



## บทที่ 5

### วิจารณ์ สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยมีจุดประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อจลนศาสตร์ของการแกสไฟฟายถ่านชาร์ที่ถูกล้างสารอนินทรีย์เพื่อลดอิทธิพลของสารอนินทรีย์และไพโรไลซ์เพื่อไล่สารระเหย โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี vacuum impregnation แล้วแกสไฟฟายตัวอย่างในบรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์มากเกินไป

#### 5.1 สมบัติเบื้องต้นของถ่านหิน

ถ่านหินที่นำมาทดลองมีปริมาณแฉะแตกต่างกันสามตัวอย่างคือ ถ่านหินบางปุด้า 110 (BP110), แม่เมาะ (MM) และบางปุด้า 163 (BP163) มีร้อยละแฉะ 8.02, 18.57 และ 41.89 ตามลำดับ จากตารางที่ 4.2 ถ่านหินทั้งสามตัวอย่างมีความชื้นใกล้เคียงกัน คือ 5.48-9.92 % ซึ่งนับว่าไม่มากนัก แต่ปริมาณสารระเหยสูงคือ 54.01, 49.52 และ 34.58 % เมื่อหักลบค่าความชื้นสารระเหย และแก๊สออก ได้คาร์บอนคงตัว ซึ่งบ่งถึงคุณภาพของถ่านหิน ถ่านหินศักดิ์สูงมีค่าคาร์บอนคงตัวสูงเพราะปริมาณความชื้นและสารระเหยต่ำ ถ่านหินทั้งสามมีคาร์บอนคงตัวต่ำ คือ 25.16 และ 28.05 % สำหรับ MM และ BP110 BP163 มีคาร์บอนคงตัวเพียง 18.05 % เท่านั้น เนื่องจากมีปริมาณแฉะสูงมาก เมื่อพิจารณาค่าความร้อนดังแสดงในตารางที่ 4.1 BP 110 มีค่าความร้อนสูงกว่าตัวอย่างอื่น จากค่าความร้อนรวมนำมาหาค่าศักดิ์ของถ่านหินที่ทดลองพบว่า BP110 เป็นชั้นบิทูมินัสซึ่งศักดิ์สูงกว่าอีกสองตัวอย่างที่เป็นชั้นบิทูมินัสซี จากตารางแสดงให้เห็นว่าแม้เป็นถ่านหินจากแหล่งบางปุด้าเช่นเดียวกันอาจมีสมบัติแตกต่างกันเนื่องจากปริมาณแฉะต่างกัน สำหรับการวิเคราะห์แบบแยกธาตุที่แสดงในตารางที่ 4.3 แสดงถึงองค์ประกอบของถ่านหินที่มีความแตกต่างกันซึ่งมีผลต่อการแกสไฟฟายอย่างมาก โดยเฉพาะในส่วนของคาร์บอนเป็นส่วนสำคัญที่ถูกแกสไฟฟาย MM และ BP163 มีปริมาณใกล้เคียงกันคือ 39.19 และ 37.17 % ตามลำดับ ส่วน BP110 มีคาร์บอนมากที่สุดคือ 56.89 % ถ้าจะถ่านเป็นส่วนประกอบที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง แสดงถึงแนวโน้มในด้านการหน่วงปฏิกิริยา การเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งยัง

ก่อให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ถ่านหินแม่เมาะมีกำมะถันสูงถึง 4.07 % สูงกว่าในถ่านหินบางปุดำทั้งสองชนิดซึ่งมีกำมะถันประมาณ 1 %

เมื่อวิเคราะห์หาสารอนินทรีย์ในเถ้าของตัวอย่างถ่านหินด้วยเทคนิค X-ray fluorescence ดังแสดงในภาคผนวก ข. จะเห็นได้ว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่คือ Si, Al, Ca และ Fe และองค์ประกอบส่วนน้อยคือ K, Na และ Mg เมื่อเทียบออกมาเป็นปริมาณโลหะในถ่านหิน 100 กรัม ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่า BP163 เป็นตัวอย่างที่มี Si สูงถึง 11.29 % เนื่องจากเป็นเศษถ่านหินมีสิ่งเจือปนติดมามาก แต่ BP110 ที่มาจากแหล่งบางปุดำเช่นเดียวกัน กลับมีเถ้าและองค์ประกอบของ Si ต่ำ สำหรับ Al พบว่ามีปริมาณ สัมพันธ์กับ Si คาดว่าน่าจะเกิดจากทั้งสองชนิดมักอยู่ร่วมกัน เช่น อยู่ในรูปของ Kaolin ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$ ) องค์ประกอบที่มีมากอีกชนิดหนึ่งคือ Ca ซึ่งมักจะอยู่ในรูปของแคลไซต์ ( $CaCO_3$ ) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Ca มีมากใน MM ถึง 3.582 % Fe อยู่ในถ่านหินในรูปของไพไรต์ ( $FeS_2$ ) MM และ BP110 มีในปริมาณ ใกล้เคียงกันคือ 1.881 และ 1.074% ส่วน BP163 มี Fe สูงกว่าเท่าหนึ่ง

