37	14.7	1.91
ab	+	+	-	8.35	32.0	59.7	3.13	51.9	40.3
c	-	-	+	0.13	2.25	97.6	3.50	11.9	2.38
ac	+	-	+	13.8	33.3	52.9	3.27	55.5	47.1
bc	-	+	+	0.38	4.97	94.7	3.45	15.8	5.35
abc	+	+	+	17.3	36.8	45.9	3.02	64.3	54.0

A (องศาเซลเซียส) : 300(-) , 800(+)

B (นาที) : 10(-) , 30(+)

C (ลิตรต่อนาที) : 0.5(-) , 1.5(+)

จากผลการทดลองพบว่าในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ร้อยละการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินอยู่ในช่วงประมาณร้อยละ 10 – 65 ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินอยู่ในช่วงประมาณ 1 - 54 ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมสูงสุด 64.3 และร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินสูงสุด 54.0 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที และอัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที จากผลการทดลองข้างต้นนำไปวิเคราะห์ค่า Factor effect estimate และ Sum of Square (SS) เพื่อตรวจสอบผลของตัวแปร

กระบวนการแสดงดังตารางที่ 4.3 สำหรับร้อยละการขจัดกำมะถันรวม และตารางที่ 4.6 สำหรับร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน ผลของตัวแปรต่างๆ สร้างเป็น Normal probability plot ของการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนแสดงในรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2

จาก Normal probability plot ในรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 พบว่าตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากเส้นตรง คือ ตัวแปร A และ C คือ อุณหภูมิ และอัตราการไหลแก๊ส ตามลำดับ วิเคราะห์ค่าความแปรปรวน (Analysis of variance) เพื่อตรวจสอบผลของตัวแปรกระบวนการแสดงดังตารางที่ 4.4 และตารางที่ 4.7 จากตารางเมื่อพิจารณาค่า Fo ที่มากกว่า Fc คือ 7.71 พบว่าตัวแปร A คือ อุณหภูมิ ตัวแปรเดียวที่มีผลต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหินและร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน

แบบจำลองการถดถอยสำหรับการทำนายค่าร้อยละการขจัดกำมะถันรวม คือ

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_3 x_3 \qquad (4.1)$$

$$= 34.2 + 20.4\, x_1 + 2.63\, x_3$$

แบบจำลองการถดถอยสำหรับการทำนายค่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน คือ

$$\hat{Y}^* = \hat{\beta}_0^* + \hat{\beta}^*_1 x_1 + \hat{\beta}^*_3 x_3 \qquad (4.2)$$

$$= 23.8 + 21.0\, x_1 + 3.43\, x_3$$

โดย $\hat{Y}$ และ $\hat{Y}^*$ คือ ค่าการทำนายการขจัดกำมะถันรวม และการเปลี่ยนถ่านหิน ตามลำดับ

X_1 คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสของอุณหภูมิ

X_3 คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสของอัตราการไหลแก๊ส

$\hat{\beta}_0$ และ $\hat{\beta}_0^*$ คือ ค่าเฉลี่ยของผลตอบทั้งหมด

$\hat{\beta}$ และ $\hat{\beta}^*$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย

คำนวณค่าจากแบบจำลองการถดถอย (สมการ 4.1 – 4.2) แสดงดังตารางที่ 4.5 และ 4.8 ผลดังกล่าวนำไปสร้างกราฟความน่าจะเป็นของส่วนตกค้าง (Normal probability plot of residual) และกราฟระหว่างส่วนตกค้างกับค่าการทำนาย แสดงดังรูปที่ 4.2 สำหรับร้อยละการขจัดกำมะถันรวม และรูปที่ 4.4 แสดงร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน

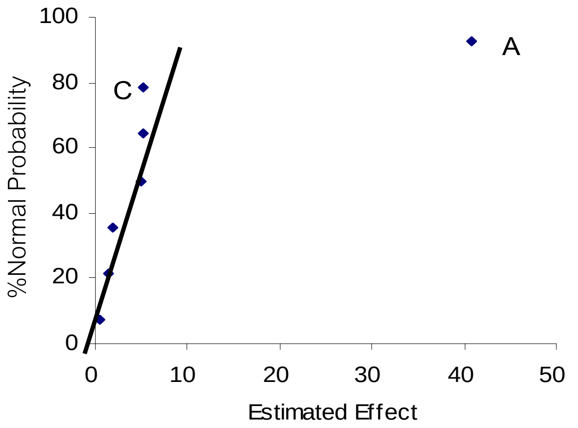
จากรูปที่ 4.2 ก) และ รูปที่ 4.4 ก) พบว่ากราฟความน่าจะเป็นของส่วนตกค้างมีแนวโน้มเป็นเส้นตรง ซึ่งสนับสนุนข้อสรุปที่ว่า A และ C เป็นปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการ

ขจัดกำมะถันรวมและร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน จากรูปที่ 4.2 ข) และรูปที่ 4.4 ข) เป็นกราฟของส่วนตกค้างกับค่าการทำนาย ไม่พบสิ่งผิดปกติแสดงให้เห็นว่าไม่มีความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าการทำนายและค่าความแปรปรวนมีค่าคงที่ ผลที่ได้ดังกล่าวไม่สอดคล้องกับสมมติฐานการวิเคราะห์ความแปรปรวนที่ตั้งไว้อาจเนื่องมาจากตัวแปร A คือ อุณหภูมิเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อกระบวนการมากกว่าปัจจัยอื่นมาก เป็นผลให้ปัจจัยอื่นๆ ไม่แสดงผลให้เห็นในการวิเคราะห์ความแปรปรวน

จากการออกแบบการทดลองนี้พบว่าภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนคือ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที และอัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที ดังนั้นภาวะการทดลองนี้ไปขยายผลเพื่อศึกษาผลของตัวแปรอุณหภูมิ เวลา และอัตราการไหลแก๊สต่อไป

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ Factor effect estimate และ Sum of Square (SS) ของร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหินจากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

การทดลอง	Regression coefficient	Contrast	Effect Estimate	SS	%Contribution
Overall avg.	34.2	-	-	-	-
A	20.4	164	40.9	3345.6	95.25
B	2.42	19	4.84	46.9	1.33
C	2.63	21	5.25	55.2	1.57
AB	0.98	8	1.96	7.68	0.22
AC	2.55	20	5.09	51.89	1.48
BC	0.75	6	1.51	4.55	0.13
ABC	0.26	2	0.53	0.56	0.02



รูปที่ 4.1 Normal probability plot ของร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหิน

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหินจากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

ปัจจัย	SS	Df	MS	Fo	P-value	Fc
A	3345.6	1	3345.6	206.9	1.36E-04	7.71
B	46.9	1	46.9	2.90	1.64E-01	7.71
C	55.2	1	55.2	3.41	1.38E-01	7.71
Error	64.7	4	16.2			
Total	3512.3	7				

$F_{0.05,1,4}$ = 7.71 ที่ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95

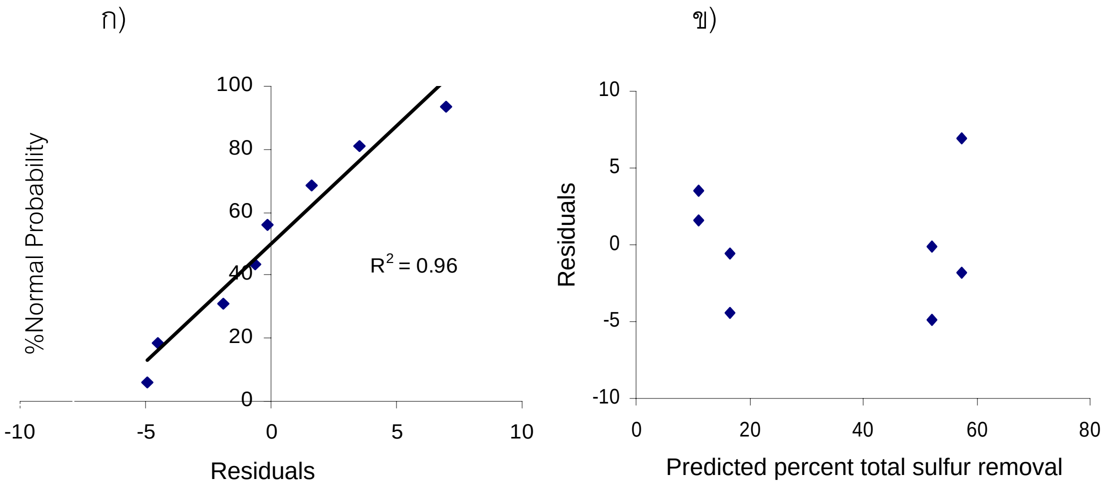
ตารางที่ 4.5 ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหินที่ได้จากการทดลองและการคำนวณและส่วนตกค้าง

การทดลอง	การขจัดกำมะถันรวมของถ่านหิน (%)		
	Y	$\hat{Y}$	ε
[1]	12.8	11.2	1.60
a	47.1	52.1	-4.93
b	14.7	11.2	3.50
ab	51.9	52.1	-0.17
c	11.9	16.4	-4.48
ac	55.5	57.3	-1.87
bc	15.8	16.4	-0.62
abc	64.3	57.3	6.97

Y คือ ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมจากผลการทดลอง

$\hat{Y}$ คือ ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมจากการคำนวณ Regression model

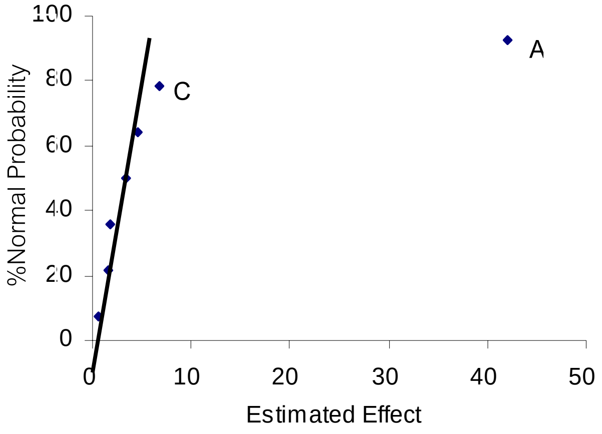
$\varepsilon = Y - \hat{Y}$



รูปที่ 4.2 ผลการคำนวณร้อยละการขจัดกำมะถันรวม ก) กราฟความน่าจะเป็นของส่วนตกค้าง ข) กราฟระหว่างส่วนตกค้างกับค่าการทำนาย

ตารางที่ 4.6 การวิเคราะห์ Factor effect estimate และ Sum of Square (SS) ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินจากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

การทดลอง	Regression coefficient	Contrast	Effect Estimate	SS	%Contribution
Overall avg.	23.8	-	-	-	-
A	21.0	168	42.1	3542.7	95.4
B	1.61	13	3.22	20.7	0.56
C	3.43	27	6.85	93.9	2.53
AB	0.74	6	1.48	4.40	0.12
AC	2.32	19	4.65	43.2	1.16
BC	0.88	7	1.77	6.25	0.17
ABC	0.27	2	0.53	0.57	0.22



รูปที่ 4.3 Normal probability plot ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน

ตารางที่ 4.7 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินจากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

ปัจจัย	SS	Df	MS	Fo	P-value	Fc
A	3542.7	1	3542.7	260.4	8.62E-05	7.71
B	20.7	1	20.7	1.52	2.85E-01	7.71
C	93.3	1	93.3	6.90	5.83E-02	7.71
Error	54.4	4	13.6			
Total	3711.7	7				

$F_{0.05,1,4}$ = 7.71 ที่ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ตารางที่ 4.8 ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินที่ได้จากการทดลองและการคำนวณ และส่วนตกค้าง

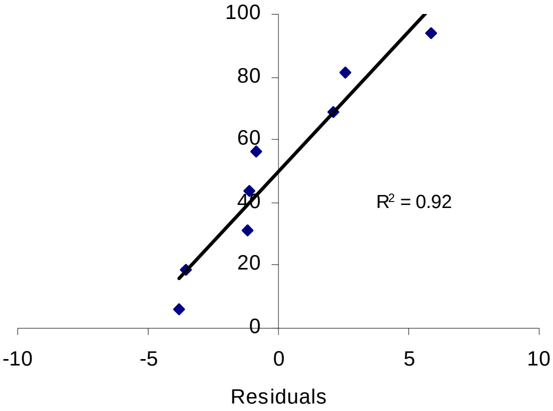
การทดลอง	การเปลี่ยนถ่านหิน (%)		
	Y^*	$\hat{Y}^*$	ε^*
[1]	1.41	-0.66	2.07
a	37.9	41.4	-3.52
b	1.91	-0.66	2.57
ab	40.3	41.4	-1.12
c	2.38	6.19	-3.81
ac	47.1	48.3	-1.18
bc	5.35	6.19	-0.84
abc	54.1	48.3	5.82

Y^* คือ ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมจากผลการทดลอง

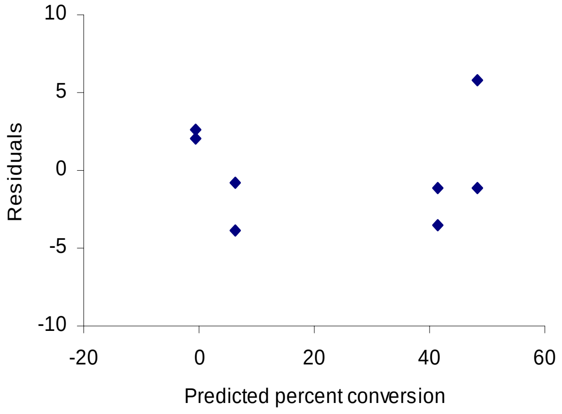
$\hat{Y}^*$ คือ ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมจากการคำนวณ Regression model

$\varepsilon^* = Y^* - \hat{Y}^*$

ก)



ข)



รูปที่ 4.4 ผลการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน ก) กราฟความน่าจะเป็นของส่วนตกค้าง ข) กราฟระหว่างส่วนตกค้างกับค่าการทำนาย

4.3 ไพโรไลซิสในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

4.3.1 ผลของอุณหภูมิเตาเผา

การศึกษาผลของอุณหภูมิในช่วง 200 – 900 องศาเซลเซียส ภาวะคงที่คือเวลา 30 นาที และอัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศไนโตรเจนแสดงดังตารางที่ 4.9

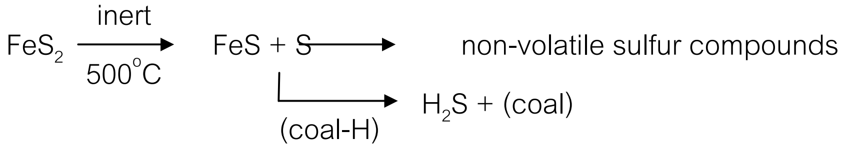
ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้การเปลี่ยนถ่านหิน (%conversion) เพิ่มขึ้น องค์ประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ในถ่านหินเกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านกายภาพและเคมี ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่มีรูพรุน ค่อนข้างอ่อนเปราะไร้ควัน การสูญเสียน้ำหนักของถ่านหินเกิดขึ้นเนื่องจากสารระเหยและความชื้นรวมทั้งคาร์บอนคงตัวบางส่วนที่มีพันธะอ่อนแอเกิดการสลายตัวได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนจากอุณหภูมิที่สูงขึ้น จนกระทั่งองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ของแข็งเหลือเพียงคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ ที่อุณหภูมิสูงๆ (สูงกว่า 700 องศาเซลเซียส) มีแนวโน้มว่าถ่านหินเกิดการสูญเสียน้ำหนักเพียงเล็กน้อย Schlosberg [2] อธิบายว่าเนื่องมาจากคาร์บอนในโครงสร้างที่ซับซ้อนของถ่านหินเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ (rearrangement) เป็นพันธะที่แข็งแรงกว่าเดิม การเพิ่มอุณหภูมิจึงมีผลเพียงเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ก) ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ ฉัตรชัย ธนศรีสุข [26] ที่ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการขจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยไพโรไลส์ที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ปริมาณถ่านชาร์จะลดลงในขณะที่ปริมาณน้ำมันทาร์รวมกับน้ำและแก๊สเพิ่มสูงขึ้น และที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 700 – 900 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักเพียงเล็กน้อย

จากรูปที่ 4.5 ข) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น คาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้น เถ้ามีค่าคงที่ ส่วนสารระเหยมีค่าลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้สารระเหยที่อยู่ในถ่านหินออกมามากขึ้น และเนื่องจากร้อยละคาร์บอนคงตัวมีค่ามากขึ้นจึงทำให้ถ่านหินมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นด้วยดังแสดงในตารางที่ 4.9

จากรูปที่ 4.5 ค) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ปริมาณกำมะถันรวมในถ่านชาร์ลดลงจนต่ำสุดและคงที่ Lin และคณะ [16] อธิบายว่าที่อุณหภูมิสูงโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของถ่านหินถูกทำลาย โครงสร้างที่ซับซ้อนของถ่านหินเกิดการเปลี่ยนแปลงและขัดขวางการปล่อยออกของสารประกอบกำมะถัน ร้อยละการ

