

ทฤษฎีและผลงานวิจัยในอดีต

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงจากไถ่หิน (fossil fuel) ชนิดหนึ่ง เกิดจากการทับถมของซากพืชและซากสัตว์มีชีวิตต่าง ๆ ภายใต้สภาวะความกดดันและความร้อนภายในหินเมื่อหลายล้านปีมาแล้ว ถ่านหินมีความแตกต่างกันในด้านกายภาพและเคมี ขึ้นอยู่กับชนิดของสารต้นกำเนิด อัตราการเปลี่ยนแปลง และปริมาณเถ้า

2.1 องค์ประกอบและโครงสร้างของถ่านหิน

ถ่านหินโดยทั่วไปจะมีองค์ประกอบหลัก คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน และ ออกซิเจน และมีธาตุต่าง ๆ เป็นสิ่งเจือปน เช่น กำมะถัน ซิลิกอน แคลเซียม ไนโตรเจน เหล็ก อลูมิเนียม แมกนีเซียม เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีธาตุอื่นปนอยู่ข้างขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมและกระบวนการเกิดถ่านหิน (coalification) ธาตุที่เป็นแกนหลักและมีมากที่สุดในการสร้างถ่านหินคือ คาร์บอน ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการให้พลังงานเมื่อนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยจะมีธาตุไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถันเป็นส่วนประกอบรวมที่เรียกว่า maceral matter ส่วนอนินทรีย์สารอื่น ๆ รวมกันเป็น mineral matter ปะปนแทรกในเนื้อถ่านหินหรือรวมเป็นก้อนอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเกิดการเผาไหม้ถ่านหิน maceral ให้ความร้อนและก๊าซจากการเผาไหม้ (flue gas) ออกมา ส่วนของ mineral กลายเป็นเถ้า (ash)

2.1.1 การจัดแบ่งลำดับคักคี (rank) ของถ่านหิน

ถ่านหินมีความแตกต่างกันทั้งทางกายภาพและทางเคมี (1,2,3) การจัดแบ่งถ่านหินสามารถพิจารณาได้ 2 กรณีคือ ตามคุณสมบัติทางกายภาพ ศึกษารายละเอียดด้วยกล้องจุลทรรศน์ และตามองค์ประกอบทางเคมีโดยการวิเคราะห์

การศึกษาทางด้านกายภาพอาศัยคุณสมบัติเกี่ยวกับแสง สามารถแบ่งหน่วยของสารที่มีกำเนิดมาจากอินทรีย์ (maceral) ออกเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ วิทรีไนท์ เอ็กซิไนท์ และ อินเนอติไนท์

การศึกษาทางด้านองค์ประกอบทางเคมี แบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ วิเคราะห์หาปริมาณธาตุทั้งหมดในถ่านหิน และวิเคราะห์เพื่อจัดแบ่งลำดับคักคีของถ่านหิน วิธีนี้จะเป็นการหาค่ากลุ่มองค์ประกอบสำคัญคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก เช่น คาร์บอนคงตัว สารระเหย ความชื้น เถ้า กำมะถัน และ ค่าความร้อน การจัดลำดับถ่านหินตามมาตรฐานของ American Society for Testing and Material (ASTM D388) (4) แบ่งออกเป็น 4 ลำดับ คือ ลิกไนท์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัส และ แอนทราไซท์ ซึ่งพิจารณาตามค่าคาร์บอนคงตัวและค่าความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และผลการวิเคราะห์คุณสมบัติถ่านหินในประเทศไทยดังแสดงใน

ตารางที่ 2.1 การแบ่งถ่านหินตามคักดี โดยวิธี ASTM D 388 (4)

Classification of Coals by Rank^a

Class	Group	Fixed Carbon Limits, percent (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Volatile Matter Limits, percent (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Calorific Value Limits Btu per pound (Moist, Mineral-Matter-Free Basis)		Agglomerating Character
		Equal or Greater Than	Less Than	Greater Than	Equal or Less Than	Equal or Greater Than	Less Than	
I. Anthracitic	1. Meta-anthracite	98	2	nonagglomerating
	2. Anthracite	92	98	2	8	
	3. Semianthracite ^c	86	92	8	14	
II. Bituminous	1. Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	commonly agglomerating ^d
	2. Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	
	3. High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	14 000 ^e	...	
	4. High volatile B bituminous coal	13 000 ^e	14 000	
	5. High volatile C bituminous coal	11 500	13 000	
III. Subbituminous	1. Subbituminous A coal	10 500	11 500	nonagglomerating
	2. Subbituminous B coal	9 500	10 500	
	3. Subbituminous C coal	8 300	9 500	
IV. Lignite	1. Lignite A	6 300	8 300	nonagglomerating
	2. Lignite B	6 300	

^a This classification does not apply to certain coals, as discussed in Note 1.

^b Moist refers to coal containing its natural inherent moisture but not including visible water on the surface of the coal.

^c If agglomerating, classify in low-volatile group of the bituminous class.

^d Coals having 69% or more fixed carbon on the dry, mineral-matter-free basis shall be classified according to fixed carbon, regardless of calorific value.

^e It is recognized that there may be nonagglomerating varieties in these groups of the bituminous class, and that there are notable exceptions in high volatile C bituminous group.

กรมเชื้อเพลิงธรรมชาติ
 กระทรวงพลังงาน

ตารางที่ 2.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติของถ่านหินแหล่งต่าง ๆ ในประเทศไทย (3)

รายการที่ทำการวิเคราะห์	Lignite	Subbituminous			Bituminous High Volatile			Semi- Anthra- cite	Anthra- cite
	A	C	B	A	C	B	A		
ความชื้น (moisture),%	36.14	13.87	10.49	8.05	8.71	5.99	2.71	5.08	1.81
เถ้า (ash),%	5.86	13.62	36.32	33.49	21.14	7.29	6.67	21.11	12.89
สารระเหย (volatile matter),%	27.39	39.07	26.82	28.36	33.28	32.58	33.08	8.24	8.04
คาร์บอนคงตัว (fixed carbon),%	30.61	33.44	26.37	30.10	36.87	54.15	57.54	65.57	77.26
ค่าความร้อน (heating value), cal/g	3,942	4,380	3,330	3,968	4,935	6,812	7,557	5,944	7,705
ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity)	1.30	1.50	1.55	1.61	1.36	1.36	1.36	1.63	1.48
คาร์บอน (carbon),%	42.38	51.03	33.90	37.76	49.33	-	-	-	80.19
ไฮโดรเจน (hydrogen),%	6.75	4.02	3.17	3.14	4.18	-	-	-	2.87
ไนโตรเจน (nitrogen),%	1.38	0.23	0.65	0.71	0.99	-	-	-	-
กำมะถัน (sulfur),%	1.71	0.53	4.95	7.37	5.15	0.80	1.08	0.46	0.80
ออกซิเจน (by difference),%	41.92	30.57	21.01	17.53	19.21	-	-	-	3.25

ตารางที่ 2.3 ชั้นคุณภาพของถ่านหินในแหล่งต่าง ๆ จากผลการวิเคราะห์ (3)

แหล่งกำเนิดถ่านหิน	Lignite	Subbituminous			Bituminous High Volatile			Semi- Anthracite	Anthracite
	A	C	B	A	C	B	A		
1. จ. เชียงใหม่									
1.1 ต. ข่อหลวง อ. ฮอด	x	x	x						
1.2 ต. ข่อสลี อ. ฮอด	x	x	x						
2. อ. ลี้ จ. ลำพูน	x	x	x						
3. จ. ลำปาง									
3.1 อ. แจ้ห่ม	x	x							
3.2 ต. กลัวแพะ อ. เมือง	x	x							
3.3 อ. แม่ทะ	x	x	x						
3.4 อ. แม่เมาะ	x	x							
3.5 ต. แม่ติบ อ. งาว		x	x						
4. จ. อุตรดิตถ์									
4.1 อ. น้ำป่าด						x			
4.2 อ. ฟากท่า				x	x				
5. อ. นาด้วง จ. เลย								x	x
6. อ. นากลาง จ. อุตรดิตถ์									x
7. จ. ตาก									
7.1 อ. ท่าสองยาง		x		x					
7.2 อ. อุ่มผาง		x	x						
7.2 อ. แม่ระมาด								x	
8. อ. ทองห้วยป่าด อ. เพชรบุรี					x	x	x		
9. จ. สุราษฎร์ธานี									
9.1 ต. กรุด อ. พุนนิน		x	x						
9.2 ต. พ่วงพรมคร อ. เคียนซา	x	x	x	x	x				
10. อ. ท่งสง จ. นครศรีธรรมราช					x				
11. ต. ลินปูน อ. เขานม จ. กระบี่	x	x							
12. อ. สะเตา จ. สงขลา	x	x							

ตารางที่ 2.2 สามารถสรุปได้ว่าถ่านหินในแต่ละแหล่งที่พบในประเทศไทยมีถ่านหินชนิดใดบ้าง ดังแสดงในตารางที่ 2.3

2.1.2 โครงสร้างสารอินทรีย์

ปัจจุบันยังไม่สามารถสรุปได้ว่าถ่านหินมีโครงสร้างแน่นอนเป็นอย่างไร แต่พอจะทราบได้ว่าสารประกอบอินทรีย์ในโมเลกุลของถ่านหิน (5) เป็นสารประกอบพวก เบนซีน ไฮโคลเอกเซน ไฮโคลเอกซาโนน เมทิลลีน แนพทาซีน ฟีนลิวเทอร์ โพลีเมทิลลีน ฟีนันทริน (phenanthrene) ฟีนอล และสารประกอบไฮโดรโรมาติก เช่น คาร์บาโซล เบนซาโทฟีนิล และไพริดีน มีกรุ๊ปฟังก์ชัน (functional group) เป็น ไฮดรอกซี คาร์บอกซี อะมิโน และไทออล ดังแสดงในรูปที่ 2.1, 2.2 และ 2.3