## 5.2 สมบัติของถ่านที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์และไพไรไรต์

เมื่อนำถ่านหินมาล้างสารอนินทรีย์ด้วยกรดไฮโดรคลอริก พบว่าเถ้ามีปริมาณลดลงอย่างชัดเจน จากตารางที่ 4.5, 4.8 และ 4.11 สามารถลดปริมาณเถ้าของ BP110 ได้ 73.4 % MM 72.6 % และ BP163 13.9% สาเหตุที่เถ้าลดลงเนื่องจากไอออนของไฮโดรเจนในกรดไฮโดรคลอริกเข้าแทนที่ประจุบวกซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ในถ่านหิน เมื่อพิจารณารธาตุที่มีในถ่านหินในตารางที่ 4.6, 4.10 และ 4.13 จะเห็นได้ว่า Na, Mg, S, K, Ca และ Fe เหลืออยู่ไม่ถึง 0.5 % ซึ่งน้อยมากจนไม่มีผลต่อการทดลอง และพบว่ากรดไฮโดรคลอริกมีประสิทธิภาพในการล้างได้แตกต่างกัน ดังแสดงใน ตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 เปอร์เซ็นต์ของธาตุในสารอนินทรีย์ที่ถูกล้างออกด้วยกรดไฮโดรคลอริกเทียบกับธาตุที่มีอยู่เดิม

ธาตุ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	BP110	MM	BP163
Na	40.9	*	*
Mg	78.3	98.2	*
Al	66.5	37.1	57.3
Si	42.2	3.8	1.5
S	85.1	99.4	99.4
K	14.6	18.0	71.9
Ca	87.3	98.2	98.0
Fe	92.6	60.6	88.8

\* มีอยู่น้อยมากในถ่านหินตัวอย่าง

ธาตุที่ถูกล้างออกได้มาก คือ Mg, S, Ca และ Fe การล้างสารอนินทรีย์ช่วยให้ Al และ Si ลดลงเพียงเล็กน้อย สอดคล้องกับการทดลองของ Kopsel (1990) และ Bruno et al (1988) ซึ่งได้อธิบายว่าซิลิกอนและอลูมิเนียมเป็น องค์ประกอบเฉื่อยอยู่ในถ่านหินในรูปขององค์ประกอบที่มีพันธะแข็งแรง ส่วนธาตุ K และ Na ซึ่งมีอยู่น้อย ทำให้เห็นแนวโน้มไม่ชัดเจน

นอกจากนี้การล้างสารอนินทรีย์ยังทำให้สารระเหยใน MM, BP163 และ BP110 ลดลง ดังนั้นเปอร์เซ็นต์คาร์บอนคงตัวจึงมีเพิ่มขึ้นหลังจากที่ถูกล้างสารอนินทรีย์แล้ว ซึ่งหมายถึงเปอร์เซ็นต์คาร์บอนที่เพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในตารางที่ 4.5, 4.8 และ 4.11

การไพโรไลซ์เป็นการลดอิทธิพลของสารระเหยที่มีต่อการแกสลิฟาย โดยทั่วไปมักควบคุมอุณหภูมิในการไพโรไลซ์ให้สูงกว่าอุณหภูมิแกสลิฟาย ในงานวิจัยนี้ต้องการแกสลิฟายในช่วง 600-850 องศาเซลเซียส จึงควบคุมอุณหภูมิไพโรไลซ์เป็น 900 องศาเซลเซียส เมื่อไพโรไลซ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สารระเหยออกไปในรูปของก๊าซ น้ำมันทาร์และผลผลิตได้แก่ถ่านชาร์ ถ่านชาร์ที่ได้คิดเป็น 50-70 เปอร์เซ็นต์ของถ่านหินเริ่มต้น ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณสารระเหยของถ่านหินเริ่มต้นเป็นสำคัญ

จากการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านชาร์พบว่าไม่สามารถกำจัดสารระเหยออกได้หมด ยังมีเหลืออยู่ 5-10 % ทั้งนี้อาจเกิดจากภาวะการไพโรไลซิสไม่รุนแรงพอ หรือเวลาในการไพโรไลซิสไม่นานพอ การเพิ่มอุณหภูมิและเวลาที่ไพโรไลซิสให้สูงกว่านี้จะช่วยลดปริมาณสารระเหยให้เหลือน้อยลง แต่จะมีผลทำให้สูญเสียพื้นที่ว่างไว้ ในการทดลองนี้จึงพยายามควบคุมภาวะเพียงปานกลาง อย่างไรก็ตามสารระเหยส่วนที่เหลือนี้มีปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งไม่น่ามีผลต่อการแกสฟาย