ขจัดกำมะถันในถ่านชาร์มีค่าคงที่ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมสูงสุด 64.3

จากรูปที่ 4.5 ง) พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละกำมะถันไพไรต์ ในถ่านชาร์เหลือน้อยมากที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส คือร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์สูงสุดเท่ากับ 89.8 ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลวิจัยของ Ibarra และคณะ [14] และ Khan [12] ซึ่งอธิบายว่าการเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้กำมะถันไพไรต์ (FeS_2) สลายตัวเป็นเฟอรัสซัลไฟด์ (FeS) และกำมะถัน (S) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนของถ่านหิน (coal-H) ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ทำให้กำมะถันไพไรต์ลดลง ดังสมการ



กำมะถันซัลเฟตมีปริมาณไม่มากนักในถ่านหินและสลายตัวได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน เมื่อผ่านกระบวนการไพโรไลซิสพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิสามารถสลายกำมะถันซัลเฟตในบรรยากาศไนโตรเจนได้เป็นอย่างดี ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละการขจัดกำมะถันซัลเฟตสูงสุดเท่ากับ 88.7

กำมะถันอินทรีย์สามารถขจัดได้ดีเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไม่เกิน 700 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์สูงสุดเท่ากับ 53.0 ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ร้อยละกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์เพิ่มขึ้นดังตารางที่ 4.9 เนื่องจากเมื่อผ่านกระบวนการไพโรไลซิส กำมะถันอินทรีย์ในถ่านหินกระจายอยู่ในผลิตภัณฑ์ทั้งสามได้แก่ แก๊ส (ไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นส่วนใหญ่) ของเหลว (น้ำมันทาร์รวมกับน้ำ) และถ่านชาร์ โดยปฏิกิริยาผันกลับเกิดได้ระหว่างกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์และในแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ทำให้ร้อยละกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์เพิ่มขึ้น จากผลการทดลองนี้ยังพบว่ากำมะถันไพไรต์มีผลต่อการสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์ โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำให้กำมะถันอินทรีย์ลดลงแต่เมื่อถึงช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์ (ประมาณ 700 องศาเซลเซียส) กำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์กลับเพิ่มขึ้น

ผลการวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Semra [20] ที่ศึกษาผลของอุณหภูมิในบรรยากาศไนโตรเจน พบว่าการขจัดกำมะถันอินทรีย์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิอย่างเร็วจนถึง 500

องศาเซลเซียส และช้าลงตั้งแต่ 500 ถึง 550 องศาเซลเซียส เมื่อถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส การขจัดกำมะถันอินทรีย์มีอัตราช้าลง และไม่เปลี่ยนแปลงที่ 700 และ 800 องศาเซลเซียส

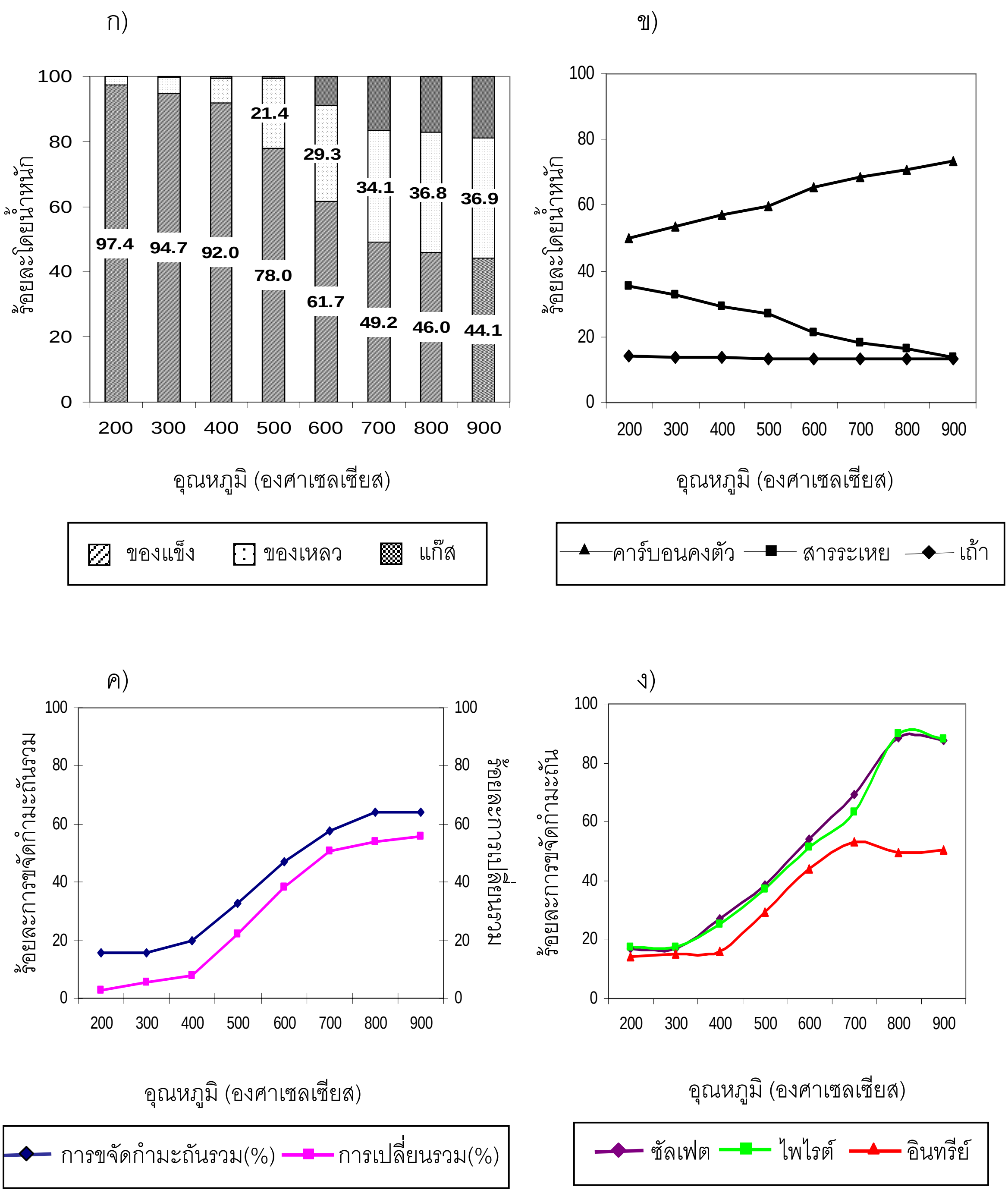
จากผลการทดลองในส่วนนี้ได้ว่าอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทดลองไพโรไลซิสเพื่อศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆ ต่อไป

ตารางที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันของถ่านหินแม่เมาะ1 ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

		อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)							
	เริ่มต้น	200	300	400	500	600	700	800	900
การเปลี่ยนถ่านหิน (%) (af)	-	2.64	5.35	8.02	22.0	38.3	50.8	54.0	55.8
องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ (%)									
แก๊ส	-	0.09	0.38	0.51	0.59	9.00	16.7	17.2	18.9
ของเหลว	-	2.55	4.97	7.51	21.4	29.3	34.1	36.8	36.9
ถ่านชาร์	-	97.4	94.7	92.0	78.0	61.7	49.2	46.0	44.1
การวิเคราะห์แบบประมาณถ่านชาร์ (%)									
เถ้า	15.6	14.2	13.8	13.5	13.4	13.3	13.3	13.1	13.1
สารระเหย	38.8	35.6	32.8	29.4	26.8	21.2	18.1	16.3	13.5
คาร์บอนคงตัว	45.6	50.2	53.4	57.1	59.7	65.5	68.6	70.6	73.4
ปริมาณของกำมะถัน (%)									
ไพไรต์	0.71	0.69	0.72	0.67	0.66	0.65	0.61	0.18	0.22
ซัลเฟต	0.52	0.52	0.53	0.48	0.48	0.45	0.38	0.15	0.17
อินทรีย์	2.13	2.16	2.21	2.24	2.22	2.24	2.34	2.69	2.75
กำมะถันรวม	3.36	3.37	3.45	3.38	3.35	3.34	3.34	3.02	3.14
ค่าความร้อน (MJ/kg)	18.0	20.6	21.0	21.2	22.3	23.2	24.1	24.5	26.3
การขจัดกำมะถัน (%)									
ไพไรต์	-	17.6	17.4	25.1	37.3	51.3	63.1	89.8	88.1
ซัลเฟต	-	17.1	17.2	27.0	38.7	54.0	69.3	88.7	87.5
อินทรีย์	-	14.4	14.9	16.2	29.6	43.9	53.0	49.7	50.6
กำมะถันรวม	-	15.5	15.8	19.8	32.6	47.0	57.7	64.3	64.3

ภาวะ: เวลา 30 นาที, อัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที

af = ash-free basis



รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสถ่านหินต่อร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ที่ภาวะคงที่คือเวลา 30 นาที และอัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที: ก) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ ข) สมบัติถ่านชาร์ ค) ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวม ง) ร้อยละการขจัดกำมะถันรูปแบบต่างๆ ได้แก่ ไพไรต์ ซัลเฟต และอินทรีย์

4.3.2 ผลของเวลาไพโรไลซิส

การศึกษาผลของเวลาในช่วง 5 - 40 นาที ภาวะคงที่คืออุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที ผลของเวลาไพโรไลซิสต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนแสดงดังตารางที่ 4.10

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มเวลาทำให้การเปลี่ยนถ่านหิน (%conversion) เพิ่มเล็กน้อยคือ ถ่านหินมีแนวโน้มการสูญเสียน้ำหนักเพียงเล็กน้อย เนื่องจากช่วงอุณหภูมิสูงคาร์บอนในโครงสร้างที่ซับซ้อนของถ่านหินเกิดการจัดเรียงตัวใหม่เป็นพันธะที่แข็งแรงกว่าเดิม โดยที่ช่วงเวลา 5 - 40 นาที ได้ปริมาณถ่านชาร์มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ก) ได้ปริมาณน้ำมันทาร์รวมกับน้ำและแก๊สเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเช่นกัน ผลการทดลองดังกล่าวแสดงว่าเวลามีผลต่อกระบวนการเพียงเล็กน้อยที่อุณหภูมิสูงเมื่อเทียบกับการศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในหัวข้อ 4.3.1

จากรูปที่ 4.6 ข) พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น คาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้น เถ้ามีค่าคงที่ ส่วนสารระเหยมีค่าลดลง เนื่องจากเวลาที่เพิ่มขึ้นทำให้สารระเหยที่อยู่ในถ่านหินออกมามากขึ้น และร้อยละคาร์บอนคงตัวมีค่าเพิ่มขึ้นทำให้ถ่านหินมีค่าความร้อนมากขึ้นด้วย

จากรูปที่ 4.6 ค) พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวมเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย การศึกษาไพไลซิสที่อุณหภูมิสูง 800 องศาเซลเซียส ถ่านชาร์มีปริมาณกำมะถันรวมลดลงอย่างรวดเร็วเหลือ 3.04 ที่เวลา 20 นาที ได้ร้อยละการขจัดกำมะถันรวม 61.1

จากรูปที่ 4.6 ง) พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณกำมะถันรูปแบบต่างๆในถ่านชาร์ลดลงเพียงเล็กน้อยเช่นเดียวกันกับปริมาณกำมะถันรวม ที่เวลา 20 นาที พบว่าร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์เป็น 87.5, 87.8 และ 45.7 ตามลำดับ ผลดังกล่าวเห็นได้ว่าร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์มีค่าต่ำกว่ามาก เนื่องจากโครงสร้างที่ซับซ้อนกว่าของกำมะถันอินทรีย์ ทำให้ขจัดได้ยากกว่า เมื่อเพิ่มเวลาต่อไป ร้อยละการขจัดกำมะถันทั้งสามชนิดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย จึงสรุปได้ว่าเวลามีผลต่อการขจัดกำมะถันที่อุณหภูมิสูงเพียงเล็กน้อย การทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Semra [20] พบว่าเวลามีผลต่อการขจัดกำมะถัน

ในช่วงแรกจนถึง 15 นาที และเมื่อเพิ่มเวลาต่อไปจนถึง 30 นาที ให้ค่าร้อยละการขจัดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยทั้งในกำมะถันไพไรต์ และกำมะถันอินทรีย์

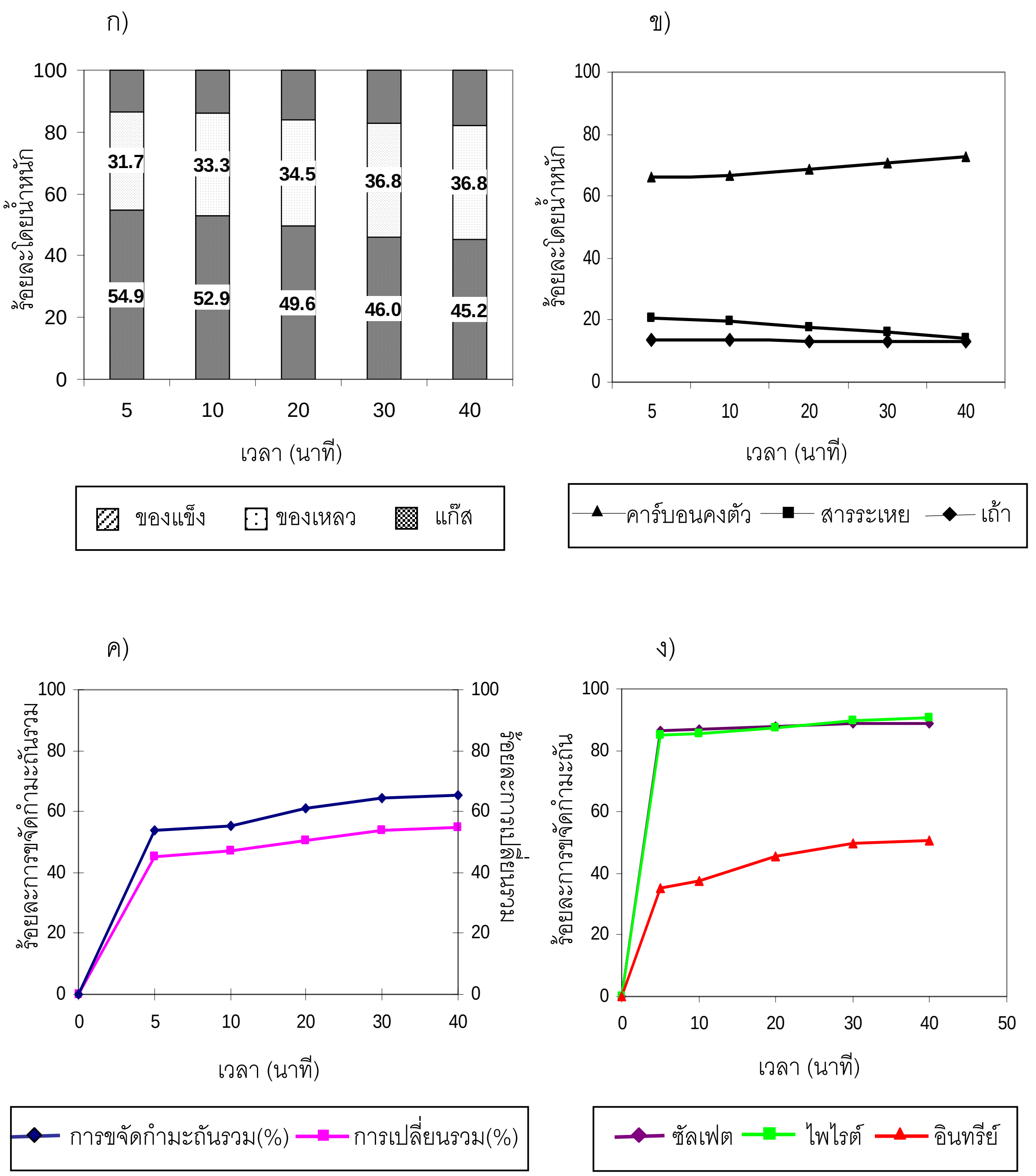
จากผลการทดลองในส่วนนี้ได้ว่าเวลา 20 นาที เป็นเวลาที่เหมาะสมในการทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของบรรยากาศแก๊สผสม และชนิดถ่านหินต่อไป

ตารางที่ 4.10 ผลของเวลาการไพโรไลส์ถ่านหินต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันของถ่านหินแม่เมาะ1 ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