2.1.3 สารประกอบแร่ธาตุ

ธาตุที่พบมากที่สุดในส่วน mineral (5) คือ ซิลิกอน แคลเซียม เหล็ก อลูมิเนียม แมกนีเซียม โซเดียม และโปแตสเซียม ธาตุเหล่านี้มักรวมอยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ โดยสารประกอบแร่ธาตุจะจับแน่นกับส่วน maceral ซึ่งทำการขจัดได้ยาก หรืออาจจับกันอย่างหลวม ๆ พอจะแยกออกได้ด้วยวิธีทางกายภาพ แร่ที่พบมากเป็นพวก aluminosilicate (clay) คือ illite kaolinite ดังแสดงในตารางที่ 2.4

2.1.4 ชนิดและลักษณะของกำมะถันในถ่านหิน

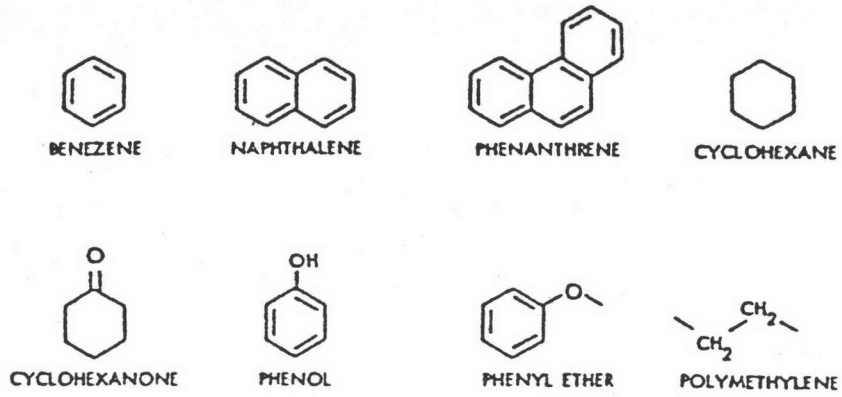
กำมะถันในถ่านหินมีรูปแบบต่าง ๆ กันกระจายอยู่ทั่วไป โดยทั่วไปแบ่งได้เป็น กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur) กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulfur) และกำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur) กำมะถันในถ่านหินส่วนใหญ่จะเป็นกำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์ ซึ่งมีความสำคัญมากในการขจัดออกจากถ่านหิน

2.1.4.1 กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulfur)

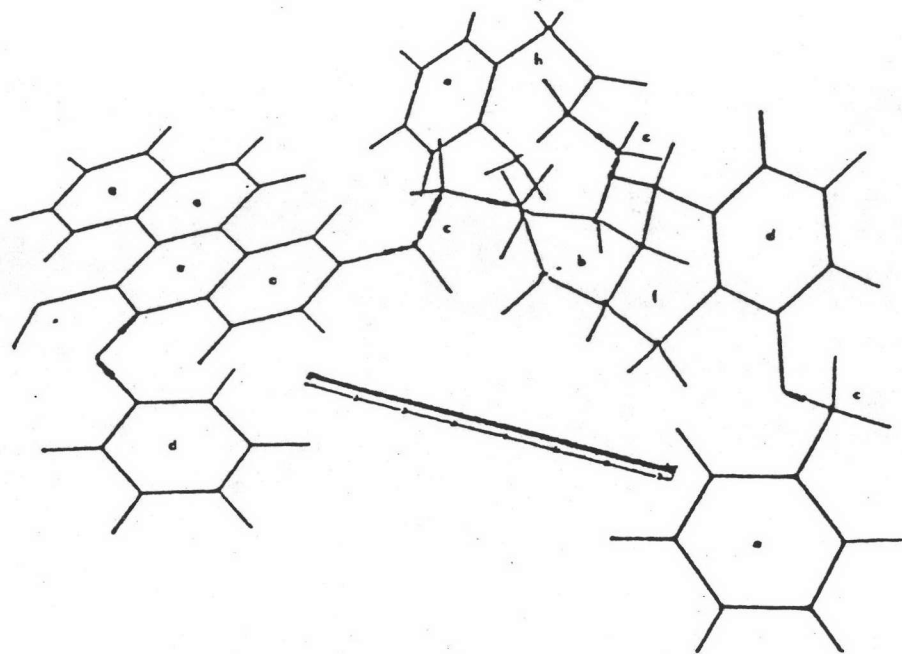
กำมะถันซัลเฟตจะพบในลักษณะของโลหะซัลเฟต เช่น แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) แมกนีเซียมซัลเฟต (MgSO_4) สารประกอบซัลเฟตของเหล็กและทองแดง หรืออาจพบในลักษณะแร่ เช่น ยิบซั่ม ปกติจะพบกำมะถันซัลเฟตน้อยกว่ากำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์ (5,6)

2.1.4.2 กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur)

กำมะถันไพไรต์พบในลักษณะของสารประกอบโลหะซัลไฟด์คือ แร่ไพไรต์ (pyrite) และแร่มาร์คาไซต์ (marcasite) มีสูตรทางเคมีเหมือนกันคือ FeS_2 แต่มีโครงสร้างผลึกต่างกันโดยแร่ไพไรต์มีผลึกแบบ cubic และ แร่มาร์คาไซต์มีผลึกแบบ rhombic โดยปกติมักจะเรียกโลหะซัลไฟด์ที่พบในถ่านหินว่าไพไรต์ กำมะถันไพไรต์อาจจะอยู่แยกเป็นอิสระหรือเกาะกันเป็นแผ่น สามารถขจัดได้ง่ายโดยวิธีทางกายภาพ หรืออาจจะแทรกอยู่ในเนื้อถ่านหิน มักมีขนาดเล็ก การขจัดเป็นไปได้น้อยต้องใช้วิธีทางเคมี (5,6)

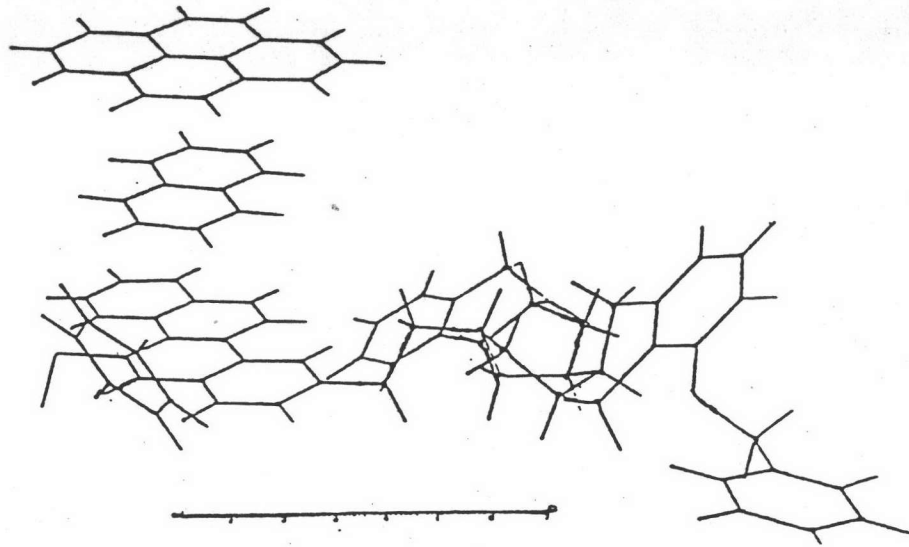


รูปที่ 2.1 สารประกอบอินทรีย์ที่มีในถ่านหิน (5)



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหิน : scale bar 7Å (5)

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



รูปที่ 2.3 Coal organic crystalline structure : scale bar 7A' (5)

ตารางที่ 2.4 แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน (5)

Mineral group	Mineral	Formula
Aluminosilicate (clay)	Illite	$(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6 \cdot \text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}$
	Kaolinite	$(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$
Sulfide	Pyrite	FeS_2
Carbonates	Dolomite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	Ankerite	$2\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$
	Calcite	CaCO_3
Silica	Quartz	SiO_2

2.1.4.3 กำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur)

กำมะถันอินทรีย์มีกระจายทั่วไปในถ่านหินอยู่ในลักษณะโครงสร้างทางเคมีหลายรูปแบบที่ซับซ้อน ส่วนมากเป็นสารประกอบพวก heterocyclic (=CH-S-CH=) thioether (R-S-R') mercaptan (R-S-H) และ thiophenol (C-S-H) กำมะถันอินทรีย์เหล่านี้โดยเฉพาะพวกสารประกอบ heterocyclic เป็นสารประกอบที่มีพันธะเสถียรมาก (5,6,7) ไม่สามารถขจัดได้โดยวิธีทางกายภาพ ต้องใช้วิธีทางเคมีเพื่อทำลายพันธะเคมีระหว่างกำมะถันกับคาร์บอน และเนื่องจากกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างซับซ้อนดังวิธีการวิเคราะห์ปริมาณจึงไม่สามารถทำได้โดยตรง

2.2 กระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน

เนื่องจากปริมาณเถ้า และ กำมะถันในถ่านหินเป็นส่วนสำคัญที่จะต้องคำนึงถึงในการนำถ่านหินมาใช้งาน ดังนั้นการลดปริมาณเถ้าเพื่อเพิ่มค่าความร้อน และการขจัดกำมะถันเพื่อลดปัญหามลภาวะและการกัดกร่อนอุปกรณ์เผาไหม้จึงน่าสนใจที่จะศึกษา ในที่นี้จะกล่าวถึงกระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินก่อนนำไปเผาไหม้ (precombustion cleaning, PCC)

2.2.1 กระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินโดยวิธีทางกายภาพ

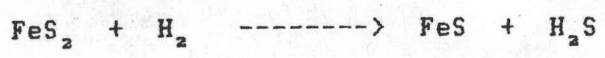
การปรับปรุงคุณภาพถ่านหินโดยวิธีทางกายภาพนี้เป็นการขจัดเถ้าและกำมะถันอาศัยความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะระหว่างส่วน maceral ของถ่านหิน กับส่วน mineral และไพไรต์ ตัวอย่างกระบวนการนี้ได้แก่ froth flotation, oil agglomeration และ magnetic cleaning วิธีนี้สามารถขจัดได้แต่กำมะถันไพไรต์และเถ้าออกจากถ่านหินแต่ไม่สามารถขจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ (5)

2.2.2 กระบวนการปรับปรุงคุณภาพโดยวิธีทางเคมี

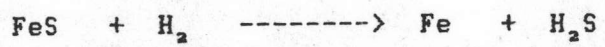
การปรับปรุงคุณภาพถ่านหินโดยวิธีทางเคมี อาจทำร่วมกับวิธีทางกายภาพได้ ถ่านหินทำปฏิกิริยากับสารเคมีภายใต้สภาวะที่เหมาะสม วิธีทางเคมีนี้สามารถขจัดได้ทั้งกำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์ ปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญคือ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ปฏิกิริยากับสารละลายเบส เป็นต้น ตัวอย่างของปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้แก่

2.2.2.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) (6,8)

กำมะถันไพไรต์ทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน ได้สารประกอบซัลไฟด์ของเหล็ก และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

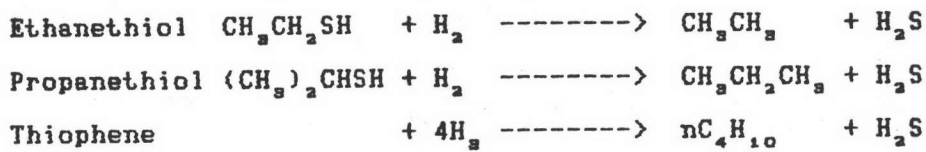


และที่อุณหภูมิสูงกว่า 230° ซ



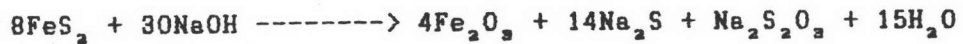
กำมะถันอินทรีย์ในถ่านหินพวก thiol, sulfides, thiophene,

disulfides ทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว และ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

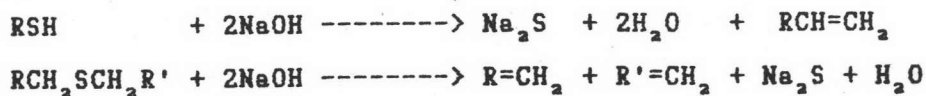


2.2.2.2 ปฏิกิริยากับสารละลายเบส (9)

กำมะถันไฟไรต์ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์จะได้สารประกอบออกไซด์ของเหล็ก



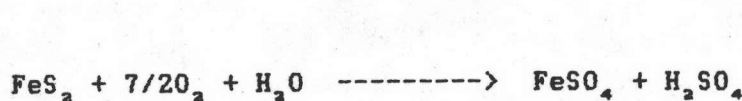
กำมะถันอินทรีย์ เช่น สารประกอบ mercaptan และสารประกอบซัลไฟด์ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการต่อไปนี้



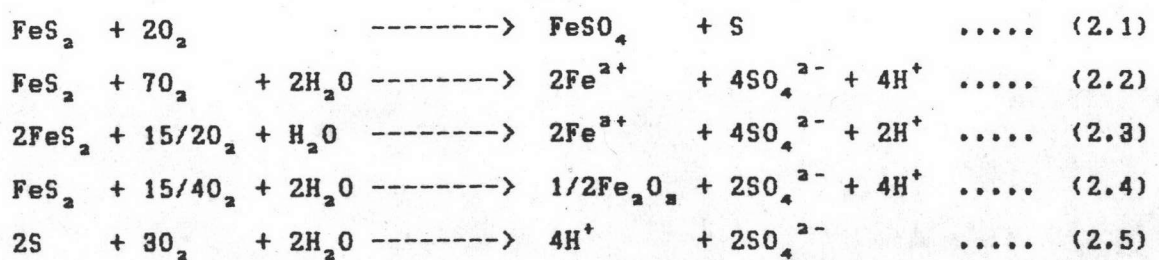
2.2.2.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) (6,8)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาน่าสนใจปฏิกิริยาหนึ่งโดยใช้สารออกซิไดซ์ต่าง ๆ เช่น ก๊าซออกซิเจน สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต สารละลายคอปเปอร์ไอออน สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น

- ปฏิกิริยาออกซิเดชันกำมะถันไฟไรต์ใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นสารออกซิไดซ์

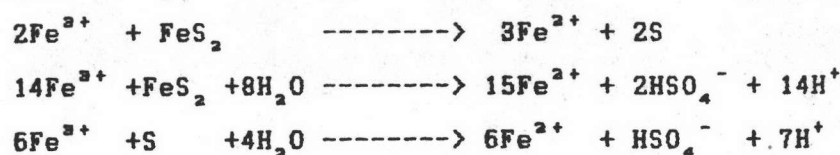


- ปฏิกิริยาออกซิเดชันกำมะถันไฟไรต์ โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) (10,11) เป็นสารออกซิไดซ์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะแตกตัวให้ก๊าซออกซิเจนอย่างสม่ำเสมอ อุณหภูมิต่ำ และสภาวะของปฏิกิริยาไม่รุนแรง เมื่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แตกตัวให้ก๊าซออกซิเจนแล้วจะเกิดปฏิกิริยา คือ



- ปฏิกิริยาออกซิเดชันกำมะถันไฟไรต์ โดยใช้สารละลาย

เฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl₃) (11)



2.3 เทคนิคฟลูอิดิเซชันของเหลว (liquid fluidization) (13,14)

ฟลูอิดิเซชัน (fluidization) เป็นลักษณะของการที่กลุ่มอนุภาคของแข็งลอยตัวอยู่ในของไหลที่ไหลผ่านอนุภาคเหล่านี้ อยู่ในลักษณะสวนทางกันกับการตกลงของอนุภาคโดยแรงโน้มถ่วงของโลก กลุ่มของอนุภาคเหล่านี้เรียกว่า ฟลูอิดิเซชันเบด

2.3.1 ประเภทของฟลูอิดิเซชัน สามารถแบ่งได้เป็นสองแบบด้วยกัน คือ

2.3.1.1 ฟลูอิดิเซชันสองสถานะ (two phase fluidization)

ลักษณะนี้ในหอทดลองจะประกอบด้วยสองสถานะ คือ อนุภาคของแข็ง กับ ของไหล (ก๊าซ หรือ ของเหลว)

2.3.1.2 ฟลูอิดิเซชันสามสถานะ (three phase fluidization)

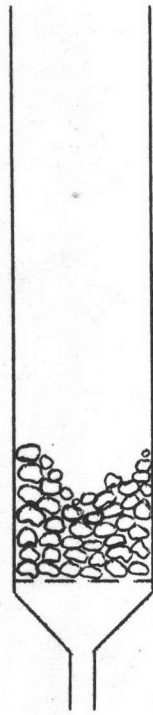
ลักษณะนี้ในหอทดลองจะประกอบด้วยสามสถานะ คือ อนุภาคของแข็ง ของเหลว และก๊าซ

2.3.2 ลักษณะของฟลูอิดิเซชันเบด

เมื่อบรรจุอนุภาคของแข็งในหอทดลองแล้ว เริ่มปล่อยของไหลผ่านทางด้านล่างของหอทดลองอย่างช้า ๆ ขณะที่ความเร็วของไหลยังน้อยอยู่อนุภาคของแข็งจะไม่ขยับตัว ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า เบดนิ่ง (fixed bed) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ก. เมื่อค่อย ๆ เพิ่มความเร็วของไหลมากขึ้นจนถึงระดับหนึ่งอนุภาคของแข็งจะเริ่มขยับตัวและจัดตัวอย่างเป็นระเบียบ และถ้าความเร็วของไหลเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยอนุภาคของแข็งจะหลุดออกจากกันลอยตัวอย่างอิสระลักษณะนี้จะเรียกว่า จุดเริ่มเกิดฟลูอิดิเซชัน (bed at minimum fluidization) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ข. หลังจากเพิ่มความเร็วจากจุดนี้ความเร็วของไหลที่เพิ่มจะไปทำให้เบดขยายตัว ถ้าลักษณะอนุภาคของแข็งยังจับกันเป็นกลุ่มก้อนอยู่ เบดลักษณะนี้เรียกว่า ฟลูอิดิเซชันเบดแบบหนาแน่น (dense phase fluidized bed) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ค. ถ้าเพิ่มความเร็วขึ้นจนอนุภาคของแข็งเกือบจะหลุดออกจากหอทดลองเรียกว่า ฟลูอิดิเซชันเบดแบบเจือจาง (diluted phase fluidized bed) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ง. หลังจากนั้นความเร็วของไหลที่เพิ่มขึ้นอีกจะทำให้อนุภาคของแข็งหลุดออกจากหอทดลอง ซึ่งสามารถใช้เป็นประโยชน์ในด้านการขนส่งของแข็ง