		เวลา (นาที)				
	เริ่มต้น	5	10	20	30	40
การเปลี่ยนถ่านหิน (%) (af)	-	45.1	47.1	50.4	54.0	54.8
องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ (%)						
แก๊ส	-	13.4	13.8	15.9	17.2	18.0
ของเหลว	-	31.7	33.3	34.5	36.8	36.8
ถ่านชาร์	-	54.9	52.9	49.6	46.0	45.2
การวิเคราะห์แบบประมาณถ่านชาร์ (%)						
เถ้า	15.6	13.6	13.5	13.2	13.1	13.0
สารระเหย	38.8	20.5	19.6	17.9	16.3	14.3
คาร์บอนคงตัว	45.6	66.0	66.9	68.9	70.6	72.7
ปริมาณของกำมะถัน (%)						
ไพไรต์	0.71	0.22	0.22	0.21	0.18	0.17
ซัลเฟต	0.52	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
อินทรีย์	2.13	2.90	2.90	2.69	2.69	2.66
กำมะถันรวม	3.36	3.27	3.27	3.04	3.02	2.99
ค่าความร้อน (MJ/kg)	18.0	22.4	23.0	23.7	24.5	24.8
การขจัดกำมะถัน (%)						
ไพไรต์	-	85.2	85.6	87.5	89.8	90.4
ซัลเฟต	-	86.5	87.0	87.8	88.7	88.9
อินทรีย์	-	35.2	37.6	45.7	49.7	50.9
กำมะถันรวม	-	53.7	55.5	61.1	64.3	65.2

ภาวะ: อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, อัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที

af = ash-free basis



รูปที่ 4.6 ผลของเวลาการไพโรไลส์ถ่านหินต่อร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ที่ภาวะคงที่คืออุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที: ก) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ ข) สมบัติถ่านชาร์ ค) ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวม ง) ร้อยละการขจัดกำมะถันรูปแบบต่างๆ ได้แก่ ไพไรต์ ซัลเฟต และอินทรีย์

4.3.3 ผลของอัตราการไหลแก๊ส

การศึกษาผลของอัตราการไหลแก๊สในช่วง 0.25 – 1.75 ลิตรต่อนาที ภาวะคงที่คือ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที ผลของอัตราการไหลแก๊สต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนแสดงดังตารางที่ 4.11

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราการไหลแก๊สในช่วงอุณหภูมิสูงทำให้ถ่านหินมีแนวโน้มการสูญเสียน้ำหนักเพียงเล็กน้อย และมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินต่างกันเล็กน้อยที่ช่วงอัตราการไหลแก๊ส 1.50 – 1.75 ลิตรต่อนาที ให้ปริมาณถ่านชาร์มีค่าใกล้เคียงกันมาก ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ก) ได้ปริมาณน้ำมันทาร์รวมกับน้ำและแก๊สเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเช่นกัน ผลดังกล่าวแสดงว่าอัตราการไหลแก๊สมีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิสเพียงเล็กน้อยที่อุณหภูมิสูงเมื่อเทียบกับการศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในหัวข้อ 4.3.1

จากรูปที่ 4.7 ข) พบว่าเมื่ออัตราการไหลแก๊สเพิ่มขึ้น คาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้น เถ้ามีค่าคงที่ ส่วนสารระเหยมีค่าลดลง เนื่องจากอัตราการไหลแก๊สที่เพิ่มขึ้น ทำให้สารระเหยที่อยู่ในถ่านหินออกมามากขึ้น และเนื่องจากร้อยละคาร์บอนคงตัวมีค่ามากขึ้นจึงทำให้ถ่านหินมีค่าความร้อนมากขึ้นด้วย

จากรูปที่ 4.7 ค) พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สทำให้ปริมาณกำมะถันรวมในถ่านชาร์ลดลงอย่างรวดเร็วที่อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที ได้ผลคือร้อยละการขจัดกำมะถันรวมเป็น 60.0 เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สต่อไปให้ค่าร้อยละการขจัดกำมะถันรวมเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย Semra [20] อธิบายว่าอาจเนื่องมาจากปริมาณการถ่ายโอนมวลและความร้อนลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากแก๊สที่ไหลผ่านสัมผัสกับถ่านหินได้น้อยลง

จากรูปที่ 4.7 ง) พบว่าเมื่ออัตราการไหลแก๊สเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณกำมะถันรูปแบบต่างๆ ในถ่านชาร์ลดลงเพียงเล็กน้อยเช่นเดียวกับปริมาณกำมะถันรวม ร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟตมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ส่วนกำมะถันอินทรีย์ให้ค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 0.5 – 1.0 ลิตรต่อนาที ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Semra [20] พบว่าเมื่ออัตราการไหลแก๊สเพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส การขจัดกำมะถันไพไรต์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนถึง 1674 มิลลิลิตรต่อนาที ส่วนการขจัดกำมะถันอินทรีย์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยในบรรยากาศไนโตรเจน

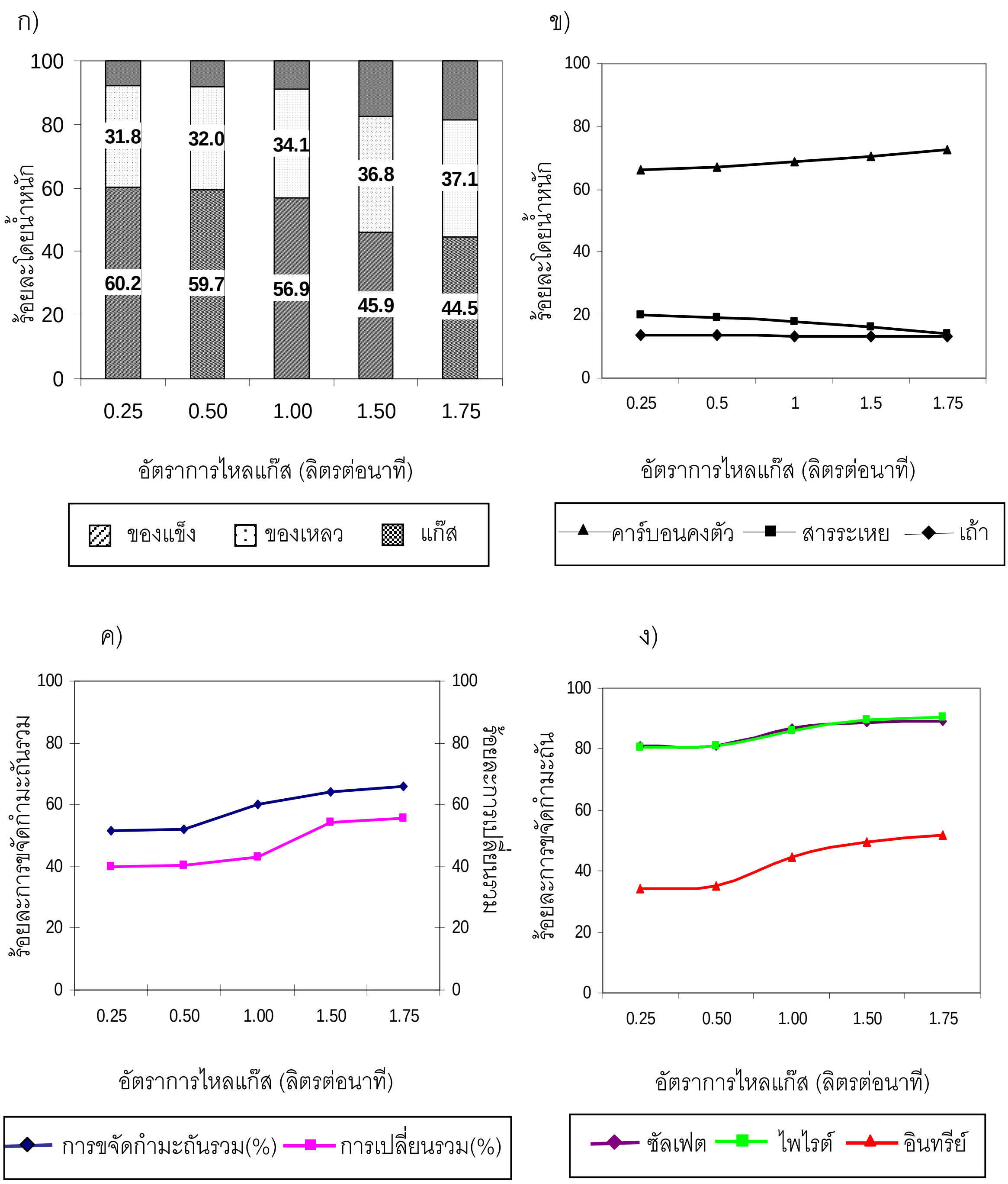
จากผลการทดลองในส่วนนี้ได้ว่าอัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที เป็นอัตราการไหลแก๊สที่เหมาะสมในการทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของบรรยากาศแก๊สผสม และชนิดถ่านหินต่อไป เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สต่อไป ร้อยละการขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

ตารางที่ 4.11 ผลของอัตราการไหลแก๊สต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันของถ่านหินแม่เมาะ1 ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

		อัตราการไหลแก๊ส (ลิตรต่อนาที)				
	เริ่มต้น	0.25	0.50	1.00	1.50	1.75
การเปลี่ยนถ่านหิน (%) (af)	-	39.8	40.3	43.1	54.1	55.5
<u>องค์ประกอบผลิตภัณฑ์</u> (%)						
แก๊ส	-	7.98	8.34	8.96	17.3	18.5
ของเหลว	-	31.8	32.0	34.1	36.8	37.1
ถ่านชาร์	-	60.2	59.7	56.9	45.9	44.5
<u>การวิเคราะห์แบบประมาณถ่านชาร์</u> (%)						
เถ้า	15.6	13.7	13.6	13.2	13.1	13.0
สารระเหย	38.8	20.0	19.2	18.1	16.3	14.2
คาร์บอนคงตัว	45.6	66.3	67.2	68.7	70.6	72.7
<u>ปริมาณของกำมะถัน</u> (%)						
ไพไรต์	0.71	0.26	0.26	0.20	0.18	0.17
ซัลเฟต	0.52	0.19	0.19	0.14	0.15	0.15
อินทรีย์	2.13	2.67	2.67	2.39	2.69	2.67
กำมะถันรวม	3.36	3.13	3.13	2.73	3.02	2.99
ค่าความร้อน (MJ/kg)	18.0	22.8	23.7	24.2	24.5	24.9
<u>การขจัดกำมะถัน</u> (%)						
ไพไรต์	-	80.8	80.9	86.0	89.8	90.6
ซัลเฟต	-	81.0	81.2	87.0	88.7	89.0
อินทรีย์	-	34.4	35.0	44.7	49.8	51.7
กำมะถันรวม	-	51.5	51.9	60.0	64.3	65.7

ภาวะ: อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, เวลา 30 นาที

af = ash-free basis



รูปที่ 4.7 ผลของอัตราการไหลแก๊สการไพโรไลส์ถ่านหินต่อร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ที่ภาวะคงที่คืออุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที: ก) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ ข) สมบัติถ่านชาร์ ค) ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวม ง) ร้อยละการขจัดกำมะถันรูปแบบต่างๆ ได้แก่ ไพไรต์ ซัลเฟต และอินทรีย์

4.4 ไพโรไลซิสในบรรยากาศแก๊สต่างๆ

4.4.1 ผลของบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน

การศึกษาผลของอุณหภูมิในช่วง 300 – 800 องศาเซลเซียส ภาวะคงที่คือ เวลา 20 นาที และอัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที อัตราส่วนแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจนเป็น 1:1 ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจน และไฮโดรเจน แสดงดังตารางที่ 4.12

จากรูปที่ 4.8 ก) พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในบรรยากาศแก๊สผสมทำให้ถ่านหินเกิดการสูญเสียน้ำหนักเพิ่มขึ้น ได้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ลดลง เนื่องจากองค์ประกอบคาร์บอนในถ่านหินสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้มากกว่าในบรรยากาศไนโตรเจน การไพโรไลส์ในบรรยากาศแก๊สผสมที่ความดันต่ำ ทำให้ประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการสลายตัวของถ่านหินไม่สูงนักเช่นเดียวกับในบรรยากาศไนโตรเจน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ ฉัตรชัย ธนศรีสุข [26] ที่ศึกษาผลของบรรยากาศไฮโดรเจน (โดยไม่มีไนโตรเจน) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ลดลงและคงที่ เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 900 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.8 ข) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น คาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้น เถ้ามีค่าคงที่ ส่วนสารระเหยมีค่าลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้สารระเหยที่อยู่ในถ่านหินออกมามากขึ้น

จากรูปที่ 4.8 ค) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวมมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Haoquan [21] ที่ศึกษาการแจกแจงผลิตภัณฑ์และพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลส์ถ่านหิน พบว่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและการขจัดกำมะถันแปรผันตามกัน

จากรูปที่ 4.8 ง) พบว่ากำมะถันอินทรีย์ถูกขจัดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เนื่องจากพันธะระหว่างคาร์บอนและกำมะถันอินทรีย์อ่อนแอลงและแตกตัวออกทำให้ประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันดีขึ้น สำหรับกำมะถันซัลเฟตพบว่าขจัดได้ลดลงอาจเนื่องจากกำมะถันไพไรต์บางส่วนสลายตัวเป็นกำมะถันซัลเฟตได้ดีในบรรยากาศแก๊สผสมทำให้ปริมาณกำมะถันซัลเฟตในถ่านชาร์เพิ่มขึ้นดังตารางที่ 4.12

กำมะถันไพไรต์ถูกขจัดได้ดีทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันและไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดี สอดคล้องกับงานวิจัยของ Khan [12] ที่เสนอปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นของกำมะถันไพไรต์ ดังสมการ

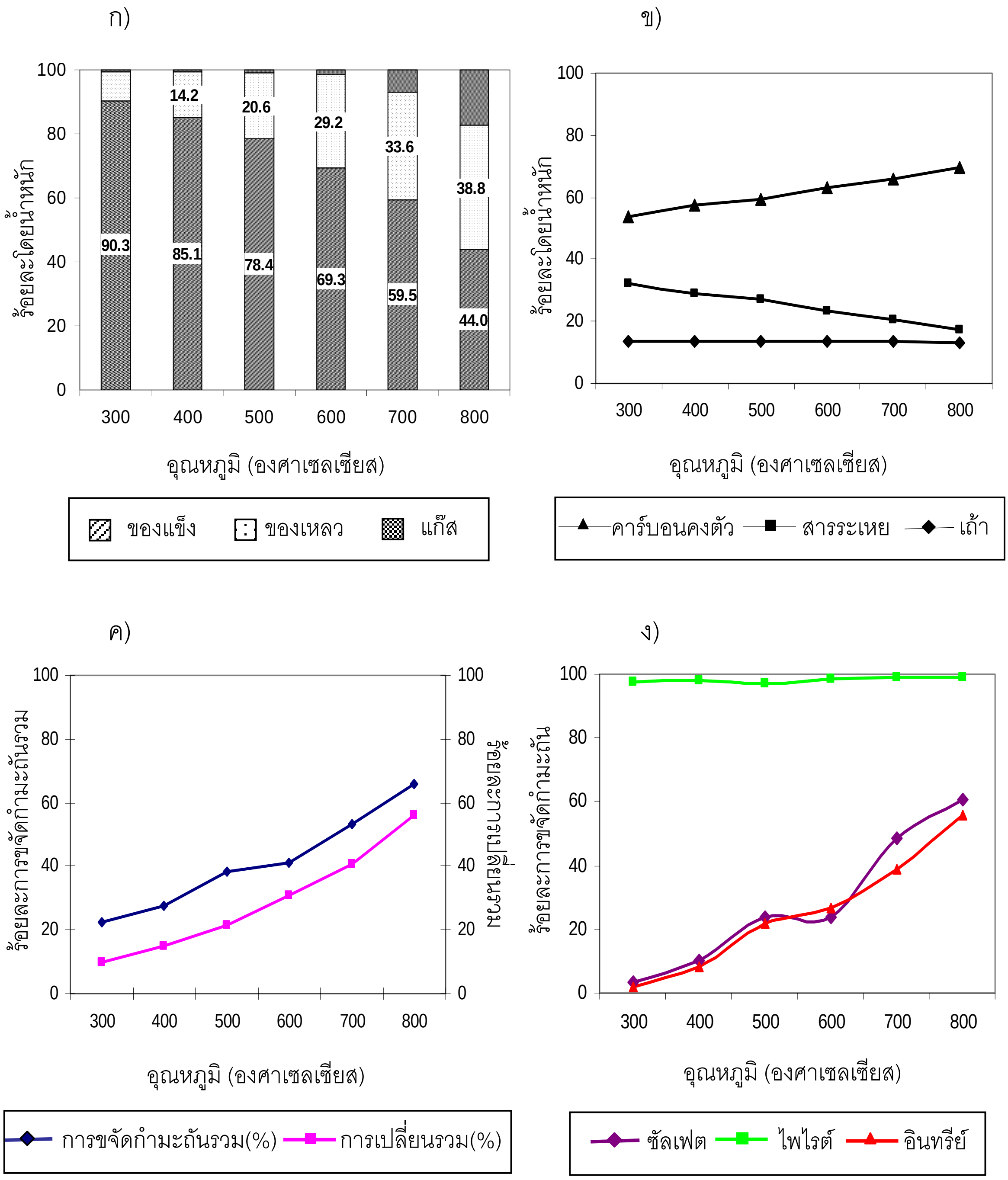
$$2FeS_2 \xrightarrow[230^{o}C]{H_2} Fe_2S_3 + H_2S \xrightarrow[280^{o}C]{H_2} 2FeS + 5H_2S \xrightarrow[370^{o}C]{2H_2} 2FeS + 2H_2S$$