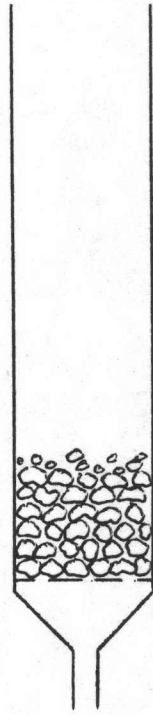
ฟลูอิดิเซชันเบดที่เป็นของเหลวการขยายตัวของเบดเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ และการลอยตัวของอนุภาคของแข็งจะเป็นไปอย่างช้า ๆ เรียกว่า เบดสม่ำเสมอ (particulated bed of homogeneously bed or smoothly fluidized bed or liquid fluidized bed) และระยะห่างระหว่างอนุภาคของแข็งมีค่าใกล้เคียงกัน ระยะห่างนี้จะเพิ่มขึ้นตามความเร็วของของไหล มีความหนาแน่นของอนุภาคของแข็งสม่ำเสมอ ลักษณะนี้เป็นประโยชน์มาก โดยเฉพาะเมื่อใช้ฟลูอิดิเซชันของเหลวในกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาเคมี ทั้งนี้เพราะจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างสม่ำเสมอ พื้นที่สัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งกับของเหลวมีมาก อัตราการถ่ายเทมวลสารดี อุณหภูมิในเบดสม่ำเสมอ เหมาะที่จะนำมาใช้กับกระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

fixed bed



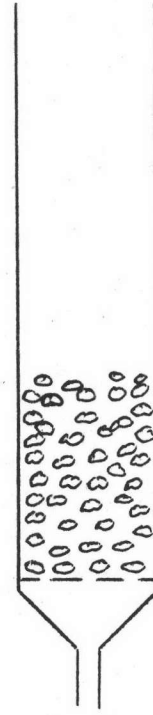
ก

bed at minimum fluidization



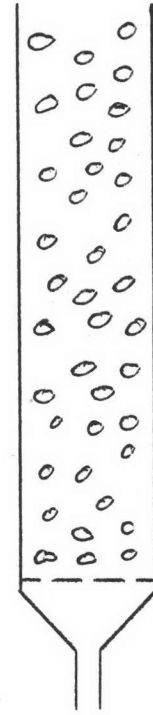
ข

dense-phase fluidized bed



ค

diluted-phase fluidized bed



ง

รูปที่ 2.4 ลักษณะการเกิดฟลูอิดเบด

2.3.3 ข้อได้เปรียบและข้อเสียเปรียบของฟลูอิดไอเซนของเหลว

2.3.3.1 ข้อได้เปรียบ

- เนื่องจากอนุภาคของแข็งจะเคลื่อนที่อยู่ตลอดเวลาทำให้เกิดการผสมกันได้อย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอ อุณหภูมิภายในเบดคงที่ตลอด ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี
- สามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่อง เพราะคุณสมบัติที่คล้ายของไหล
- อนุภาคของแข็งมีการหมุนวนอยู่ในเบดตลอดเวลา ทำให้สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนสูง เหมาะสำหรับการกระบวนกรที่มีปฏิกิริยาที่คายความร้อนหรือดูดความร้อนมาก ๆ
- พื้นที่สัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งกับของเหลวมีมาก ทำให้การถ่ายเทมวลสารและการถ่ายเทความร้อนดี เกิดปฏิกิริยาได้ดี

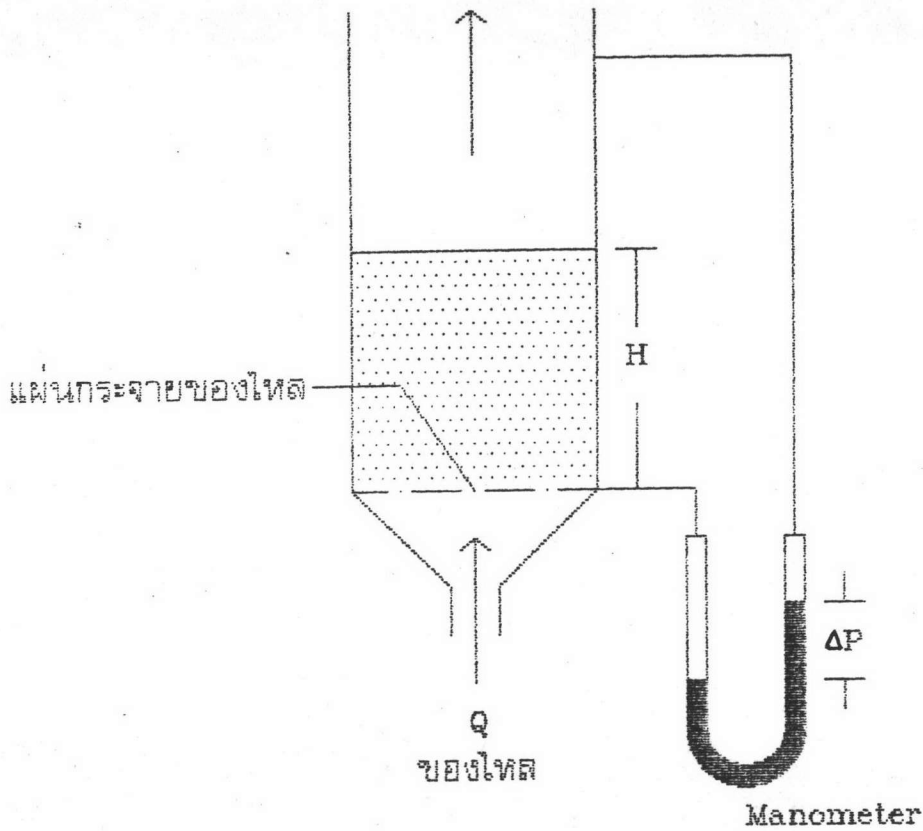
2.3.3.2 ข้อเสียเปรียบ

- เวลาของไหลสัมผัสกับอนุภาคของแข็งสั้นมาก
- การทำงานมีข้อจำกัดเมื่อใช้ความเร็วสูง ๆ เพราะจะทำให้อนุภาคของแข็งหลุดออกจากหอคอลอง
- เกิดการล้นสะเทือนของหอคอลอง และการกัดกร่อนเนื่องจากอนุภาคของแข็งกระทบกับผนังหอคอลองอยู่ตลอดเวลา

2.3.4 การหาค่าความเร็วต่ำสุดของการเกิดฟลูอิดไอเซน (minimum fluidizing velocity) (14)

เมื่อเพิ่มความเร็วของไหลผ่านเข้าไปในหอคอลองอย่างช้า ๆ จนอนุภาคเริ่มจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ และถ้าเพิ่มความเร็วขึ้นอีกเล็กน้อยอนุภาคของแข็งจะเริ่มหลุดออกจากกันเป็นอิสระ ความเร็วของไหลที่จุดนี้เรียกว่า ความเร็วต่ำสุดของการเกิดฟลูอิดไอเซน และถึงแม้ว่าจะเริ่มมีการจัดเรียงตัวอนุภาคแล้ว แต่ถ้าจะให้เกิดผลดีในการใช้งานต้องใช้ความเร็วไม่ต่ำกว่า 1.5 เท่าของความเร็วต่ำสุดของการเกิดฟลูอิดไอเซน ดังนั้นก่อนนำเทคนิคฟลูอิดไอเซนไปใช้งานจึงควรทราบวิธีการหาค่าความเร็วต่ำสุด ซึ่งหาได้จากการทดลอง

การทดลองหาค่าความเร็วต่ำสุดของการเกิดฟลูอิดไอเซน สามารถทำได้ง่าย โดยที่ความเร็วต่ำสุดจะขึ้นอยู่กับสมบัติของอนุภาคของแข็ง และ ของไหล ขนาดอนุภาค แผ่นกระจายของไหล การทดลองจะทำโดยเริ่มให้ของไหลผ่านเข้าไปในหอคอลองโดยให้อัตราการไหลต่ำ ๆ และทำการจดค่า อัตราการไหลของของไหล, ความแตกต่างของความดัน (วัดความดันต่างระหว่างแผ่นกระจายของไหลกับตำแหน่งเหนือเบดที่ทำกรทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 2.5) จากนั้นค่อย ๆ เพิ่มอัตราการไหลและจดค่าต่าง ๆ ไปเรื่อย ๆ เมื่อเพิ่มอัตราการไหลจนเลยจุดที่กลุ่มอนุภาคนั้นตัวไปจนกระทั่งถึงค่าที่มากพอสมควร สังเกตดูการหมุนเวียนของอนุภาคจะรุนแรงเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ หลังจากนั้นลดอัตราการไหลของของไหลลง และจดค่าต่าง ๆ ไปด้วย เช่นเดียวกับในกรณีเพิ่มอัตราการไหล จนกระทั่งหยุด



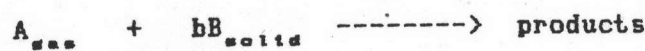
รูปที่ 2.5 การหาค่าความเร็วต่ำสุดของการเกิดฟลูอิดเซชัน

2.4 ทฤษฎีกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันในถ่านหินในสารละลายนั้นเป็นปฏิกิริยาคอนข้างยุ่งยากซับซ้อนและเป็นปฏิกิริยาสหพันธ์ (heterogeneous reaction) ดังนั้นการศึกษาถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงต้องพิจารณาทั้งระบบการถ่ายเทมวลสาร และจลนศาสตร์เคมี (mass transfer and chemical kinetics)

2.4.1 การหาอันดับและค่าคงที่ของปฏิกิริยาออกซิเดชันกำมะถันในไรต์

การศึกษาแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา สมมติฐานที่ใช้ คือ การเกิดปฏิกิริยาค่าเป็นไปอย่างต่อเนื่อง (continuous reaction model) (11, 15) ดังสมการ



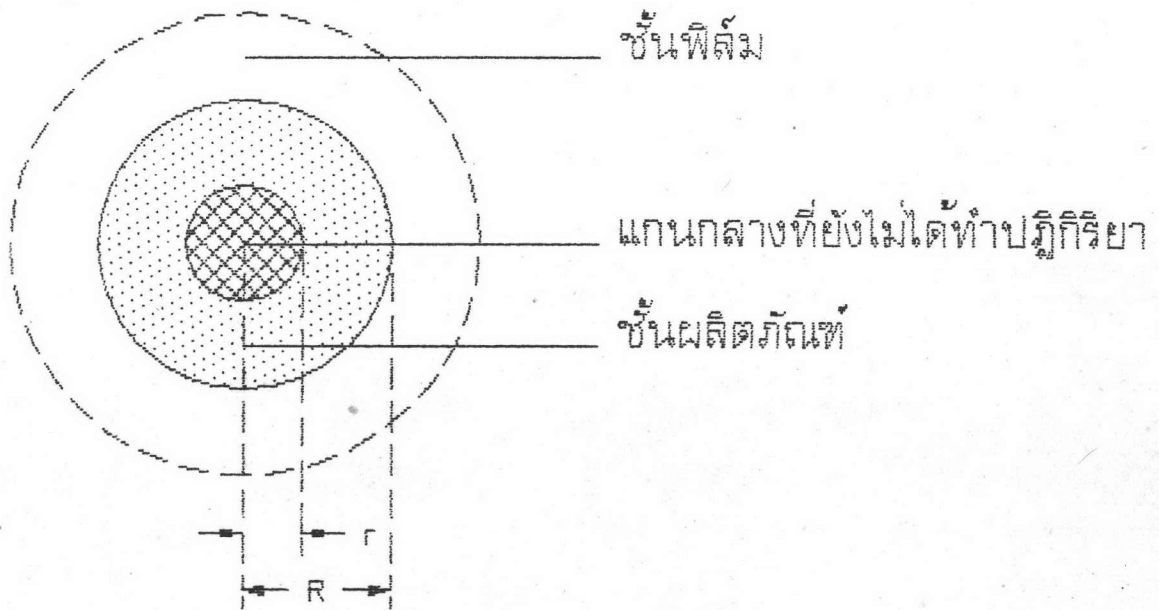
สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาแสดงได้ดังต่อไปนี้

$$-r_s = -\frac{dC_s}{dt} = k_n C_s^n = k_{n(c.o.)} e^{-(E/RT)} C_s^n \dots (2.6)$$

2.4.2 การศึกษาแบบจำลองกลไกควบคุมปฏิกิริยาออกซิเดชันกำมะถันไพไรต์

สมมติฐานที่ใช้คือ unreacted shrinking core model (15) ซึ่งสมมติอนุภาคถ่านหินเป็นทรงกลม และก๊าซออกซิเจนจากสารออกซิไดซ์จะเข้าทำปฏิกิริยากับแกนในที่มีอนุภาคคงที่ และเป็นปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับ (irreversible) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งขั้นตอนของปฏิกิริยาออกซิเดชันกำมะถันไพไรต์ในสารละลายมีดังต่อไปนี้

- ก๊าซออกซิเจนแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม (liquid thin film) ไปยังผิวของถ่านหิน
- ก๊าซออกซิเจนซึมผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ (product layer) ไปยังแกนในที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา
- เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างก๊าซออกซิเจนกับกำมะถันไพไรต์



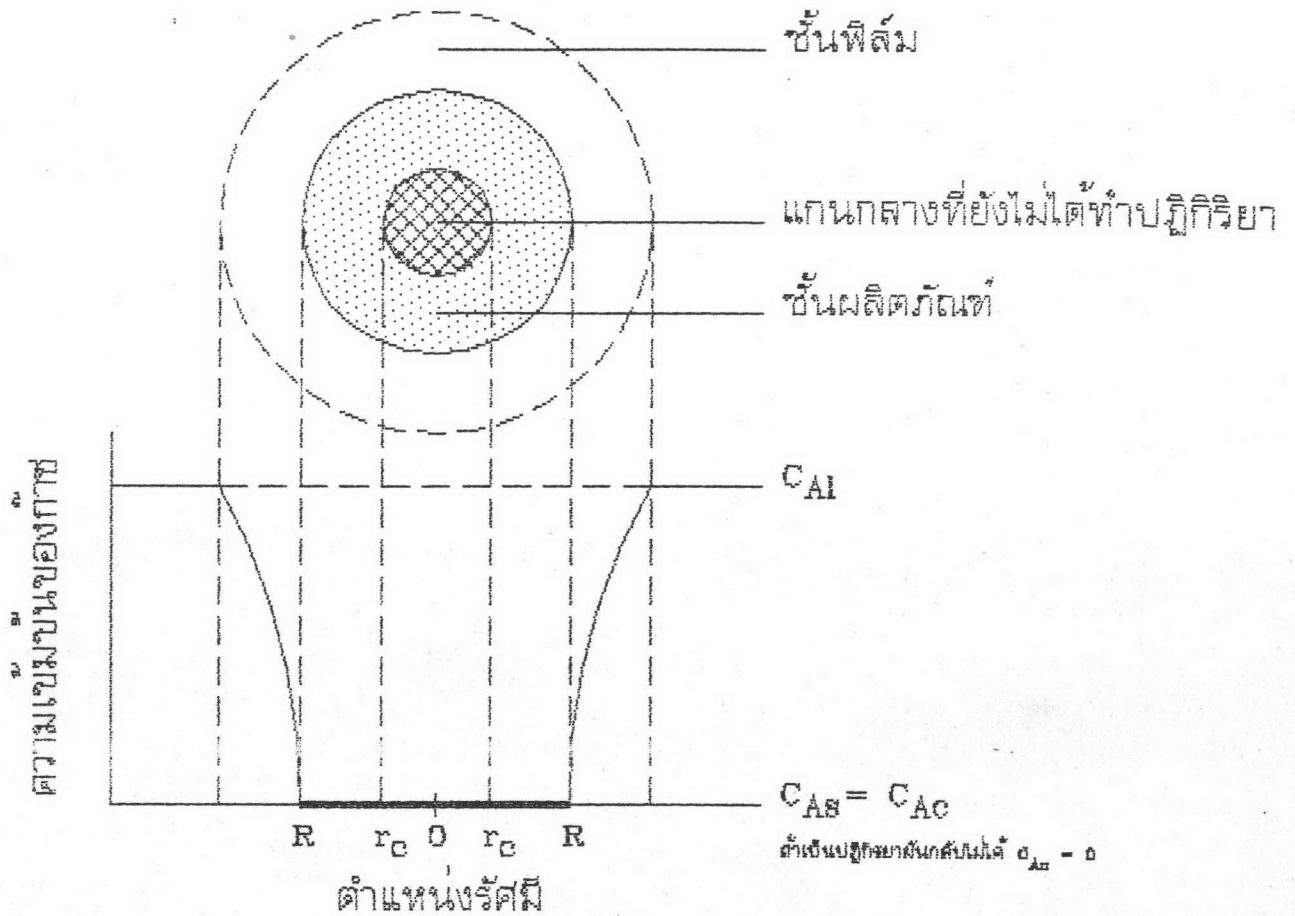
รูปที่ 2.6 แสดงแบบจำลองการถ่ายเทมวลสารแบบ unreacted shrinking core model

สมมติฐานของปฏิกิริยาออกซิเดชันกำมะถันไพไรต์ คือ

- ปริมาณถ่านหินต่อสารละลายคงที่ทุกจุดในเครื่องปฏิกรณ์
- สมบัติของอนุภาคถ่านหินเหมือนกันทุกอนุภาค
- อนุภาคถ่านหินเป็นทรงกลมขนาดเท่ากันทุกอนุภาค
- สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสารผ่านชั้นฟิล์มสู่ผิวถ่านหินมีค่าคงที่ทุกจุด
- ขั้นตอนที่ช้าที่สุดเป็นขั้นตอนควบคุมในปฏิกิริยาทั้งหมด
- อุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากันทุกจุด

กลไกควบคุมปฏิกิริยาจะเป็นขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งในสามขั้นตอนดังกล่าว แบบจำลองของแต่ละขั้นตอนจะแสดงดังต่อไปนี้ คือ

2.4.2.1 การควบคุมด้วยการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม (diffusion through liquid film control)



รูปที่ 2.7 แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นของ A เมื่อการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

ถ้าพิจารณาความต้านทานของชั้นฟิล์มเป็นตัวควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา นั่นคือเป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยา กำหนดให้ค่าผลต่างของความเข้มข้น $C_{Ai} - C_{As}$ คงที่ตลอดเวลา ดังรูปที่ 2.7 จากสมการปฏิกิริยาสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ว่า

$$dN_s = b dN_A \quad \dots (2.7)$$

เมื่อพิจารณาพื้นผิวภายนอกอนุภาคที่ไม่เปลี่ยนแปลงจะได้ว่า

$$-\frac{1}{S_{\text{ax}}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} \quad \dots (2.8)$$

$$= bk_1(C_{A1} - C_{A\infty}) \quad \dots (2.9)$$

เมื่อ $C_{A\infty} = 0$

$$-\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = bk_1 C_{A1} = \text{ค่าคงที่} \quad \dots (2.10)$$

สำหรับปริมาตรหรือรัศมีของแกนกลางที่ไม่ทำปฏิกิริยา

$$\begin{aligned} -dN_B &= -bdN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d(4/3\pi r_c^3) \\ &= -4\pi \rho_B r_c^2 dr_c \quad \dots (2.11) \end{aligned}$$

แทนสมการที่ (2.11) ใน (2.9) จะได้อัตราเร็วปฏิกิริยาในเทอมของรัศมีแกนกลางที่เล็กลง

$$-\frac{1}{S_{\text{ax}}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_1 C_{A1} \quad \dots (2.12)$$

จัดรูปสมการที่ (2.12) และอินทิเกรตได้สมการสำหรับแกนกลางที่มีขนาดเล็กลงตามเวลานั้นคือ

$$-\rho_B \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_1 C_{A1} \int_0^t dt \quad \dots (2.13)$$