ตารางที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันของถ่านหินแม่เมาะ1 ในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน

	เริ่มต้น	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) 300	400	500	600	700	800
การเปลี่ยนถ่านหิน (%) (af)	-	9.65	14.9	21.6	30.7	40.5	56.0
องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ (%)							
แก๊ส	-	0.59	0.70	0.98	1.50	6.85	17.2
ของเหลว	-	9.06	14.2	20.6	29.2	33.6	38.8
ถ่านชาร์	-	90.3	85.1	78.4	69.3	59.5	44.0
การวิเคราะห์แบบประมาณถ่านชาร์ (%)							
เถ้า	15.6	13.7	13.6	13.6	13.5	13.5	13.3
สารระเหย	38.8	32.7	28.9	27.1	23.4	20.7	17.1
คาร์บอนคงตัว	45.6	53.6	57.6	59.4	63.0	65.9	69.6
ปริมาณของกำมะถัน (%)							
ไพไรต์	0.71	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
ซัลเฟต	0.52	0.65	0.64	0.59	0.67	0.57	0.54
อินทรีย์	2.13	2.66	2.64	2.45	2.60	2.45	2.46
กำมะถันรวม	3.36	3.33	3.30	3.06	3.29	3.05	3.02
การขจัดกำมะถัน (%)							
ไพไรต์	-	97.7	97.9	97.3	98.5	98.9	99.1
ซัลเฟต	-	3.16	10.0	23.7	23.7	42.3	60.9
อินทรีย์	-	2.17	8.33	21.9	26.6	40.6	55.9
กำมะถันรวม	-	22.5	27.5	38.1	41.3	53.2	65.8

ภาวะ: เวลา 20 นาที, อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที

af = ash-free basis



รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน ที่ภาวะคงที่คือเวลา 20 นาที และอัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที: ก) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ ข) สมบัติถ่านชาร์ ค) ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวม ง) ร้อยละการขจัดกำมะถันรูปแบบต่างๆ ได้แก่ ไพไรต์ ซัลเฟต และอินทรีย์

4.4.2 ผลของบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์

การศึกษาผลของอุณหภูมิในช่วง 300 – 800 องศาเซลเซียส ภาวะคงที่คือ เวลา 20 นาที และอัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที อัตราส่วนแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็น 1:1 ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.13

จากรูปที่ 4.9 ก) พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในบรรยากาศแก๊สผสมทำให้ถ่านหินเกิดการสูญเสียน้ำหนักเพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ลดลงอย่างรวดเร็ว ในขณะที่น้ำมันทาร์รวมกับน้ำและแก๊สเพิ่มขึ้น เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง

จากรูปที่ 4.9 ข) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น คาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้น เถ้ามีค่าคงที่ ส่วนสารระเหยมีค่าลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้สารระเหยที่อยู่ในถ่านหินออกมามากขึ้น

จากรูปที่ 4.9 ค) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Semra [20] ที่ศึกษาผลของบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (โดยไม่มีไนโตรเจน) พบว่าร้อยละการขจัดกำมะถันรวมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่สูงกว่าแก๊สไนโตรเจน มีผลให้แก๊สที่ไหลผ่านสัมผัสกับถ่านหิน เกิดการถ่ายโอนมวลและความร้อนได้ดี ช่วยให้เกิดการขจัดกำมะถันของถ่านหินมากขึ้น

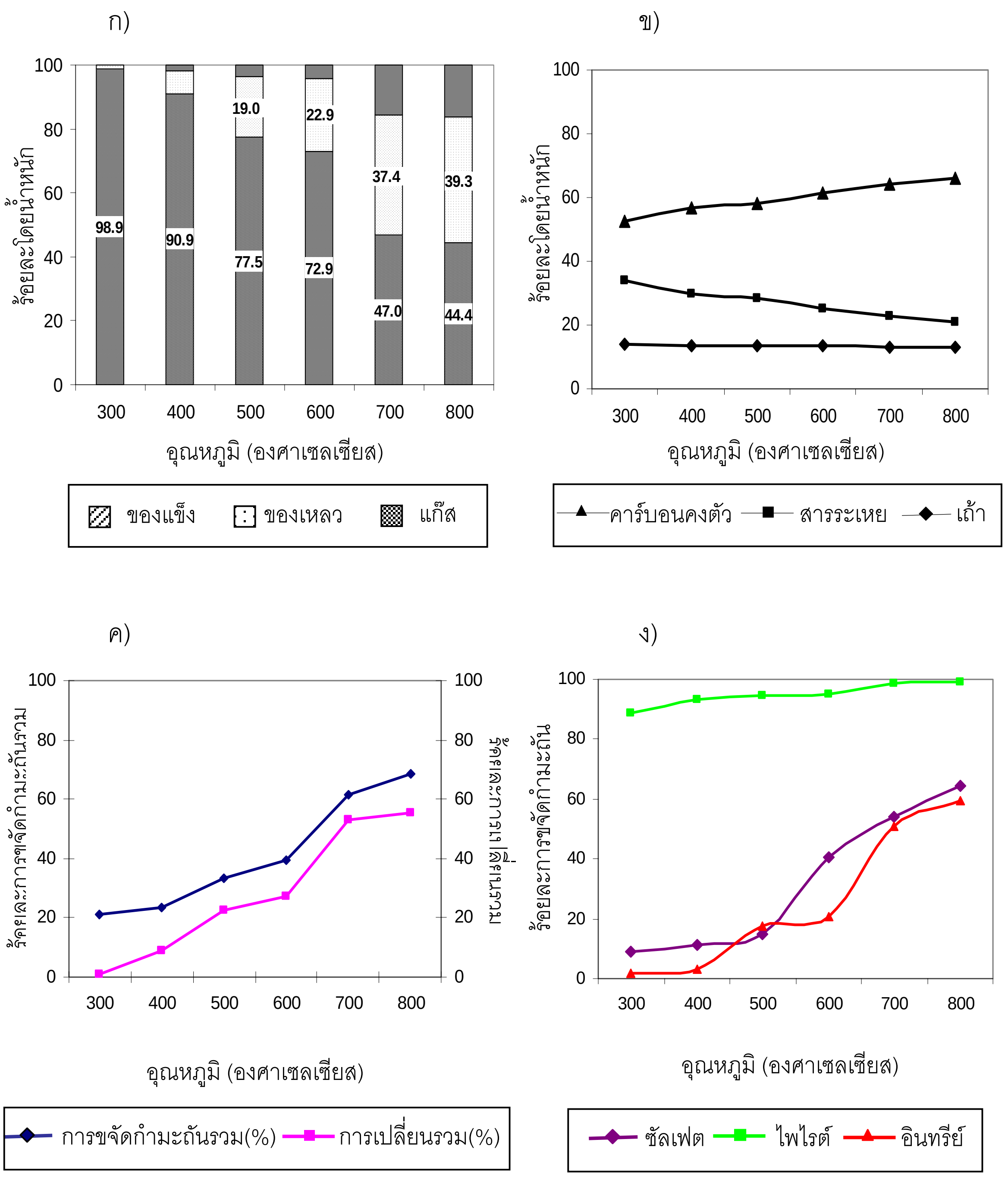
จากรูปที่ 4.9 ง) พบว่าความสามารถขจัดกำมะถันไพไรต์ดีมากในทุกช่วงอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความสามารถในการขจัดกำมะถันซัลเฟตเพิ่มขึ้น ส่วนกำมะถันอินทรีย์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นในช่วง 400 – 500 องศาเซลเซียส และช้าลงในช่วงอุณหภูมิ 500 – 600 องศาเซลเซียส และเพิ่มขึ้นอีกจนถึง 800 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Semra [20] ที่ศึกษาผลของบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าร้อยละของการขจัดกำมะถันอินทรีย์ลดลงในช่วงอุณหภูมิ 450 – 550 องศาเซลเซียส เนื่องมาจากการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์ ทำให้สารประกอบกำมะถันในแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์บางส่วนเกิดปฏิกิริยากลายเป็นกำมะถันอินทรีย์กลับเข้าไปอยู่ในถ่านชาร์

ตารางที่ 4.13 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันของถ่านหินแม่เมาะ1 ในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์

		อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)					
	เริ่มต้น	300	400	500	600	700	800
การเปลี่ยนถ่านหิน (%) (af)	-	1.07	9.14	22.5	27.1	53.0	55.5
<u>องค์ประกอบผลิตภัณฑ์</u> (%)							
แก๊ส	-	0.09	1.66	3.48	4.21	15.6	16.2
ของเหลว	-	0.98	7.48	19.0	22.9	37.4	39.3
ถ่านชาร์	-	98.9	90.9	77.5	72.9	47.0	44.4
<u>การวิเคราะห์แบบประมาณถ่านชาร์</u> (%)							
เถ้า	15.6	13.8	13.5	13.5	13.4	13.2	13.1
สารระเหย	38.8	33.9	29.7	28.5	25.3	22.7	20.8
คาร์บอนคงตัว	45.6	52.4	56.7	58.1	61.4	64.1	66.0
<u>ปริมาณของกำมะถัน</u> (%)							
ไพไรต์	0.71	0.09	0.06	0.06	0.05	0.02	0.02
ซัลเฟต	0.52	0.56	0.59	0.66	0.49	0.59	0.49
อินทรีย์	2.13	2.44	2.61	2.61	2.67	2.57	2.24
กำมะถันรวม	3.36	3.09	3.26	3.33	3.22	3.18	2.75
<u>การขจัดกำมะถัน</u> (%)							
ไพไรต์	-	88.7	93.5	94.4	95.2	98.8	98.9
ซัลเฟต	-	8.90	11.2	15.0	40.5	53.9	64.2
อินทรีย์	-	1.74	3.27	17.6	20.8	50.9	59.4
กำมะถันรวม	-	21.2	23.6	33.4	39.6	61.5	68.5

ภาวะ: เวลา 20 นาที, อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที

af = ash-free basis



รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ภาวะคงที่คือเวลา 20 นาที และอัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที: ก) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ ข) สมบัติถ่านชาร์ ค) ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันรวม ง) ร้อยละการขจัดกำมะถันรูปแบบต่างๆ ได้แก่ ไพไรต์ ซัลเฟต และอินทรีย์

4.4.3 การเปรียบเทียบผลวิเคราะห์ถ่านชาร์ในบรรยากาศแก๊สต่าง ๆ

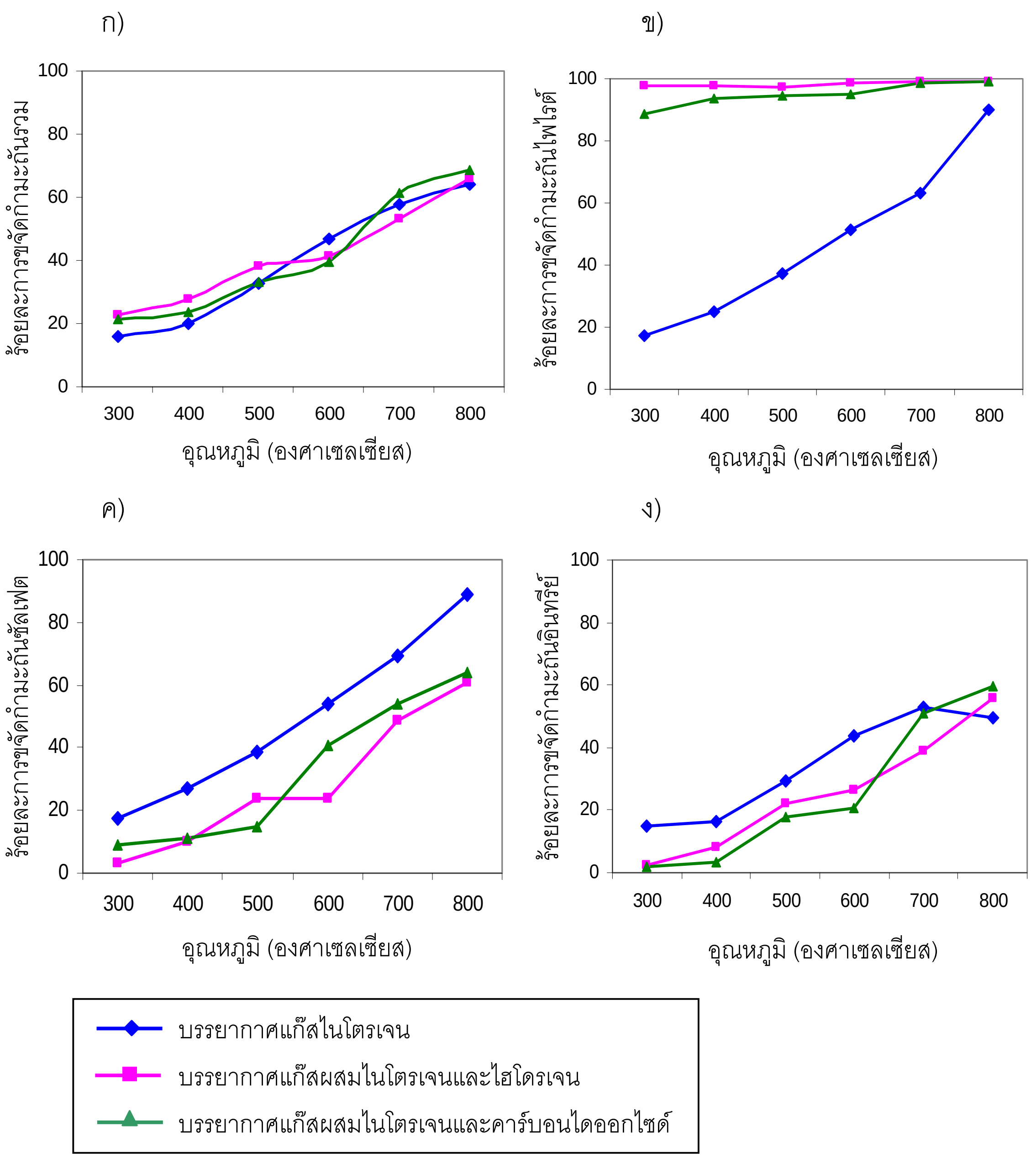
จากผลของบรรยากาศแก๊สต่างๆ ที่มีต่อการไพโรไลส์ถ่านหิน ได้เปรียบเทียบร้อยละการขจัดกำมะถัน แสดงดังรูปที่ 4.10

จากรูปที่ 4.10 ก) พบว่าเมื่อไพโรไลส์ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนและแก๊สผสมให้ค่าการขจัดกำมะถันรวมใกล้เคียงกัน โดยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ช่วยให้ปริมาณกำมะถันไพไรต์ลดลงอย่างมาก ขณะที่ปริมาณกำมะถันซัลเฟตและกำมะถันอินทรีย์เพิ่มขึ้น ดังนั้นปริมาณกำมะถันรวมในถ่านชาร์จึงต่างกันเพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าบรรยากาศแก๊สมีผลเพียงเล็กน้อยต่อการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหิน

จากรูปที่ 4.10 ข) พบว่าเมื่อไพโรไลส์ในบรรยากาศแก๊สผสมสามารถขจัดกำมะถันไพไรต์ได้ดีกว่าในบรรยากาศไนโตรเจนมากในทุกช่วงอุณหภูมิ ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำพบว่าในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจนให้การขจัดกำมะถันไพไรต์ที่สูงกว่าในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนมีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่สูงกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้สัมผัสกับถ่านหิน ได้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีกว่า

จากรูปที่ 4.10 ค) พบว่าเมื่อไพโรไลส์ในบรรยากาศแก๊สผสมการขจัดกำมะถันซัลเฟตต่ำกว่าในบรรยากาศไนโตรเจนทุกช่วงอุณหภูมิ อาจเนื่องจากกำมะถันไพไรต์บางส่วนสลายตัวเป็นกำมะถันซัลเฟตได้ดีในบรรยากาศแก๊สผสมทำให้ปริมาณกำมะถันซัลเฟตในถ่านชาร์เพิ่มขึ้นดังตารางที่ 4.12 และตารางที่ 4.13 แสดงให้เห็นว่ากำมะถันซัลเฟตขจัดได้ดีในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

จากรูปที่ 4.10 ง) พบว่าเมื่อไพโรไลส์ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนสามารถขจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ดีกว่าในบรรยากาศแก๊สผสม และในบรรยากาศแก๊สผสมทั้งสองให้ค่าการขจัดกำมะถันอินทรีย์ใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์อาจไม่ช่วยให้เกิดการขจัดกำมะถันอินทรีย์เพิ่มขึ้น และโครงสร้างที่ซับซ้อนของกำมะถันอินทรีย์ทำให้ความสามารถในการขจัดกำมะถันลดลง



รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการขจัดกำมะถันในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน บรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน และบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์: ก) ร้อยละการขจัดกำมะถันรวม ข) ร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์ ค) ร้อยละการขจัดกำมะถันซัลเฟต ง) ร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์

4.5 ผลของชนิดถ่านหินในบรรยากาศแก๊สต่างๆ

ผลของชนิดถ่านหินแม่เมาะ1 (เถ้าต่ำ) และแม่เมาะ2 (เถ้าสูง) ในบรรยากาศของแก๊สต่างๆ ต่อปริมาณของกำมะถันและร้อยละการขจัดกำมะถันแสดงดังตารางที่ 4.14

จากรูปที่ 4.11 ก) พบว่าถ่านหินแม่เมาะ1 ให้ค่าร้อยละการขจัดกำมะถันรวมสูงกว่าถ่านหินแม่เมาะ2 เล็กน้อยในทั้งสามบรรยากาศแก๊ส เนื่องจากในถ่านหินเริ่มต้นมีปริมาณกำมะถันรวมไม่ต่างกันมากนัก แสดงให้เห็นว่าปริมาณเถ้าเริ่มต้นในถ่านหินไม่มีผลต่อการขจัดกำมะถันรวม แต่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน พบว่าถ่านหินแม่เมาะ2 (เถ้าสูง) ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินต่ำกว่าถ่านหินแม่เมาะ1 (เถ้าต่ำ) ดังตารางที่ 4.14

จากรูปที่ 4.11 ข) พบว่าถ่านหินแม่เมาะ1 ให้ค่าร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์สูงกว่าถ่านหินแม่เมาะ2 มากในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ในขณะที่บรรยากาศแก๊สผสมให้ค่าที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ในบรรยากาศแก๊สผสมให้ค่าร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์สูงกว่า เนื่องจากกำมะถันที่เกิดจากการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีกว่า แสดงให้เห็นว่ากำมะถันไพไรต์ขจัดได้ดีในบรรยากาศแก๊สผสมและปริมาณเถ้าเริ่มต้นมีผลเล็กน้อยต่อการขจัดกำมะถันไพไรต์

จากรูปที่ 4.11 ค) พบว่าถ่านหินทั้งสองชนิดให้ค่าการขจัดกำมะถันซัลเฟตในแต่ละบรรยากาศใกล้เคียงกัน เนื่องมาจากปริมาณกำมะถันซัลเฟตเริ่มต้นในถ่านหินไม่ต่างกันมากนัก แสดงให้เห็นว่าปริมาณเถ้าในถ่านหินไม่มีผลต่อการขจัดกำมะถันซัลเฟต และกำมะถันซัลเฟตขจัดได้ดีในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

จากรูปที่ 4.11 ง) พบว่าถ่านหินทั้งสองชนิดมีแนวโน้มการขจัดกำมะถันอินทรีย์ใกล้เคียงกันในแต่ละบรรยากาศแก๊ส อาจเนื่องมาจากโครงสร้างที่ซับซ้อนของถ่านหินทั้งสองชนิดใกล้เคียงกัน จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปริมาณเถ้าเริ่มต้นในถ่านหินทั้งสองชนิดไม่มีผลต่อการขจัดกำมะถันอินทรีย์

ตารางที่ 4.14 ผลของชนิดถ่านหินในบรรยากาศของแก๊สต่างๆ

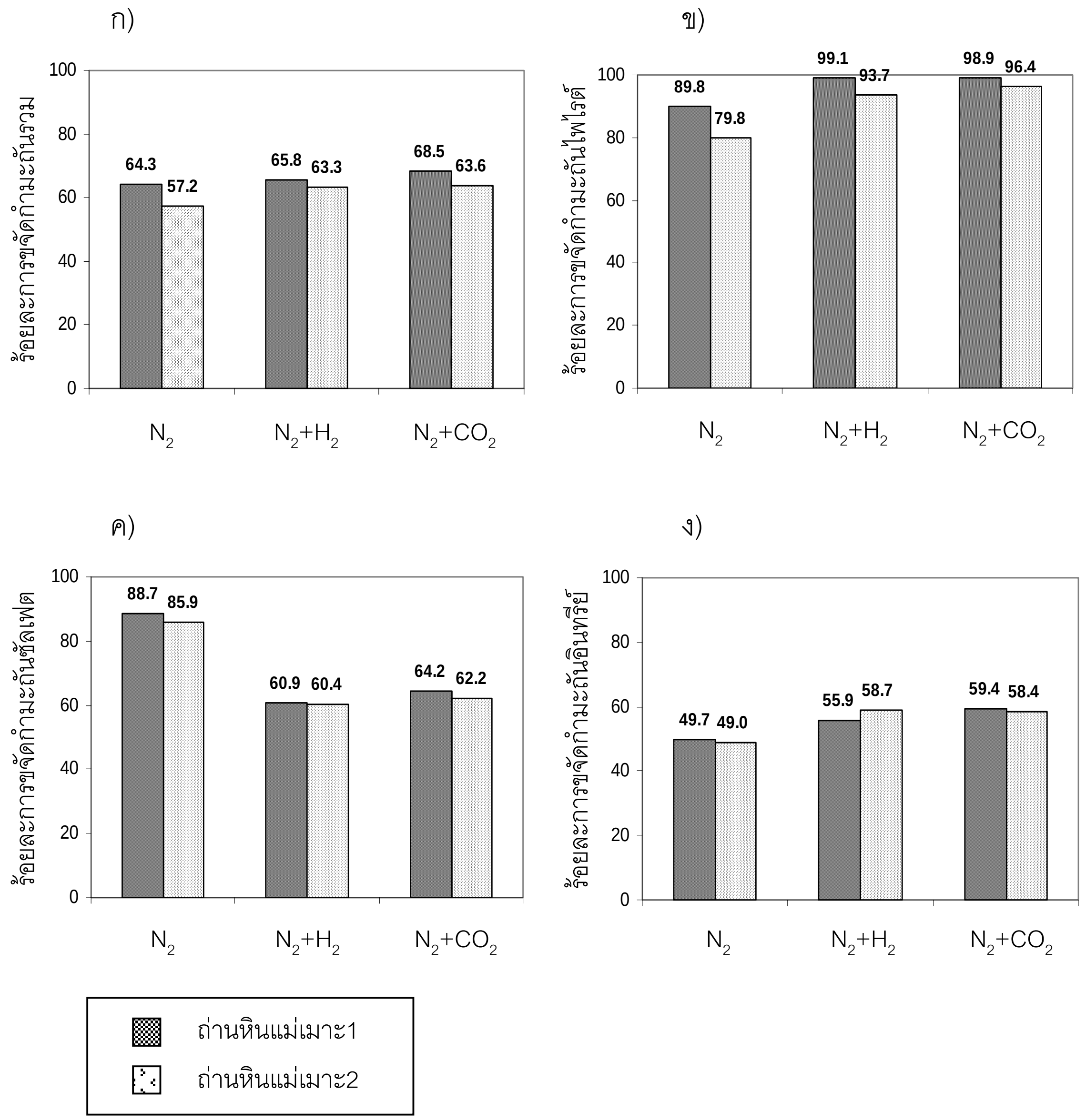
	N_2		$N_2 + H_2$		$N_2 + CO_2$	
	แม่เมาะ1	แม่เมาะ2	แม่เมาะ1	แม่เมาะ2	แม่เมาะ1	แม่เมาะ2
การเปลี่ยนถ่านหิน (%) (af)	54.0	42.5	56.0	46.2	55.5	46.2
องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ (%)						
แก๊ส	17.2	10.2	17.2	10.3	16.2	6.00
ของเหลว	36.8	32.3	38.8	35.9	39.3	40.2
ถ่านชาร์	46.0	57.5	44.0	53.8	44.4	53.8
การวิเคราะห์แบบประมาณถ่านชาร์ (%)						
เถ้า	13.1	26.4	13.3	26.3	13.1	26.3
สารระเหย	16.3	44.2	17.1	44.2	20.8	44.6
คาร์บอนคงตัว	70.6	29.4	69.6	29.5	66.0	29.1
ปริมาณของกำมะถัน (%)						
ไพไรต์	0.18	0.21	0.02	0.07	0.02	0.04
ซัลเฟต	0.15	0.14	0.54	0.42	0.49	0.40
อินทรีย์	2.69	3.22	2.46	2.77	2.24	2.80
กำมะถันรวม	3.02	3.57	3.02	3.26	2.75	3.24
การขจัดกำมะถัน (%)						
ไพไรต์	89.8	79.8	99.1	93.7	98.9	96.4
ซัลเฟต	88.7	85.9	60.9	60.4	64.2	62.2
อินทรีย์	49.7	49.0	55.9	58.7	59.4	58.4
กำมะถันรวม	64.3	57.2	65.8	63.3	68.5	63.6

แม่เมาะ1: 800 องศาเซลเซียส, 30 นาที, 1.5 ลิตรต่อนาที ในบรรยากาศ N_2

แม่เมาะ1: 800 องศาเซลเซียส, 20 นาที, 1.0 ลิตรต่อนาที ในบรรยากาศ N_2+H_2 และ N_2+CO_2

แม่เมาะ2: 800 องศาเซลเซียส, 20 นาที, 1.0 ลิตรต่อนาที ในบรรยากาศ N_2, N_2+H_2 และ N_2+CO_2

af = ash-free basis



รูปที่ 4.11 ผลของชนิดถ่านหินไพโรไลซิสในบรรยากาศของแก๊สต่างๆ: ก) ร้อยละการขจัดกำมะถันรวม ข) ร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์ ค) ร้อยละการขจัดกำมะถันซัลเฟต ง) ร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์

4.6 การเปรียบเทียบร้อยละการขจัดกำมะถันรวม

จากผลของตัวแปรกระบวนการที่มีต่อการไพโรไลส์ถ่านหิน ได้เปรียบเทียบร้อยละการขจัดกำมะถันที่ได้ในบรรยากาศไนโตรเจนของงานวิจัยอื่นๆ กับงานวิจัยนี้แสดงดังตารางที่ 4.15 พบว่ากระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินขจัดกำมะถันได้ดีที่อุณหภูมิสูง การไพโรไลส์ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน บรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และบรรยากาศแก๊สผสม ให้ค่าร้อยละการขจัดกำมะถันที่ดีกว่าการไพโรไลส์ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนสูงกว่า มีผลให้แก๊สที่ไหลผ่านสัมผัสกับถ่านหินเกิดการถ่ายโอนมวลและความร้อนได้มากขึ้น สำหรับการไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีผลมากต่อการขจัดกำมะถันอินทรีย์ที่อุณหภูมิสูง

ตารางที่ 4.15 การเปรียบเทียบร้อยละการขจัดกำมะถันที่ได้ของงานวิจัยอื่นๆ กับงานวิจัยนี้

ผู้วิจัย	ชนิดของถ่านหิน	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (min)	ชนิดแก๊ส	อัตราการไหลแก๊ส (l/min)	ร้อยละการขจัดกำมะถันรวม
Haoquan *et al* (2004)	ซับบิทูมินัส (2.38) [3]	520-745	10-30	-	-	15-40
Quanrun *et al* (2004)	บิทูมินัส (ล้าง HCl/HF) (2.23) [3]	350-650	30	N_2	0.7	5-50
Semra (2003)	ลิกไนต์ (4.70) [3]	250-800	2-30	N_2	2.1	5-96[1], 5-62[2]
				CO_2	1.7	5-97[1], 5-96[2]
ฉัตรชัย ธนศรีสุข (2541)	ลิกไนต์ (3.77) [3]	400-900	10	N_2	-	30-54
				H_2	-	27-62
งานวิจัยนี้ (2547)	ลิกไนต์ (3.36) [3]	300-800	30	N_2	1.5	15-64
			20	N_2+H_2	1.0	23-66
			20	N_2+CO_2	1.0	21-69

[1] กำมะถันไพไรต์, [2] กำมะถันอินทรีย์

[3] ร้อยละปริมาณกำมะถันรวมของถ่านหิน

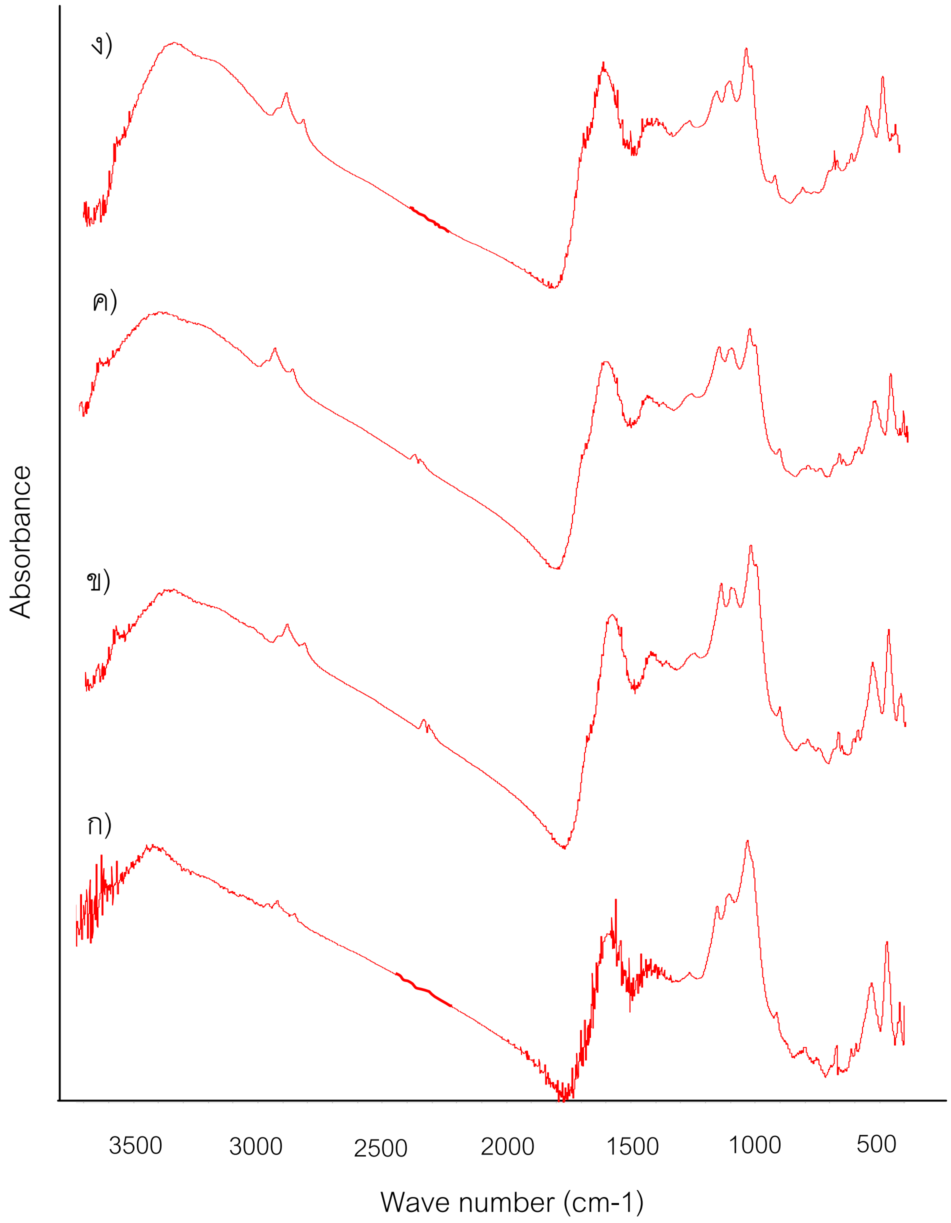
4.7 ผลการวิเคราะห์ถ่านชาร์ด้วยเครื่อง FT-IR

วิเคราะห์ถ่านชาร์ด้วยเครื่องมือฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT – IR) โดยใช้เทคนิค KBr pellet (ภาคผนวก ง) เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของถ่านหินและถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลส์ จากรูปที่ 4.12 แสดง FT-IR สเปกตรัมของถ่านหินลิกไนต์ดิบ และถ่านชาร์ที่ภาวะการทดลองอุณหภูมิ 400, 600 และ 800 องศาเซลเซียส เวลาไพโรไลซิส 30 นาที และอัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที พบว่าลักษณะสำคัญของโครงสร้างถ่านหินคล้ายกันมากต่างกันเพียงแถบ 3600, 2800, 1000 ซม$^{-1}$ และในช่วง 750 – 400 ซม$^{-1}$

จากรูปที่ 4.12 สำหรับถ่านหินลิกไนต์ดิบพบว่าที่แถบ 3600 ซม$^{-1}$ เกิดขึ้นตามการสั่นสะเทือนที่ขยายตัวของหมู่ไฮดรอกซิล (–OH) และ Absorbance นี้จะหายไปหรือลดลงเมื่อเกิดการให้ความร้อนแก่ถ่านหิน สำหรับแถบใกล้ 1000 ซม$^{-1}$ ขึ้นกับแร่ธาตุซัลเฟตในถ่านหิน ซึ่งประกอบด้วยแร่ธาตุต่างๆ ที่ถูกขจัดไปเมื่อมีการให้ความร้อน ดังนั้นแถบ FT-IR สเปกตรัมของถ่านหินลิกไนต์ดิบและถ่านชาร์ถูกนำมาวิเคราะห์เพื่อระบุการสูญเสียกลุ่มกำมะถันหลัก ตามปกติแล้วแถบอินฟราเรดในกลุ่มของกำมะถันอินทรีย์จะอ่อนมากและเกือบจะไม่เห็นเลย แม้ในกรณีถ่านหินกำมะถันสูง ผลการวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Gulhan.และคณะ [27]

สำหรับแถบใกล้ 2800 ซม$^{-1}$ เกิดขึ้นตามการสั่นสะเทือนที่ขยายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอน (-CH_2- หรือ -CH_3) และ Absorbance นี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเกิดการให้ความร้อนแก่ถ่านหิน เนื่องจากปริมาณคาร์บอนคงตัวในถ่านชาร์เพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ที่ช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 475 – 640 ซม$^{-1}$ เกิดจากส่วนประกอบของถ่านหินซึ่งระบุว่าเป็นกลุ่มของไดซัลไฟด์ และไทออลส์ การให้ความร้อนแก่ถ่านหินโดยกระบวนการไพโรไลซิสทำให้เกิดการลดลงของกลุ่มไดซัลไฟด์ และไทออลส์ในถ่านหินเมื่อเทียบกับถ่านหินลิกไนต์ดิบ จากรูปที่ 4.12 พบว่าแถบคลื่นตำแหน่งนี้เกิดการลดลงของกลุ่มกำมะถันอินทรีย์ แสดงให้เห็นว่ากระบวนการไพโรไลซิสมีประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันของถ่านหินลิกไนต์



รูปที่ 4.12 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง ก) ถ่านหินลิกไนต์ดิบ ข) ถ่านชาร์ 400 องศาเซลเซียส ค) ถ่านชาร์ 600 องศาเซลเซียส ง) ถ่านชาร์ 800 องศาเซลเซียส

4.8 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส

ผลวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph) พบว่าสัดส่วนและผลได้ของแก๊สสัมพันธ์กับภาวะการทดลอง ตารางที่ 4.16 เป็นตัวอย่างขององค์ประกอบและสัดส่วนของแก๊สจากการไพโรไลส์ถ่านหินที่อุณหภูมิ 300 และ 600 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที และอัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลอย่างมากต่อสัดส่วนและองค์ประกอบของแก๊ส เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้น ในขณะที่แก๊สมีเทน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 2-4 อะตอมจะลดลง

ผลการวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Haoquan และคณะ [21] ที่ศึกษาการแจกแจงผลิตภัณฑ์และพฤติกรรมของกำมะถันในการไพโรไลส์ถ่านหิน พบว่าอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมีผลให้องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น แต่สัดส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สเปลี่ยนแปลงในทางที่ต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.16

ตารางที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สจากการไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

ผลิตภัณฑ์แก๊ส	ร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊ส				
	งานวิจัยนี้		Haoquan และคณะ [21]		
	300 ^{o}C	600 ^{o}C	520 ^{o}C	600 ^{o}C	715 ^{o}C
H_2	-	18.6	10.0	15.0	30.0
CH_4	45.3	35.4	38.0	32.0	27.0
CO	12.5	19.2	19.0	21.0	23.0
CO_2	26.7	17.5	22.0	15.0	12.0
C2 – C4	15.5	9.30	11.0	7.00	6.00

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการแจกแจงผลิตภัณฑ์และพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลซ์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สต่างๆ โดยมีตัวแปรที่ศึกษาคือ อุณหภูมิ 300 – 800 องศาเซลเซียส เวลา 10 – 30 นาที อัตราการไหลแก๊ส 0.5 – 1.5 ลิตรต่อนาที บรรยากาศของแก๊ส ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน แก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน และแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ และชนิดของถ่านหิน ได้แก่ ถ่านหินลิกไนต์เถ้าสูง และต่ำ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 ผลการออกแบบการทดลองกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินในบรรยากาศไนโตรเจน

ผลของการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียล พบว่าอุณหภูมิและอัตราการไหลแก๊สเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ที่ภาวะการทดลองอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที และอัตราการไหลแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที ได้ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมสูงสุด 64.3 และร้อยละการเปลี่ยนรวม 69.5

5.1.2 ผลของตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และอัตราการไหลแก๊สในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

ผลของอุณหภูมิ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ปริมาณถ่านชาร์ลดลงในขณะที่ปริมาณน้ำมันทาร์รวมกับน้ำและแก๊สเพิ่มสูงขึ้น ร้อยละการขจัดกำมะถันเพิ่มสูงขึ้นทั้งในกำมะถันรวม กำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟตและกำมะถันอินทรีย์ ที่อุณหภูมิสูงเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ระหว่างกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์และแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ทำให้กำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์เพิ่มขึ้น

ผลของเวลา พบว่าที่อุณหภูมิสูงการเพิ่มเวลามีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละการขจัดกำมะถันเพียงเล็กน้อย ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทำให้โครงสร้างที่เป็นรูพรุนของถ่านหินถูกทำลาย โครงสร้างที่ซับซ้อนของถ่านหินเกิดการเปลี่ยนแปลงและขัดขวางการปล่อยออก

ของสารประกอบกำมะถัน โดยร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์มีค่าต่ำกว่ากำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟตมาก เนื่องจากกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่ซับซ้อนทำให้ขจัดออกได้ยากกว่า

ผลของอัตราการไหลแก๊ส พบว่าการเพิ่มอัตราการไหลแก๊สมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนรวมและร้อยละการขจัดกำมะถันเพียงเล็กน้อย โดยปริมาณกำมะถันรวมและกำมะถันรูปแบบต่างๆในถ่านชาร์ลดลงเพียงเล็กน้อย เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สจาก 0.5 ลิตรต่อนาที เป็น 1.0 ลิตรต่อนาที เกิดการขจัดกำมะถันรวมเพิ่มขึ้นอย่างมากจากร้อยละ 51.9 เป็นร้อยละ 60.0

5.1.3 ผลของบรรยากาศแก๊สผสมต่อการขจัดกำมะถันของถ่านหิน

ในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน ให้ค่าร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านชาร์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ แต่ให้ค่าไม่ต่างกันมากนักเมื่อเทียบกับในบรรยากาศไนโตรเจน อาจเนื่องมาจากในบรรยากาศแก๊สผสมมีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนไม่เพียงพอในการสลายตัวของสารประกอบกำมะถัน และลดความสามารถในการปล่อยออกของสารประกอบกำมะถัน โดยกำมะถันไพไรต์ถูกขจัดได้ดีกว่าในบรรยากาศไนโตรเจนทุกช่วงอุณหภูมิ

ในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ให้ค่าร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านชาร์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเช่นเดียวกับในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน และในบรรยากาศไนโตรเจน โดยกำมะถันไพไรต์ถูกขจัดได้ดีกว่าในบรรยากาศไนโตรเจนทุกช่วงอุณหภูมิ สำหรับกำมะถันอินทรีย์ถูกขจัดได้ดีที่ช่วงอุณหภูมิสูงเท่านั้น (ประมาณ 700 – 800 องศาเซลเซียส)

5.1.4 ผลของชนิดถ่านหินลิกไนต์ในบรรยากาศแก๊สต่าง ๆ

ถ่านหินแม่เมาะ1 (เถ้าต่ำ) ขจัดกำมะถันได้ดีกว่าถ่านหินแม่เมาะ2 (เถ้าสูง) เล็กน้อย เนื่องจากถ่านหินตั้งต้นมีปริมาณกำมะถันรวมไม่ต่างกันมาก และการไพโรไลส์ในบรรยากาศแก๊สผสมขจัดกำมะถันไพไรต์ได้ดีกว่าในบรรยากาศไนโตรเจนมาก ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์สามารถขจัดกำมะถันไพไรต์ได้สูงสุดร้อยละ 96.4 มากกว่าในบรรยากาศไนโตรเจน (ร้อยละ 79.8) และบรรยากาศแก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจน (ร้อยละ 93.7) เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่สูงกว่าแก๊สไนโตรเจน

จากการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ของการไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศแก๊สต่างๆ ต่อการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินพบว่า ภาวะที่ดีที่สุดของกระบวนการคือ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, เวลา 20 นาที, อัตราการไหลแก๊ส 1.00 ลิตรต่อนาที

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษากระบวนการแกสิฟิเคชันของผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ เพื่อลดปริมาณน้ำมันทาร์ที่เป็นปัญหาสำคัญของกระบวนการแกสิฟิเคชัน และศึกษาองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้
2. ศึกษาการเตรียมถ่านหินก่อนการทดลอง เช่น การลดปริมาณเถ้าโดยการล้างถ่านหิน เพื่อเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินรวมและประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถัน
3. ศึกษาความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์และเชิงพาณิชย์ สำหรับไพโรไลซิสรวมทั้งศึกษาการนำมาใช้ได้จริง และการขยายขนาดให้ใหญ่ขึ้น

รายการอ้างอิง

1. Mayer, R. A. Coal Desulfurization. New York: Marcel Dekker, 1981.
2. Schlosberg, R. H., ed. Chemistry of coal conversion. New York: Plenum Press, 1985.
3. Probstein, R. F., Hicks, R. E. Synthetic fuels. McGraw-Hill, 1982.
4. กัญจนา บุณยเกียรติ. เชื้อเพลิงและการเผาไหม้. กรุงเทพมหานคร: 2542, 2.21-2.24.
5. ASTM Standard, D388. Classification of Coals by rank : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1994.
6. Nowacki, P. Coal liquefaction Process. New York, 1979.
7. Lowry, H. H., ed. Chemistry of coal utilization. New York: John Wiley & Sons, 1963.
8. Garcia-Labiano, F., Hampartsoumian, E., and Williams, A. Determination of sulfur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal. Fuel 74 (1995): 1072-1079.
9. มณพิไล แห่งทรัพย์เจริญ. จลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยกระบวนการเมเยอร์ส. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2535.
10. Solomon, P. R., Fletcher, T. H., and Pugmire, R. J. Progress in coal pyrolysis. Fuel 72 (1993): 587-597.
11. Merrick, D. Coal combustion and conversion technology. London: Macmillan publishers Ltd., 1984.
12. Khan, M. R. Prediction of sulfur distribution in products during low temperature coal pyrolysis and gasification. Fuel 68 (1989): 1439-1449.
13. Gryglewicz, G. Sulfur transformations during pyrolysis of a high sulfur Polish coking coal. Fuel 74 (1995): 356-361.
14. Ibarra, J. V., Bonet, A. J., and Moliner, R. Release of volatile sulfur compounds during low temperature pyrolysis of coal. Fuel 73 (1994): 933-939.
15. Sugawara, K., Tozuka, Y., Sugawara, T., and Nishiyama, Y. Effect of heating rate and temperature on pyrolysis desulfurization of a bituminious coal. Fuel Processing Technology 37 (1994): 73-85.
16. Lin, L., Khang, S. J., and Keener, T. C. Coal desulfurization by mild pyrolysis in a dual-auger coal feeder. Fuel Processing Technology 53 (1997): 15-29.

17. Ibarra, J. V., Palacios, J. M., Moliner, R., and Bonet, A. J. Evidence of reciprocal organic matter-pyrite interactions affecting sulfur removal during coal pyrolysis. Fuel 73 (1994): 1046-1050.

18. Gryglewicz, G., and Jasienko, S. The behavior of sulfur forms during pyrolysis of low-rank coal. Fuel 71 (1992): 1225-1229.

19. Quanrun, L., Haoquan, H., Qiang, Z., Shengwei, Z., and Guohua, C. Effect of mineral on sulfur behavior during pressurized coal pyrolysis. Fuel Processing Technology. 85 (2004): 863-871.

20. Semra, K. Desulfurization of a Turkish lignite at various gas atmospheres by pyrolysis. Effect of mineral matter. Fuel. 82 (2003): 1509-1516.

21. Haoquan, H., Qiang, Z., Shengwei, Z., Bernd, M., Steffen, K., and Guohua, C. Product distribution and sulfur behavior in coal pyrolysis. Fuel Processing Technology. 85 (2004): 849-861.

22. Hu, H. Desulfurization of coal with pyrolysis in different atmosphere. Fuel and Energy. 45 (2004): 5.

23. Yongqin, Q., Wen, L., Haokan, C., Baoqing, L. Desulfurization of coal through pyrolysis in a fluidized-bed reactor under nitrogen and 0.6% O_2–N_2 atmosphere. Fuel. 83 (2004): 705-712.

24. Gryglewicz, G. Effectiveness of high temperature pyrolysis in sulfur removal from coal. Fuel Processing Technology 46 (1996): 217-226.

25. สมฤดี ริมพะสุต. จลนพลศาสตร์สลายตัวของกำมะถันในถ่านหินระหว่างคาร์บอไนเซชัน. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2535.

26. ฉัตรชัย ธนศรีสุข. การกำจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541.

27. Gulhan, G. E., Nursen, A. O., and Yuda, Y. Chemical desulfurization of Turkish Cayirhan lignite with HI using microwave and thermal energy. Fuel 82 (2003): 531-537.

28. ASTM Standard, D3172. Proximate Analysis of Coal and Coke : American Standard Society for Testing and Materials. U.S.A., 1994.

29. ASTM Standard, D3173. Test for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1994.

30. ASTM Standard, D3174. Test for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1994.

31. ASTM Standard, D3175. Test for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1994.

32. ASTM Standard, D2015. Gross Calorific Values of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter : American Standard Society for Testing and Materials. U.S.A., 1994.

33. ASTM Standard, D3177. Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1994.

34. ASTM Standard, D2492. Forms of Sulfur in Coal : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1994.

35. แม้น อมรสิทธ์, อมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

1. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน

ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน (af) = $100\ [(W_{coal,af} - W_{char}) / W_{coal,af}]$

2. การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลว

ร้อยละผลได้ของเหลว (af) = $100\ [W_{liq} / W_{coal,af}]$

3. การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

ร้อยละผลได้ของแข็ง (af) = $100\ [W_{char} / W_{coal,af}]$

4. การคำนวณร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์

ร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์ (af) = 100 – ร้อยละผลได้ของเหลว – ร้อยละผลได้ของแข็ง

โดย

W_{char} = น้ำหนักถ่านชาร์หลังไพโรไลซิส

W_{liq} = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของเหลว (น้ำมันทาร์รวมกับน้ำ)

$W_{coal,af}$ = น้ำหนักของถ่านหินที่ปราศจากเถ้า

<u>ตัวอย่างการคำนวณ</u>

ภาวะของการทดลอง : อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส
เวลา 30 นาที
อัตราการไหลของแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที

การคำนวณ

น้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น	= 100	กรัม
น้ำหนักถ่านหิน (Ash free basis)	= 86.6	กรัม
น้ำหนักผลได้ของเหลว	= 31.8	กรัม
น้ำหนักถ่านชาร์	= 39.8	กรัม

ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน= [100x(86.6 – 39.8)] /86.6 = 54.0 %

ร้อยละผลได้ของเหลว = 100x[31.8/86.6] = 36.8 %

ร้อยละผลได้ของแข็ง = 100x[39.8/86.6] = 46.0 %

ร้อยละผลได้ของแก๊ส = 100 - 36.8 – 46.0 = 17.2%

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์สมบัติถ่านหิน

1. **การวิเคราะห์ถ่านหินแบบประมาณ** (Proximate Analysis : ASTM D 3173-D 3175)

1.1 **ปริมาณความชื้นในตัวอย่างถ่านหิน** (Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke : ASTM D 3173)

หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส เพื่อให้ไอน้ำระเหยจากถ่านหิน ค่าความชื้นคำนวณได้จากน้ำหนักของถ่านหินที่หายไป

เครื่องมือ

1. ตู้อบ
2. ถ้วยกระเบื้อง (Porcelain Crucible) พร้อมฝาปิด
3. เดซิกเคเตอร์ (Desicator)

วิธีการทดลอง

1. อบถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในตู้อบที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที ทิ้งให้เย็นในเดซิกเคเตอร์ ประมาณ 15 นาที ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน
3. นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 105-110 องศาเซลเซียสนาน 1 ชั่วโมง (จนกระทั่งน้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินคงที่) ทิ้งให้เย็นในเดซิกเคเตอร์
4. ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างถ่านหินที่อบแล้วพร้อมฝาปิด บันทึกผล

การคำนวณ

$$M = \frac{(W_1 - W_2)}{W} \times 100$$

เมื่อ M = ร้อยละของปริมาณความชื้น

W_1 = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

W_2 = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้นหลังอบ (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

1.2 **ปริมาณเถ้าในตัวอย่างถ่านหิน** (Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal : ASTM D 3174)

<u>หลักการ</u>

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ ร้อยละปริมาณเถ้าคำนวณจากน้ำหนักที่เหลืออยู่หลังจากเผา