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_1 C_{A1}} [1 - (r_c/R)^3] \quad \dots (2.14)$$

ถ้า $r_c = 0$

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_1 C_{A1}} \quad \dots (2.15)$$

หรือ แสดงสมการในรูปรัศมีของแกนกลางกับอัตราส่วนระหว่างเวลาใด ๆ กับเวลาที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ได้ว่า

$$t/t = 1 - (r_c/R)^3 \quad \dots (2.16)$$

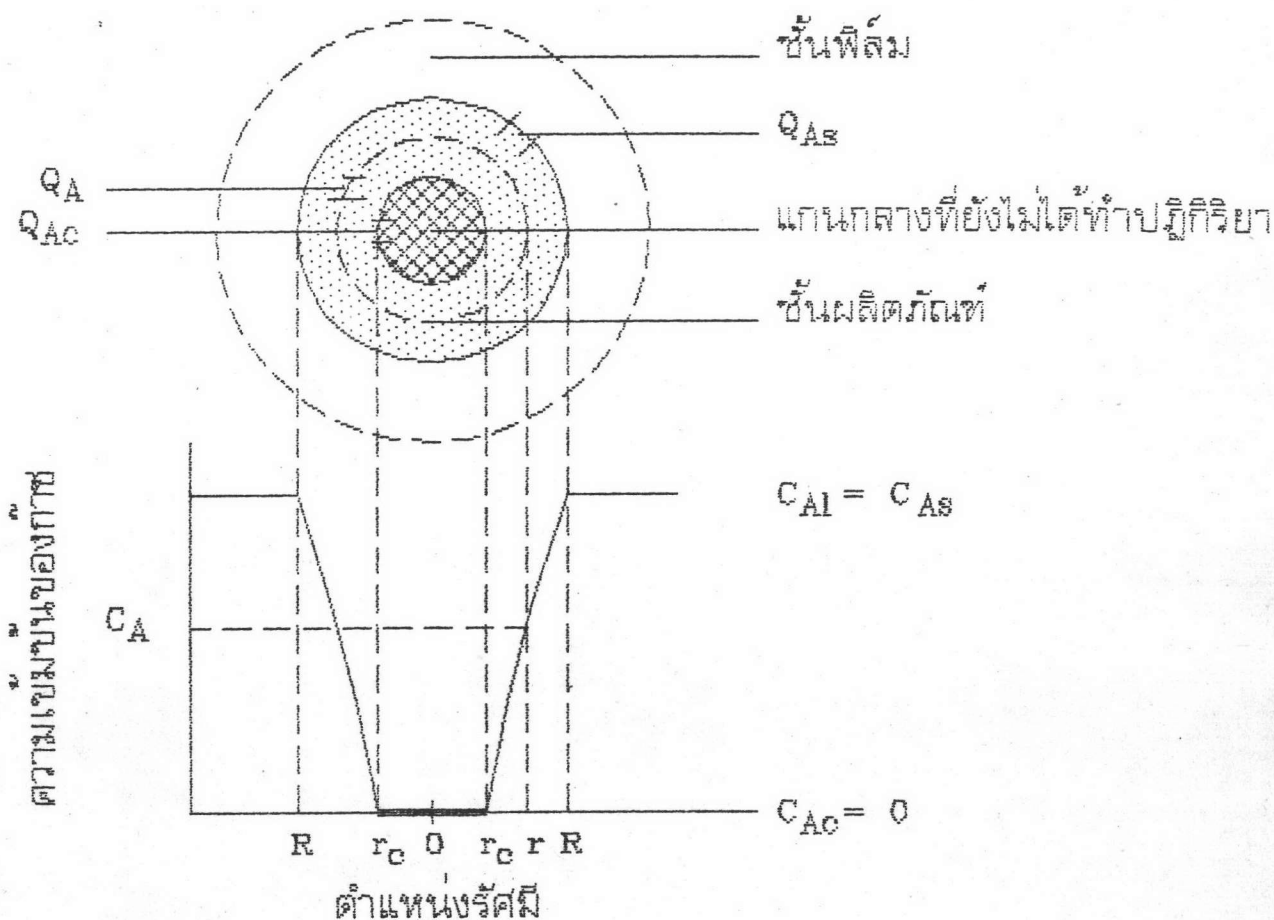
หรือ ในเทอมของสัดส่วนการเปลี่ยนแปลง (Conversion)

$$\begin{aligned} 1 - X_B &= \frac{\text{ปริมาตรแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา}}{\text{ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค}} \\ &= (r_c/R)^3 \quad \dots (2.17) \end{aligned}$$

จากสมการที่ (2.16) และ (2.17)

$$t/t = X_B \quad \dots (2.18)$$

2.4.2.2 การควบคุมด้วยการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ (diffusion through product layer)



รูปที่ 2.8 แสดงผลโปรไฟล์ความเข้มข้นของ A เมื่อการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

เนื่องจากอัตราการลดขนาด หรือรัศมีแกนกลางช้ากว่าอัตราเร็วของการแพร่กระจายของก๊าซเข้าสู่แกนกลางประมาณ 1000 เท่า ประมาณอย่างคร่าว ๆ เท่ากับอัตราส่วนของความหนาแน่นระหว่างของแข็งกับก๊าซ ด้วยเหตุนี้ขนาดของแกนกลางที่เวลาใด ๆ คิดได้ว่ามีค่าคงที่ดังรูปที่ 2.8 จากสมมติฐานนี้ช่วยให้การแก้สมการง่ายขึ้น ดังนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาที่เวลาใดเวลาหนึ่ง คือ อัตราซึมผ่านของ A เข้าสู่บริเวณที่เกิดปฏิกิริยา

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{A_s} = 4\pi r_c^2 Q_{A_c} = \text{ค่าคงที่} \quad \dots (2.19)$$

ถ้าอัตราการถ่ายเทมวลต่อหน่วยพื้นที่ (flux) ของ A ในชั้นผลิตภัณฑ์ แสดงโดยสมการ Fick's law สำหรับการแพร่กระจายของจำนวนโมลที่เท่ากันและสวนทางกัน (equimolar counterdiffusion) คือ

$$Q_A = De \frac{dC_A}{dr} \quad \dots (2.20)$$

แทนค่าสมการที่ (2.20) ใน (2.19) จะได้สมการในเทอมของรัศมี r

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 De \frac{dC_A}{dr} = \text{ค่าคงที่} \quad \dots (2.21)$$

จัดรูปและอินทิเกรตสมการที่ (2.21)

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi De \int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} dC_A \quad \dots (2.22)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi De C_{A_1} \quad \dots (2.23)$$

ในส่วนที่สองของการวิเคราะห์ สำหรับการแพร่กระจายของก๊าซผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ ขนาดของแกนกลางจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ดังนั้นชั้นผลิตภัณฑ์จะหนาขึ้นมีผลต่อการแพร่ของ A ทำให้ช้าลง ดังนั้นเมื่อเปลี่ยนค่า N_A ในเทอมของ r_c จะได้ว่า

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = bDeC_{A_1} \int_0^t dt \quad \dots (2.24)$$

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{A_1}} [1 - 3(r_c/R)^2 + 2(r_c/R)^3] \quad \dots (2.25)$$

เมื่อ $r_c = 0$

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{A_1}} \quad \dots (2.26)$$

นำสมการที่ (2.25) ทหารด้วย (2.26)

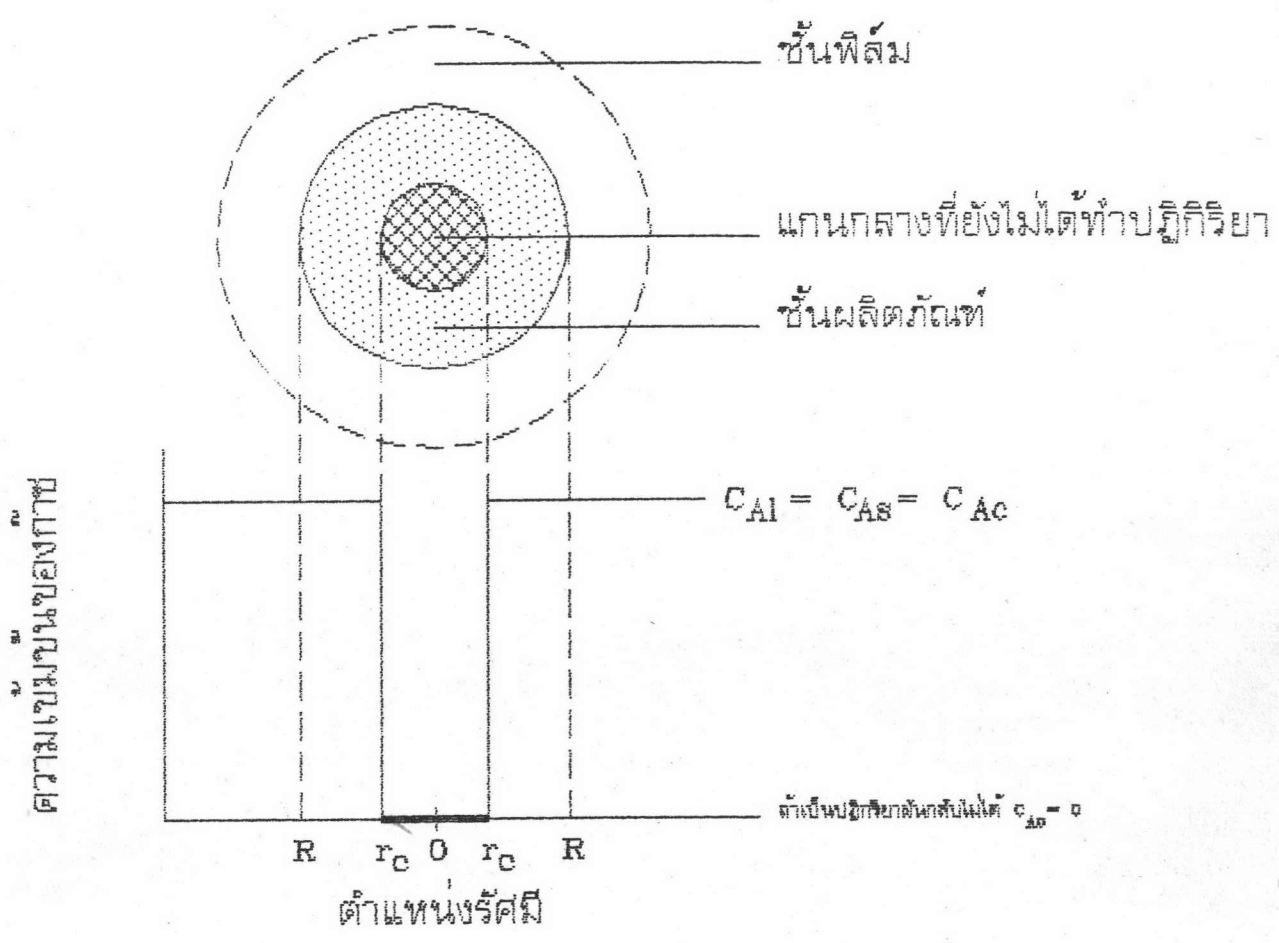
$$t/\tau = 1 - 3(r_c/R)^2 + 2(r_c/R)^3 \quad \dots (2.27)$$