<u>เครื่องมือ</u>

1. เตาเผา
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา
3. เดซิกเคเตอร์

<u>วิธีการทดลอง</u>

1. ปิดฝา และเผาถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดซิกเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก และบันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน (หรืออาจใช้ตัวอย่างถ่านหินที่ผ่านการอบหาความชื้นแล้ว)
3. นำถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างถ่านหินพร้อมฝา เข้าเตาเผาที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องปิดฝา ค่อย ๆ ให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ทำให้อุณหภูมิของเตาเผาถึง 400-500 องศาเซลเซียส ภายใน 1 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิถึง 750 องศาเซลเซียส เผาถ่านหินจนกระทั่งน้ำหนักคงที่
4. นำถ้วยกระเบื้องและฝาออกจากเตาเผา ทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิกเคเตอร์

<u>การคำนวณ</u>

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

เมื่อ A = ร้อยละของเถ้า

W_3 = น้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝาและเถ้า (กรัม)

W_4 = น้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝา (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

1.3 **ปริมาณสารระเหยในตัวอย่างถ่านหิน** (Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke : ASTM D 3175)

<u>หลักการ</u>

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร ให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อ (Tubular Furnace) ปริมาณสารระเหยคำนวณได้จากน้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินที่หายไป

<u>เครื่องมือ</u>

1. เตาเผาแบบท่อ
2. ครูซิเบิลทำจากนิเกิลพร้อมฝา
3. เดซิกเคเตอร์

<u>วิธีการทดลอง</u>

1. เผาครูซิเบิลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
2. นำออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดซิกเคเตอร์ จนถึงอุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝา บันทึกผล
3. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยนิกเกิลที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาให้สนิทบันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
4. นำถ้วยนิกเกิลพร้อมตัวอย่างถ่านหินเผาในเตาเผาแบบท่อ ให้ความร้อนแก่ถ่านหินที่บริเวณด้านบนของเตาเผาแบบท่อนาน 3 นาที และบริเวณกลางเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส อีก 7 นาที ตามลำดับ
5. นำถ้วยนิกเกิลออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดซิกเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักของถ้วยนิกเกิลพร้อมฝาและถ่านหินที่เหลือ บันทึกผล

<u>การคำนวณ</u>

$$V = \left(\left(\frac{W_5 - W_6}{W}\right) \times 100 \right) - M$$

เมื่อ V = ร้อยละของสารระเหย

M = ร้อยละของความชื้น

W_5 = น้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหินก่อนเผา (กรัม)

W_6 = น้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหินหลังเผา (กรัม)

W = น้ำหนักตัวอย่างถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัวในตัวอย่างถ่านหิน

การคำนวณ

ร้อยละของคาร์บอนคงตัว = ร้อยละความชื้น – ร้อยละเถ้า – ร้อยละสารระเหย

2. การหาค่าความร้อนของถ่านหิน (Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by Adiabatic Bomb Calorimeter : ASTM D2015)

หลักการ

เผาตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจน ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ภายในบอมบ์จะถ่ายเทให้กับน้ำที่อยู่รอบ ๆ ค่าความร้อนคำนวณได้จากผลคูณของความแตกต่างของอุณหภูมิน้ำ (ก่อนและหลังจุดระเบิด) กับค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ ซึ่งหาได้จากการเผากรดเบนโซอิก (Benzoic acid) ภายใต้ภาวะเดียวกัน

เครื่องมือ

1. Oxygen Bomb Calorimeter

สารเคมี

1. น้ำกลั่น
2. กรดเบนโซอิก (C_6H_5COOH) ควรได้รับมาตรฐานของ National Institute of Standard and Technology
3. เมทิลออเรนจ์ (Methyl Orange) เมทิลเรด (Methyl Red) หรือเมทิลเพอเพิล (Methyl Purple)
4. แก๊สออกซิเจน ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5

5. สารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.0709 N (3.76 กรัมต่อลิตร) สารละลายนี้ปริมาตร 1 มิลลิลิตรมีค่าเท่ากับ 1 แคลอรี
6. น้ำล้างบอมบ์ ละลายสารละลายเมทิลออเรนจ์อิ่มตัว 1 มิลลิลิตรในน้ำกลั่น 1 ลิตร

<u>การวิเคราะห์</u>

การหาค่าความจุความร้อนมาตรฐานของบอมบ์แคลอริมิเตอร์

1. ชั่งกรดเบนโซอิกประมาณ 1 กรัม ให้มีความละเอียดถึง 0.0001 กรัม ใส่ในถ้วยใส่ตัวอย่างของเครื่อง
2. ตัดลวด (Fuse Wire) ความยาวประมาณ 10 เซนติเมตร ผูกที่ปลายทั้งสองข้างของส่วนจุดระเบิด ให้ลวดแตะผิวตัวอย่างถ่านหินในถ้วย
3. ล้างภายในบอมบ์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น และเติมน้ำกลั่นลงในบอมบ์ 1 มิลลิลิตร
4. ประกอบบอมบ์ ปิดฝาให้แน่น อัดแก๊สออกซิเจนมีความดัน 30 บรรยากาศ และต้องเท่ากันทุกครั้ง ระวังอย่าให้ตัวอย่างกระจายจากถ้วยใส่ตัวอย่าง
5. นำบอมบ์ที่อัดแก๊สออกซิเจนแล้ววางลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิ ต่อขั้วไฟฟ้าสำหรับจุดระเบิด
6. เติมน้ำกลั่นลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิปริมาณ 2000 มิลลิลิตร ปรับอุณหภูมิของน้ำโดยการกวนให้อุณหภูมิคงที่และต่ำกว่าอุณหภูมิของห้องประมาณ 1-2 องศาเซลเซียส
7. ทิ้งไว้ 5 นาที เพื่อให้อุณหภูมิคงที่
8. เมื่ออุณหภูมิคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิเริ่มต้น (T_i) กดปุ่มจุดระเบิด
9. จับเวลาทุก ๆ 1 นาทีจนกระทั่งอุณหภูมิคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิสุดท้าย (T_f)
10. ปิดเครื่องและนำบอมบ์ออกจากเครื่อง ค่อย ๆ ลดความดัน ถ้าภายในมีเขม่าหรือเผาไหม้ไม่หมดให้ทำใหม่
11. ล้างภายในบอมบ์ทุกส่วนด้วยน้ำล้างบอมบ์ที่เตรียมไว้ จนหมดความเป็นกรดและมีปริมาตรประมาณ 250 มิลลิลิตร ไตเตรตน้ำล้างด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต บันทึกปริมาตรที่ใช้
12. วัดความยาวลวดที่เหลือ บันทึกผล

<u>การคำนวณ</u>

$$E = \frac{\left[(Hg) + e_1 + e_2\right]}{T}$$

เมื่อ E = ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ (บีทียูต่อองศาเซลเซียส)

H = ความร้อนของการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิก (บีทียูต่อปอนด์)

g = น้ำหนักกรดเบนโซอิกที่ใช้ (กรัม)

e_1 = ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตรเทียบเท่ากับ 10 บีทียู

e_2 = ความยาวลวดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) × ค่าความร้อนของลวด (บีทียูต่อเซนติเมตร)

T = $T_f - T_i$ ผลต่างอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)

ทำการทดลองเหมือนที่กล่าวมาทุกประการตั้งแต่ข้อ 1-12 โดยเปลี่ยนจากกรดเบนโซอิกเป็นถ่านหิน แล้วคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการต่อไปนี้

$$Q_v(gross) = \frac{[(TE) - e_1 - e_2 - e_3]}{g}$$

เมื่อ Q_v = ค่าความร้อนของถ่านหิน (บีทียูต่อปอนด์)

T = $T_f - T_i$ (องศาเซลเซียส)

e_1 = ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตรเทียบเท่ากับ 10 บีทียู

e_2 = ความยาวลวดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) × ค่าความร้อนของลวด (บีทียูต่อเซนติเมตร)

e_3 = 23.7 (บีทียู) x ร้อยละกำมะถัน x น้ำหนักถ่านหินที่ใช้ (กรัม)

3. **การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวมและรูปแบบกำมะถัน** (Total Sulfur and Forms of Sulfur : ASTM D 3177 and D 2492)

3.1 **ปริมาณกำมะถันรวมในถ่านหิน** (Standard Test Method for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke : ASTM D3177 Method B : Bomb Washing Method)

<u>หลักการ</u>

กำมะถันจากน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์ จะถูกทำให้อยู่ในรูปตะกอนแบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$)

<u>เครื่องมือ</u>

1. เตาเผา (Muffle Furnace)
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด
3. เดซิกเคเตอร์

<u>สารเคมี</u>

1. น้ำกลั่น
2. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (conc. NH_4OH) ความถ่วงจำเพาะ 0.90
3. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (1+10) โดยผสมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 10 ส่วนโดยปริมาตร
4. กรดไฮโดรคลอริก (1+1) โดย ผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 1 ส่วนโดยปริมาตร
5. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) ละลายแบเรียมคลอไรด์ 100 กรัมในน้ำกลั่นและเจือจางให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร
6. สารละลายซิเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$) ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.43 กรัมในน้ำกลั่น และปรับปริมาตรสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร
7. กระดาษกรองเบอร์ 1 และเบอร์ 42

<u>วิธีการทดลอง</u>

1. นำน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์และไตเตรตแล้วมาปรับให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (จาก pH = 5.5 เป็น pH = 7.0)
2. นำไปต้มจนเดือดแล้วกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างกระดาษกรองให้ทั่วด้วยน้ำร้อน 5-6 ครั้ง
3. เติมกรดไฮโดรคลอริกที่เตรียมไว้ 1 มิลลิลิตร นำไปต้มและเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตรทีละน้อยด้วยปิเปต คนให้ทั่วตลอดเวลา ต้มต่อให้เดือดอีก 15 นาที ตั้งทิ้งไว้ค้างคืนหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
4. กรองตะกอนแบเรียมซัลเฟตด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดแบเรียมคลอไรด์ (ทดสอบได้ด้วยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงในน้ำล้างตะกอน 8-10 มิลลิลิตรแล้วน้ำไม่ขุ่น)
5. นำกระดาษกรองที่มีตะกอนแบเรียมซัลเฟตใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ห่อกระดาษหลวม ๆ เพื่อป้องกันตะกอนกระเด็นออกจากถ้วย

6. เผาที่อุณหภูมิ 800-850 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ นำออกจากเตาเผา ปิดฝาและทิ้งให้เย็นในเดซิกเคเตอร์
7. ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

การคำนวณ

ร้อยละกำมะถันรวม = 13.738x(A – B)/C

เมื่อ	A	=	น้ำหนักรวมของตะกอนแบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$) จากตัวอย่าง (กรัม)
	B	=	น้ำหนักของตะกอนแบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$) จาก blank (กรัม)
	C	=	น้ำหนักตัวอย่างถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)

3.2 **รูปแบบกำมะถันในถ่านหิน** (Standard Test Method for Forms of Sulfur in Coal : ASTM D 2492)

หลักการ

กำมะถันซัลเฟตแยกได้โดยกรดเกลือ และกำมะถันไพไรต์สามารถคำนวณได้จากปริมาณธาตุเหล็กที่เป็นองค์ประกอบ ส่วนกำมะถันอินทรีย์คำนวณได้จากผลต่างของกำมะถันรวมกับกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟต

3.2.1 กำมะถันซัลเฟต

เครื่องมือ

1. เตาเผา
2. ครูซิเบิลทำจากถ้วยกระเบื้อง พร้อมฝาปิด

สารเคมี

1. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (ความถ่วงจำเพาะ 0.90)
2. สารละลายแอมโมดนียมไฮดรอกไซด์ (1:10)
3. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ (100 กรัมต่อลิตร)
4. น้ำโบรมีนอิ่มตัว เติมโบรมีนมากเกินพอในน้ำ 1 ลิตร (ความสามารถในการละลาย 42 กรัมต่อลิตร)

5. เอธานอล
6. กรดเกลือเข้มข้น (ความถ่วงจำเพาะ 1.19)
7. สารละลายกรดเกลือ (2:3) ผสมกรดเกลือเข้มข้น 2 ส่วนกับน้ำกลั่น 3 ส่วนโดยปริมาตร
8. สารละลายเมทิลออเรนจ์ ละลายเมทิลออเรนจ์ 0.02 กรัมในน้ำร้อน 100 มิลลิลิตรและกรอง
9. สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (0.43 กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร)

<u>วิธีการทดลอง</u>

1. ชั่งตัวอย่างน้ำหนัก 2-5 กรัมใส่น้ำบีกเกอร์
2. เติมกรดเกลือ (2:3) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ทีละน้อยพร้อมคนให้ทั่ว
3. เติมเอทานอล 2-3 หยด ต้มให้เดือดอ่อนๆ นาน 30 นาที
4. กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างด้วยน้ำร้อนหลายๆครั้ง จนกระทั่งไม่มีกรดเกลือค้างอยู่บนกระดาษกรอง เก็บตะกอนที่ได้จากการกรองเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณไพไรต์ต่อไป
5. เติมน้ำโบรมีนอิ่มตัว 5 มิลลิลิตร ต้มให้เดือดอย่างน้อย 5 นาที เพื่อออกซิไดซ์เหล็กและไล่โบรมีนที่มากเกินพอ ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
6. ตกตะกอนเหล็กโดยค่อยๆ เติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น จนกระทั่งสารละลายเป็นเบสเล็กน้อยเมื่อทดสอบด้วยกระดาษลิตมัส เติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นให้มากเกินพออีก 5 มิลลิลิตร และคนตลอดเวลา
7. กรองตะกอนด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 และล้างตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (1:10) ที่ร้อนหลายๆครั้ง
8. เติมกรดเกลือเข้มข้นลงในสารละลายที่กรองได้ จนกระทั่งสาระลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูเมื่อใช้เมทิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ เติมกรดเกลือเข้มข้นให้เกินพออีก 1 มิลลิลิตร
9. ต้มสารละลายที่กรองได้ให้เดือด ค่อยๆเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงไปช้าๆโดยใช้ปิเปต ต้มให้เดือดต่ออีก 15 นาที ทิ้งไว้ค้างคืนที่อุณหภูมิห้อง
10. กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนหลายๆครั้ง จนน้ำล้างตะกอนปราศจากคลอไรด์อิออน ซึ่งทดสอบได้โดยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตแล้วไม่ทำให้ขุ่น

11. นำตะกอนที่กรองได้พร้องขมกระดาษกรอง ใส่ในครูวิเบิลที่ทราบน้ำหนักแน่นอนเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง หรือจนกระทั่งน้ำหนักคงที่ นำออกจากเตาเผา และทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

<u>การคำนวณ</u>

ร้อยละของกำมะถันซัลเฟต = 13.735x(A - B)/C

เมื่อ A = น้ำหนักตะกอนแบเรียมซัลเฟตจากตัวอย่าง (กรัม)

B = น้ำหนักตะกอนแบเรียมซัลเฟตจาก blank (กรัม)

C = น้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)

3.2.2 กำมะถันไพไรต์

<u>สารเคมี</u>

1. สารละลายเหล็กมาตรฐาน
2. สารละลายแลนทานัม ละลายแลนทานัมคลอไรด์ ($LaCl_3$) 175 กรัมในน้ำกลั่นแล้วเจือจางเป็น 1 ลิตร
3. กรดไนตริก (1+7) ผสมกรดไนติกเข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 7 ส่วน
4. กรดเกลือ (1+49) ผสมกรดเกลือเข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 49 ส่วน

<u>วิธีวิเคราะห์</u>

1. เติมกรดไนตริก (1+7) 50 มิลลิลิตร ลงในภาชนะที่ใส่ถ่านหินซึ่งผ่านการสกัดกำมะถันซัลเฟตแล้ว นำไปต้มให้เดือดอ่อนๆ นาน 30 นาที
2. กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเกือบ 200 มิลลิลิตร
3. เทสารละลายข้อ 2 ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 200 มิลลิลิตร เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 200 มิลลิลิตร
4. ปิเปตสารละลายข้อ 3 มา 10 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายแลนทานัมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร
5. เจือจางด้วยกรดเกลือ (1+49) จนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
6. นำสารละลายข้อ 5 มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชัน (Atomic Absorption Spectrometer) โดยใช้ความยาวคลื่นในการวิเคราะห์ดังนี้

   ความยาวคลื่น 248.3 นาโนเมตร (ความเข้มข้นเหล็ก 0 ถึง 5 พีพีเอ็ม)

ความยาวคลื่น 372.0 นาโนเมตร (ความเข้มข้นเหล็ก 5 ถึง 100 พีพีเอ็ม)

ความยาวคลื่น 344.1 นาโนเมตร (ความเข้มข้นเหล็ก >100 พีพีเอ็ม)

Flame : air/acetylene (lean)