หรือ ในเทอมความลึ้มพันธ์ระหว่างเวลากับสัดส่วนการเปลี่ยน

$$t/\tau = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad \dots (2.28)$$

2.4.2.3 การควบคุมด้วยปฏิกิริยาเคมี (chemical reaction control)
เมื่อพิจารณาความแตกต่างของความเข้มข้นภายในอนุภาคระหว่าง

การเกิดปฏิกิริยาเป็นตัวควบคุม



รูปที่ 2.9 แสดงผลโปรไฟล์ความเข้มข้น A เมื่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

ถ้ามวลที่เข้าทำปฏิกิริยาเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับพื้นที่ของอนุภาค
ตั้งนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาตามรูปที่ 2.9 คือ

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_{A1} \dots (2.29)$$

แทนค่า N_B ในเทอมรัศมีจะได้

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk_{A1} \dots (2.30)$$

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk_{A1} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B}{bk_{A1}} (R - r_c) \dots (2.31)$$

เมื่อ $r_c = 0$

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_{A1}} \dots (2.23)$$

หรือ ในเทอมเวลากับสัดส่วนการเปลี่ยนแปลง

$$t/\tau = 1 - r_c/R = 1 - (1 - X_B)^{1/2} \dots (2.32)$$

เมื่อพิจารณาชั้นตอนกลไกเข้าทำปฏิกิริยาของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับถ่านหินจะเห็นว่าความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนรอบอนุภาคถ่านหินคงที่สม่ำเสมอ อนุภาคถ่านหินเคลื่อนที่อยู่ในสารละลายตลอดเวลา ดังนั้นความต้านทานในชั้นนี้เล็กน้อยมากไม่มีผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา ชั้นตอนที่น่าจะมีความสำคัญคือ ชั้นตอนการแพร่ของก๊าซออกซิเจนผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ และหรือชั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของแกนกลางลดลง ส่วนความต้านทานของชั้นผลิตภัณฑ์ในระยะเริ่มต้นแล้วจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามความหนาของชั้นผลิตภัณฑ์

ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบอนุกรมและความเข้มข้นเป็นสมการเชิงเส้นดังนั้น

$$t_{total} = t_{film\ alone} + t_{product\ alone} + t_{rxn\ alone} \dots (2.33)$$

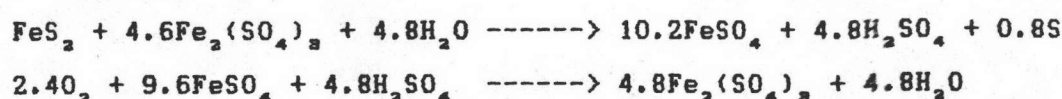
$$\tau_{total} = \tau_{film\ alone} + \tau_{product\ alone} + \tau_{rxn\ alone} \dots (2.34)$$

2.5 ผลงานวิจัยในต่างประเทศ

- D. J. Boron และ S. R. Taylor (16) ศึกษาการขจัดกำมะถันโดยทำปฏิกิริยาออกซิไดเซชันด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และสารละลายผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับ กรดฟอสฟอริก กรดซัลฟูริก และ กรดอะซิติก ใช้ถ่านหินขนาด 48x100 เมช ปริมาณถ่านหิน 20 กรัม ต่อ สารละลาย 120 มล. อุณหภูมิในช่วง 23-100°ซ เวลา 1-2 ชม. พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะมีผลลดกำมะถันไฟรต์เพิ่มขึ้น แต่จะมีผลกับกำมะถันอินทรีย์น้อยมาก และเมื่อทำปฏิกิริยา Desulphonation กับกรดฟอสฟอริกสามารถลดกำมะถันอินทรีย์ได้ประมาณ 16-23 % และเมื่อใช้สารละลายผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (13.3 %) กับกรดซัลฟูริก (4.4 %) อุณหภูมิ 23°ซ กำมะถันไฟรต์ได้ 90 % และกำมะถันอินทรีย์ได้ 14 % ถ้านำไปทำปฏิกิริยา Desulphonation กับ กรดฟอสฟอริกจะสามารถลดกำมะถันอินทรีย์ได้เพิ่มขึ้นเป็น 32 %

- N. P. Vasilakos และ C. S. Clinton (17) ศึกษาการขจัดกำมะถันด้วยสารละลายผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับกรดซัลฟูริก ใช้ถ่านหินขนาด 200x325 เมช ปริมาณถ่านหิน 20 กรัม ต่อ สารละลาย 300 มล. อุณหภูมิ 25°ซ ระยะเวลา 1-4 ชม. พบว่าเมื่อใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 15 % โดยน้ำหนักใน 0.05 โมลาร์กรดซัลฟูริก สามารถลดกำมะถันไฟรต์ได้ 30-73 % และลดได้ 35-45 %

- R.A. Meyers (18) ศึกษากระบวนการขจัดกำมะถัน Meyers process โดย ใช้ถ่านหินขนาด 10-100 เมชและใช้สารละลายเฟอริกซัลเฟต อุณหภูมิ 90-130°ซ สามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ถึง 80 % และลดปริมาณกำมะถันไฟรต์ได้ถึง 90-95 % ส่วนสารละลายเฟอริกซัลเฟตจะ regenerate ใหม่ ด้วย อากาศ หรือ ออกซิเจน ดังสมการ



- Ludmila Lompa-Krzymien (19) ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารละลาย cupric ions เป็นตัวออกซิไดซ์ สารละลายที่ใช้คือ คิวพริกคลอไรด์ (cupric chloride) และ คอปเปอร์ซัลเฟต (copper sulfate) ความเข้มข้น 5-10 % โดยน้ำหนัก ถ่านหินที่ใช้เป็นถ่านหิน Prince จาก Nova Scotia ที่มีกำมะถันสูงประมาณ 5 % โดยน้ำหนัก ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน ปริมาณถ่านหิน 2 กรัมต่อสารละลาย 10 มล. อุณหภูมิ 150-200°ซ ระยะเวลา 1-2 ชม. พบว่าสามารถขจัดกำมะถันได้หมด ดังแสดงในตารางที่ 2.5 และ 2.6

- D. Slagel , Y.T. Shah และ J.B. Joshi (11) ศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันด้วยก๊าซออกซิเจน เป็นรูปแบบการแขวนลอยเม็ดถ่านหินในสารละลาย (slurry) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน (stirred autoclave) ขนาด 2 ลิตร โดยใช้ถ่านหินขนาดต่ำกว่า 100 เมช อุณหภูมิอยู่ในช่วง 150-200°ซ ใช้ความดันออกซิเจน 0.69-3.44

ตารางที่ 2.5 แสดงผลการขจัดกำมะถันด้วยสารละลาย CuCl_2 (19)

Concentration of CuCl_2 (wt %)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Duration at Treatment Temperature (hrs)	Post reaction treatment of solids separated from the reaction mixture	Sulfur Content (wt %)	Sulfur removed
10	200	24	washed with H_2O to pH7	0.07*	100%
10	200	24	washed with H_2O to pH7 and extracted with toluene for 4 hrs**	0.07*	100%
1	200	48	washed with H_2O to pH7	3.44	29.8%
2	200	48	washed with H_2O to pH7	0.07*	100%
10	200	1	washed with H_2O to pH7	0.07*	100%
5	200	1	washed with H_2O to pH7	0.07*	100%
10	150	2	washed with H_2O to pH7	3.13	36.1%
10	150	48	washed with H_2O to pH7	0.07*	100%
5	150	48	washed with H_2O to pH7	0.07*	100%

* 0.07 is the detection limit of the analytical method.

** Chemical composition of this desulfurized sample was: C, 68.81 ; H, 4.39 ; N, 1.19 ; Cl, 0.07* ; ash, 8.87 (all in wt %).