7. การเตรียมสารละลายสอบเทียบ (calibration solution) เตรียมสารละลายสอบเทียบให้มีความเข้มข้นครอบคลุมช่วงความเข้มข้นของสารละลายที่ต้องการทดสอบ โดยปิเปตสารละลายเหล็กมาตรฐานปริมาตรที่เหมาะสมใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร เติมสารละลายแลนทานัมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร เจือจางจนได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ด้วยกรดเกลือ (1+49)

<u>การคำนวณ</u>

กำมะถันไพไรต์, % = [F x A x V x C x P x (T – B)]/W

เมื่อ	F	=	1.148, ค่าคงที่ไร้หน่วย
	A	=	20, ค่าคงที่ไร้หน่วย
	V	=	100 มิลลิลิตร, ปริมาตรสารละลายที่ต้องการทดสอบ
	C	=	10^{-6} กรัมต่อไมโครกรัม, แปลงหน่วยจากไมโครกรัมเป็นกรัม
	P	=	100, ค่าคงที่ไร้หน่วย เพื่อเปลี่ยนจากสัดส่วนโดยน้ำหนักเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก
	T	=	ความเข้มข้นของเหล็กในสารละลายทดสอบ (ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร)
	B	=	ความเข้มข้นของเหล็กในสารละลายทดสอบ blank (ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร)
	W	=	น้ำหนักของถ่านหิน (กรัม)

3.2.3 กำมะถันอินทรีย์

<u>การคำนวณ</u>

ร้อยละกำมะถันอินทรีย์ = ร้อยละกำมะถันรวม – ร้อยละกำมะถันซัลเฟต – ร้อยละกำมะถันไพไรต์

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณสมบัติของถ่านหินแม่เมาะ

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ

1.1 การคำนวณปริมาณความชื้นในถ่านหิน

น้ำหนักถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิด 11.75 กรัม

น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้ 1.00 กรัม

น้ำหนักถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาปิด + ตัวอย่างหลังอบ 12.63 กรัม

ร้อยละของความชื้น = [((11.75 + 1.00) – 12.63)/1.00] x 100

= 14.25%

1.2 การคำนวณปริมาณเถ้าในถ่านหิน

น้ำหนักครูซิเบิลพร้อมฝา 47.17 กรัม

น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้ 1.00 กรัม

น้ำหนักครูซิเบิลพร้อมฝาและเถ้า 47.30 กรัม

ร้อยละของเถ้า = [((47.17 + 1.00) – 47.30)/1.00] x 100

= 13.40%

1.3 การคำนวณปริมาณสารระเหยในถ่านหิน

น้ำหนักครูซิเบิลพร้อมฝา 47.03 กรัม

น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้ 1.00 กรัม

น้ำหนักครูซิเบิลพร้อมฝา + ตัวอย่างหลังเผา 47.56 กรัม

ร้อยละของปริมาณความชื้น 14.25%

ร้อยละของสารระเหย = {[((47.03 + 1.00) – 47.56)/1.00] x 100} – 14.25

= 33.23%

1.4 การคำนวณปริมาณคาร์บอนคงตัวในถ่านหิน

ร้อยละของคาร์บอนคงตัว = 100 – 14.25 – 13.40 – 33.23

= 39.12%

2. การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวมและรูปแบบกำมะถัน

ตัวอย่าง : ถ่านหินแม่เมาะ

2.1 การคำนวณปริมาณกำมะถันรวม

น้ำหนักครูซิเบิลพร้อมฝา	45.64	กรัม
น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้	1.00	กรัม
น้ำหนักครูซิเบิลพร้อมฝา + ตัวอย่างหลังการทดลอง	45.89	กรัม
น้ำหนักของแบเรียมซัลเฟต	0.25	กรัม
น้ำหนักของแบเรียมซัลเฟต (blank)	0.0102	กรัม

ร้อยละของกำมะถันรวม = 13.738 x (0.25 – 0.0102)/1.00

= 3.30

2.2 การคำนวณปริมาณกำมะถันซัลเฟต

น้ำหนักครูซิเบิลพร้อมฝา	48.60	กรัม
น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้	3.00	กรัม
น้ำหนักครูซิเบิลพร้อมฝา + ตัวอย่างหลังการทดลอง	48.72	กรัม
น้ำหนักของแบเรียมซัลเฟต	0.12	กรัม
น้ำหนักของแบเรียมซัลเฟต (blank)	0.0074	กรัม

ร้อยละของกำมะถันซัลเฟต = 13.735 x (0.12 – 0.0074)/3.00

= 0.52

2.3 การคำนวณปริมาณกำมะถันไพไรต์

น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้	3.00	กรัม
ความเข้มข้นของเหล็กในสารละลายทดสอบ	9.5	กรัม/ไมโครกรัม
ความเข้มข้นของเหล็กในสารละลายทดสอบ (blank)	0.23	กรัม/ไมโครกรัม

ร้อยละของกำมะถันไพไรต์ = [1.148 x 20 x 100 x 10^{-6} x 100 x (9.5 – 2.3)]/3.00

= 0.71

2.4 การคำนวณปริมาณกำมะถันอินทรีย์

ร้อยละของกำมะถันอินทรีย์ = 3.30 – 0.52 – 0.71

= 2.07

3. การวิเคราะห์ร้อยละการขจัดกำมะถัน

<u>การคำนวณ</u>

ร้อยละการขจัดกำมะถัน = $[(S_0 - (S \times Y))/S_0] \times 100$

โดย

S_0 = ร้อยละกำมะถันเริ่มต้นในถ่านหิน

S = ร้อยละกำมะถันในถ่านชาร์

Y = สัดส่วนของน้ำหนักถ่านชาร์ต่อน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น

S_0 คือ กำมะถันรวม, กำมะถันไพไรต์ และกำมะถันซัลเฟต

<u>ตัวอย่างการคำนวณ</u>

ภาวะของการทดลอง : อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส
เวลา 30 นาที
อัตราการไหลของแก๊ส 1.5 ลิตรต่อนาที
บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

3.1 การคำนวณร้อยละการขจัดกำมะถันรวม

ร้อยละกำมะถันรวมในถ่านหิน	3.30
ร้อยละกำมะถันรวมในถ่านชาร์	3.02
สัดส่วนของน้ำหนักถ่านชาร์ต่อน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น	0.40

ร้อยละการขจัดกำมะถันรวม = $[(3.30 - (3.02 \times 0.40))/3.30] \times 100$
= 64.3%

3.2 การคำนวณร้อยละการขจัดกำมะถันซัลเฟต

ร้อยละกำมะถันซัลเฟตในถ่านหิน	0.52
ร้อยละกำมะถันซัลเฟตในถ่านชาร์	0.15
สัดส่วนของน้ำหนักถ่านชาร์ต่อน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น	0.40

ร้อยละการขจัดกำมะถันซัลเฟต = $[(0.52 - (0.15 \times 0.40))/0.52] \times 100$
= 88.7%

3.3 การคำนวณร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์

ร้อยละกำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน	0.71
ร้อยละกำมะถันไพไรต์ในถ่านชาร์	0.18
สัดส่วนของน้ำหนักถ่านชาร์ต่อน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น	0.40

ร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์ = [(0.71 – (0.18 x 0.40))/0.71] x 100

= 89.8%

3.4 การคำนวณร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์

ร้อยละกำมะถันอินทรีย์ในถ่านหิน	2.07
ร้อยละกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์	2.69
สัดส่วนของน้ำหนักถ่านชาร์ต่อน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น	0.40

ร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์ = [(2.07 – (2.69 x 0.40))/2.07] x 100

= 49.7%

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของแข็งด้วย FT - IR

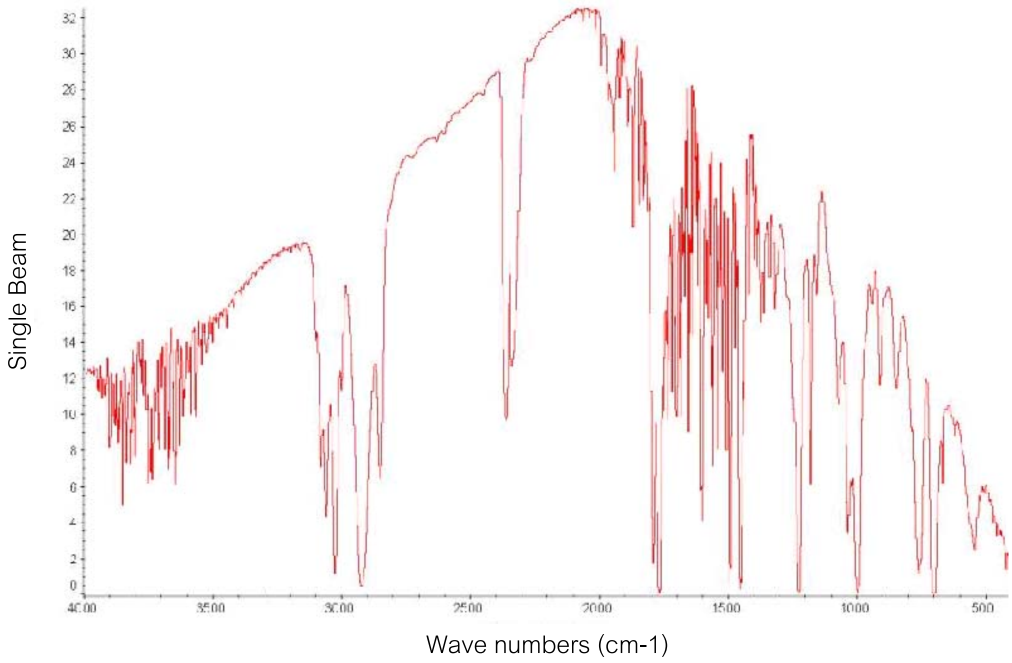
การวิเคราะห์สารตัวอย่างหรือผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง (Solid Samples) โดยใช้เครื่องมือฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT – IR) ในกรณีที่ต้องการอินฟราเรดสเปกตรัมของสารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง โดยไม่มีผลของตัวทำละลายหรือสารอื่นๆ ผสมอยู่เกี่ยวข้อง นั่นคือมีแต่เฉพาะตัวอย่างเท่านั้น จำเป็นจะต้องทำให้สารตัวอย่างมีลักษณะบางมากๆ เป็นฟิล์ม ที่หนาประมาณ 0.01-0.10 มิลลิเมตร เพื่อให้แสงผ่านได้ เทคนิคต่างๆ ที่จะเลือกใช้ยังขึ้นอยู่กับสมบัติทางกายภาพของสารนั้นด้วย

เทคนิคที่ใช้คือ KBr-pellet technique ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากอีกเทคนิคหนึ่ง โดยใช้สารพวกอัลคาไลเฮไลด์ เช่น KBr ที่เป็นของแข็งผสมกับสารตัวอย่าง บดให้เข้ากันในโกร่งอะเกต (agate mortar) แล้วนำไปอัดจะได้สารเป็นแผ่นใส สามารถนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ได้เลย ข้อดีของเทคนิคนี้ คือ

1. Background Absorption ของสารประกอบเฮไลด์มีค่าน้อยและใช้ได้ทั่วไป
2. แผ่นใสที่อัดได้ (pellet, disc) อาจจะเก็บไว้ใช้วิเคราะห์ใหม่ได้
3. สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างในระดับไมโครได้

สิ่งที่สำคัญของการใช้เทคนิคนี้คือ KBr ควรจะต้องใช้เกรดที่ดีที่สุด อย่างน้อยก็ควรเป็น AR เกรด และจะต้องแห้ง นั่นคือ ควรจะต้องอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำมาเก็บไว้ในเดซิกเคเตอร์ที่ใส่ฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ (P_2O_5) หรือซิลิกาเจลไว้ ก่อนใช้ควรจะต้องบดให้ละเอียดเสียก่อน

วิธีทำ KBr-pellet ใช้สารตัวอย่างประมาณ 2.0 มิลลิกรัม ผสมกับ KBr 100-200 มิลลิกรัม ในโกร่งอะเกต หรือ ball mill แล้วบดให้ละเอียดจนเป็นเนื้อเดียวกัน ตามปกติการทำ KBr-pellet ควรให้มีสารตัวอย่างเข้มข้นประมาณ 0.1-2% แต่ก็อาจจะเปลี่ยนแปลงปริมาณได้ ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างนั้นดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ดีเพียงใด เมื่อบดดีแล้วนำไปใส่ในเครื่องอัด แล้วนำตัวอย่างที่เป็น pellet ใสบางออกมาอย่างระมัดระวัง เพราะอาจแตกหรือหักได้ จากนั้นใส่ลงใน disc holder เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ ง1 ตัวอย่างอินฟราเรดสเปกตรัมของ Background

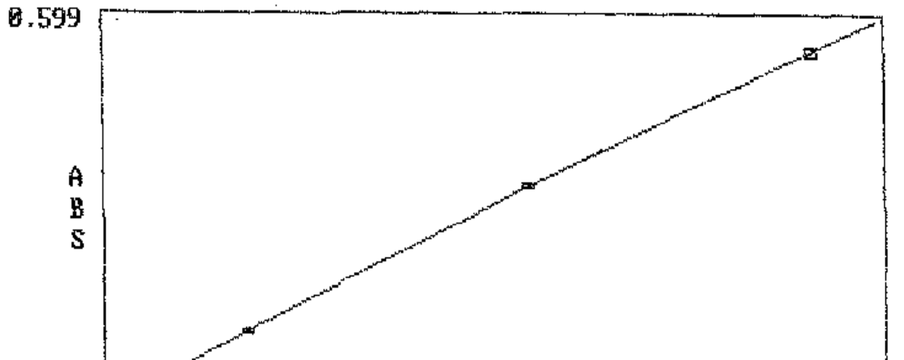
ภาคผนวก จ

การวิเคราะห์ความเข้มข้นของเหล็กด้วย AAS

อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) หรือเทคนิคทาง AAS เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุอย่างหนึ่ง ซึ่งสามารถทำได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ อะตอมมิกแอบซอร์พชันเป็นกระบวนการที่เกิดจากอะตอมเสรีของธาตุดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นอันหนึ่งโดยเฉพาะ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ ธาตุแต่ละชนิดจะมีระดับของพลังงานแตกต่างกัน จึงมีการดูดกลืนพลังงานแตกต่างกัน

วิธีทดสอบเทียบ (Calibration method) เป็นวิธีหนึ่งในการทำปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS (Quantitative Analysis) [35] ในกรณีที่สารตัวอย่างไม่ค่อยมีสิ่งรบกวนและสารตัวอย่างเจือจาง อาจจะทำการวิเคราะห์ได้ง่ายๆ โดยเทียบกับสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนแล้ว โดยปรับสัญญาณที่ได้จาก Blank ให้เป็นศูนย์ แล้วจึงวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆกัน (4-5 ความเข้มข้น) เมื่อใช้ Flameless atomization technique อาจใช้วัดพื้นที่ของพีก (Peak area) หรือความสูงของพีก (Peak height) แล้วนำผลมาเขียนกราฟ เพื่อหาความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย จะได้ Calibration curve ซึ่งอาจเป็นเส้นตรงหรือเส้นโค้งก็ได้ ลักษณะของกราฟดังแสดงในรูป จ1

สิ่งที่สำคัญจะต้องไม่ลืมว่า Calibration curve ที่ได้ ใช้ได้เฉพาะการวิเคราะห์แต่ละครั้งเท่านั้น เมื่อจะวิเคราะห์ใหม่จะต้องทำใหม่ ทั้งนี้เพราะตัวแปรต่างๆ ที่ใช้อาจเปลี่ยนแปลงไปได้



รูปที่ จ1 ลักษณะของ Calibration curve

ภาคผนวก ฉ

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโดยแก๊สโครมาโทกราฟ

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ใช้วิเคราะห์ คือ Agilent 3000A Micro GC ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบ TCD และคอลัมน์แบบ Packed column จำนวน 3 คอลัมน์คือ Molecular sieve Plot Q และ OV-1 โดยข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ แสดงดังตาราง ฉ1

ตารางที่ ฉ1 ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

3000 Micro GC	Molecular sieve	Plot Q	OV-1
Injector Type	Backflush	Timed	Timed
Carrier Gas	Argon	Helium	Helium
Detector Type	TCD	TCD	TCD
Inlet Type	Heated	Heated	Heated
Sample Inlet Temperature (^{o}C)	45	45	45
Injector Temperature (^{o}C)	100	55	85
Column Temperature (^{o}C)	110	60	90
Sampling Time (s)	10	10	10
Inject Time (ms)	10	30	30
Run Time (s)	240	240	240
Post Run Time (s)	10	30	30
Pressure Equilibration Time (s)	10	60	60
Column Pressure (psi)	40.00	20.00	25.00
Post Run Pressure (psi)	40.00	20.00	33.00
Detector Filament	Enabled	Enabled	Enabled
Detector Sensitivity	High	High	High
Detector Data Rate (Hz)	50	50	50
Backflush Time (s)	9.5	-	-

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวอุบลรัชต์ ลิ้มประภาสิริกุล เกิดวันที่ 7 สิงหาคม 2523 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2545 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2546