ตารางที่ 2.6 แสดงผลการขจัดกำมะถันด้วยสารละลาย CuSO_4 (19)

Concentration of CuSO_4 (wt %)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Duration at Treatment Temperature (hrs)	Post reaction treatment of Solids	Sulfur content (wt %)	Sulfur removed
2	150	3	washed with H_2O to pH7	2.85	41.7%
5	150	2	washed with H_2O to pH7	3.43	30.0%
5	200	1	washed with H_2O to pH7	3.78	22.8%
5	200	2	washed with H_2O to pH7	0.07	100%
10	150	1	washed with H_2O to pH7	4.90	0%
10	150	2	washed with H_2O to pH7	3.89	20.6%
10	200	1	washed with H_2O to pH7	0.07	100%
10	200	4	washed with H_2O to pH7	0.07	100%
10	200	4	washed with H_2O to pH7 *	0.07	100%
10	200	24	washed with H_2O to pH7	0.07	100%

* After H_2O wash, extracted with toluene for 2 hours.

MPa ความเข้มข้นของถ่านหิน 0.025-0.22 กก./ลิตร ระยะเวลา 40 นาที อัตราการกว
16 รอบ/วินาที จากข้อมูลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาของกำมะถันไพไรต์ให้ผลสอดคล้องกับอัตรา
เร็วปฏิกิริยาอันดับสอง และค่าคงที่ปฏิกิริยา คือ

$$k_{2p} = 1.14 \times 10^4 \exp(-46.5 \times 10^3 / RT) \quad \dots (2.35)$$

ค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) เท่ากับ 46.5×10^3 จูล/กิโลโมล
ที่ความดันย่อยออกซิเจน 1.6 MPa และความดันรวม 6.89 MPa

การศึกษาขั้นตอนที่เป็นตัวควบคุมปฏิกิริยาโดยอาศัย shrinking core model
จากข้อมูลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันไพไรต์สอดคล้องกับรูปแบบการควบคุมด้วยการ
แพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ ซึ่งการแพร่มีค่าพลังงานกระตุ้นของค่าประสิทธิผล (De) เท่ากับ 33×10^3
จูล/กิโลโมล

สำหรับปฏิกิริยาของกำมะถันอินทรีย์เป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ โดยมีค่าคงที่อัตราเร็ว
ปฏิกิริยาเท่ากับ

$$k_0 = 2.1 \times 10^4 \exp(-78.9 \times 10^3 / RT) \text{ (kg of S/kg of coal-S)} \quad \dots (2.36)$$

มีค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเท่ากับ 78.9×10^3 จูล/กิโลโมล

- T. Oshinowo and O. OFI (12) ศึกษาการขจัดกำมะถันไพไรต์โดยใช้สาร
ละลายเฟอริกคลอไรด์ ($FeCl_3$) ความเข้มข้น 0.2, 0.6 และ 1.0 โมลาร์ ปริมาณถ่านหิน
150, 175 และ 200 กรัมต่อลิตร ขนาดถ่านหิน -0.841 ถึง +0.595, -0.595 ถึง +0.420,
-0.420 ถึง +0.210 และ -0.210 มม. อุณหภูมิ 60, 75, 90 และ $102^\circ C$ ระยะเวลา
0-12 ชม. ในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน ที่อัตราความเร็วรอบ 700 รอบต่อนาที พบว่าการขจัด
กำมะถันไพไรต์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิ (60- $102^\circ C$) และความเข้มข้น $FeCl_3$ (0.2-1.0 M) เพิ่มขึ้น
แต่จะลดลงเมื่อขนาดถ่านหิน (-0.210 ถึง +0.841 มม.) เพิ่มขึ้น ขนาดถ่านหินที่เหมาะสม คือ
0.105 มม. และที่อุณหภูมิ $102^\circ C$ ความเข้มข้น 1.0 M ระยะเวลา 12 ชม. สามารถขจัด
กำมะถันไพไรต์ได้ 93 %

การศึกษาขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยาโดยอาศัยแบบจำลอง unreacted shrinking
core พบว่า ขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยาสอดคล้องกับขั้นตอนควบคุมด้วยปฏิกิริยาเคมี

การศึกษาอัตราเร็วปฏิกิริยา พบว่าสอดคล้องกับ two parameter pseudo-
homogenous คือ

$$r = k(C_b/C_{b0})^{2/3} C_A^{1/2} \quad \dots (2.37)$$

เมื่อ C_b เป็นความเข้มข้นของเฟอริกคลอไรด์

C_A เป็นความเข้มข้นของกำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน

และพบว่า ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเท่ากับ

$$k = 117.48 \exp(-20.233/RT) \quad \dots (2.38)$$

$(\text{gmol/litre})^{-1/2} (\text{hr})^{-1}$

สำหรับอุณหภูมิ $55 < T < 105$ ($^\circ C$)

2.6 ผลงานวิจัยในประเทศ

- วิทยา ปั้นสุวรรณ (20) ได้ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟต โดยใช้ถ่านหินแม่เมาะขนาด 100-250 ไมครอน ที่อุณหภูมิ 100°ซ ความเข้มข้นสารละลายเฟอริกซัลเฟต 1 โมลาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนแบบไม่ต่อเนื่องมีอัตราการกวน 1000-1400 รอบ/นาที ระยะเวลา 4 ชม. ปริมาณถ่านหิน 50 กรัม/สารละลาย 500 มล. พบว่าสามารถขจัดกำมะถันได้ 30 % ของกำมะถันรวม และสามารถขจัดกำมะถันไพไรต์ได้ 60 % และขจัดได้ไม่ต่ำกว่า 17 % สารละลาย regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจนตลอดเวลา

- สมชัย อัครทิวา, ประเสริฐ กลกิจสกุลผล (21) ศึกษาถ่านหินเหมืองกระบี่ขนาด 100-200 ไมครอน ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 นอร์มอล อุณหภูมิ 80°ซ ความดัน 1 atm เวลา 1 ชม. สามารถลดกำมะถันรวมได้ 48 % ลดปริมาณกำมะถัน 10.3 % เพิ่มค่าความร้อนได้ 13.5 %

- กัญทิมา ศิริจีระชัย (22) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากแหล่งแม่ตึบ ขนาด 150-250 ไมครอน โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ ปริมาณถ่านหิน 100 กรัมต่อสารละลาย 500 มล. อุณหภูมิ 100-200°ซ เวลา 1 ชม. สามารถลดกำมะถันรวมได้ 32.75 % ลดกำมะถันไพไรต์ได้ 60.56 % ลดกำมะถันซัลเฟตได้ 85.33 % เมื่อใช้ก๊าซออกซิเจนช่วยออกซิไดซ์ด้วยความดัน 1.44-3.55 กก./ตร.ซม. สามารถลดกำมะถันรวมได้ 38.43 % ลดกำมะถันไพไรต์ได้ 66.20 % ลดกำมะถันซัลเฟตได้ 85.33 %

- เอกชัย อานนท์กิจพานิช (23) ได้ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 10-15 % โดยน้ำหนักใน 0.05 โมลาร์ กรดซัลฟูริก โดยใช้ถ่านหินจากแม่เมาะขนาดต่ำกว่า 500 ไมครอน อุณหภูมิ 25-30°ซ ในเครื่องปฏิกรณ์ถังกวนแบบไม่ต่อเนื่องมีอัตราการกวน 1000-1200 รอบ/นาที ปริมาณถ่านหิน 30 กรัมต่อสารละลาย 300 มล. ระยะเวลา 60-90 นาที สามารถลดกำมะถันรวมได้ 48.82 % ลดกำมะถันซัลเฟตได้ 84.28 % ลดกำมะถันไพไรต์ได้ 97.30 % ลดกำมะถันอินทรีย์ได้ 9.50 % ลดกำมะถันได้ 68.81 % และเพิ่มค่าความร้อนได้ 11.69 % ในการขจัดกำมะถันในถ่านหินพบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็นอันดับสองของกำมะถันไพไรต์ ขั้นตอนการควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาไพไรต์เป็นแบบควบคุมโดยการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ โดยมีค่าคงที่ปฏิกิริยาของไพไรต์ (k_2) และค่าการแพร่ประสิทธิผล (De) คือ

$$\text{สำหรับถ่านหินเหมืองแม่เมาะ} \quad k_2 = 12.02 \times 10^5 \exp(-52.61 \times 10^5 / RT) \dots (2.39)$$

$$De = 1.78 \times 10^{-5} \exp(-33.21 \times 10^5 / RT) \dots (2.40)$$

$$\text{สำหรับถ่านหินเหมืองป่าคา} \quad k_2 = 3.88 \times 10^5 \exp(-49.71 \times 10^5 / RT) \dots (2.41)$$

$$De = 1.15 \times 10^{-5} \exp(-33.09 \times 10^5 / RT) \dots (2.42)$$

การขจัดเถ้าและกำมะถันโดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากผลงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในช่วง 10-15 % โดยน้ำหนักใน 0.05 โมลาร์กรดซัลฟูริก อุณหภูมิในช่วง 25-30°ซ ระยะเวลาดำเนินการ 60-90 นาทีจะให้ผลการขจัดเถ้าและกำมะถันดี (16, 17, 23) ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกให้ผลใกล้เคียงกับในช่วง 10-15% โดยน้ำหนักและถ้าเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาดำเนินการก็จะให้ผลใกล้เคียงกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ โดยใช้ข้อมูลจากผลงานวิจัยที่ผ่านมาเป็นเกณฑ์ ซึ่งมีตัวกำหนดและตัวแปรดังต่อไปนี้

ตัวกำหนด

- ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริก 0.05 โมลาร์
- ปริมาณสารละลาย 10 ลิตร
- ปริมาณถ่านหิน 150 กรัม

ตัวแปร

- ความเข้มข้นสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในช่วง 5-10 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตร
- อัตราการไหลในช่วง 1.06-1.49 ลิตรต่อนาที (3.5-5 เท่าของ Umf)
- ขนาดถ่านหินในช่วง 0.5-1.0 และ 1.0-2.0 มม.
- อุณหภูมิในช่วง 10-30°ซ
- ระยะเวลาดำเนินการในช่วง 60-90 นาที