ถ่านหินที่ถูกไพโรไลซิสแล้วมีเปอร์เซ็นต์คาร์บอนคงตัวและเถ้ามากขึ้น เมื่อพิจารณาองค์ประกอบแบบแยกธาตุของถ่านชาร์ดังแสดงในตารางที่ 4.6, 4.9 และ 4.12 จะเห็นได้ว่าไฮโดรเจนและออกซิเจนในถ่านชาร์ลดลงอย่างมาก นอกจากนั้นเมื่อพิจารณาองค์ประกอบกำมะถันจากการวิเคราะห์ถ่านหินในแบบแยกธาตุพบว่า ถ่านชาร์มีปริมาณออกซิเจน ไฮโดรเจน และกำมะถันลดลง องค์ประกอบเหล่านี้ระเหยออกจากถ่านหินในรูปของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ก๊าซแอมโมเนีย และสารอินทรีย์อื่นที่มีกำมะถันหรือไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ

### 5.3 การแกสฟายถ่านชาร์

เมื่อนำถ่านชาร์มาเติมตัวเร่งปฏิกิริยา  $K_2CO_3$  และ  $Na_2CO_3$  ในปริมาณ 0, 5, 10 และ 20% โดยน้ำหนักของถ่านชาร์ แล้วแกสฟายในเครื่อง Thermogravimetric analyzer ในบรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์มากเกินพอ โดยแกสฟายที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 850 องศาเซลเซียส สาเหตุที่ไม่แกสฟายที่อุณหภูมิสูงกว่า 850 องศาเซลเซียส เป็นเพราะที่อุณหภูมิสูง จะเกิดการระเหยของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมากจนมีผลต่อการทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Matsukata, 1992) จากการแกสฟายพบว่าอัตราเร็วขึ้นกับอุณหภูมิเป็นอย่างมาก การแกสฟายที่อุณหภูมิต่ำ 600 องศาเซลเซียส แทบจะไม่เกิดขึ้นเลยโดยเฉพาะในตัวอย่างไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะโดยทั่วไปของกราฟระหว่างอัตราเร็วกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนในรูปที่ 4.1-4.24 พบว่าในช่วงแรกอัตราเร็วคงที่แล้วลดลงในช่วงหลัง ซึ่งช่วงที่อัตราเร็วคงที่นี้จะแตกต่างกันออกไปตามปริมาณคาร์บอนที่มีอยู่ เช่น DACBP110, CBP110, DACMM และ CMM มีอัตราเร็วคงที่ไปจนถึงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน 60, 50, 40 และ 15 ตามลำดับ ส่วนถ่านชาร์ที่มีเถ้ามากคือ DACBP163 และ CBP163 แทบจะไม่มีช่วงที่อัตราเร็วคงที่ นั่นคือ อัตราเร็วจะลดลงตลอดเวลาขณะที่แกสฟาย ซึ่งน่าจะเกิดจากชั้นเถ้าปกคลุมผิวถ่านชาร์ที่หนาขึ้น เนื่องจากคาร์บอนที่พื้นผิวทำปฏิกิริยาหมดไป ทำให้ก๊าซเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ยากขึ้น นอกจากนี้ Calemma (1991) อธิบายว่าในช่วงท้าย ๆ ของการแกสฟายยังเกิดการสูญเสียการสัมผัสกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับคาร์บอนด้วย

### 5.3.1 อิทธิพลของธาตุในสารอนินทรีย์

ถ่านชาร์ไม่ล้างสารอนินทรีย์และเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ถ่านชาร์บางปุด้า110 และถ่านชาร์แม่เมาะแกลไฟยได้เร็วกว่าชาร์ที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์แล้ว ดังแสดงในรูปที่ 4.5-4.8, 4.13-4.16 และ 4.21-4.24 เปรียบเทียบกับ 4.1-4.4, 4.9-4.12 และ 4.17-4.20 ตามลำดับ น่าจะเกิดจากการกระตุ้นของสารอนินทรีย์จำพวก K, Na, Ca ที่มีอยู่ในถ่านหินเริ่มต้น จากงานวิจัยของ Spiro และ McKee(1983)อธิบายว่าการล้างสารอนินทรีย์ถึงแม้จะมีผลต่อการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตามธรรมชาติในถ่านหิน แต่จะช่วยเพิ่มพื้นผิวสัมผัสให้กับก๊าซเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น

สำหรับ DACBP163 และCBP163 มาจากถ่านหินที่มีเถ้ามาก พบว่าถ่านชาร์ที่ล้างสารอนินทรีย์มีอัตราเร็วสูงกว่าถ่านชาร์ที่ไม่ล้างสารอนินทรีย์ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะถ่านหิน BP163 มีปริมาณเถ้าสูงมากถึง 41.89 % การล้างสารอนินทรีย์เป็นการช่วยลดปริมาณเถ้าที่ปกคลุมเนื้อถ่านหินออกไปบ้าง ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับก๊าซมากขึ้น ดังนั้นอิทธิพลของการล้างสารอนินทรีย์ที่มีต่ออัตราเร็วของการแกลไฟยจึงขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณสารอนินทรีย์เริ่มต้นในถ่านหินด้วย

เมื่อลองพิจารณาอิทธิพลการเร่งปฏิกิริยาของธาตุแต่ละชนิดที่มีตามธรรมชาติในถ่านชาร์ ซึ่งพิจารณาได้ค่อนข้างยากเนื่องจากมีหลายชนิด ในที่นี้จะเปรียบเทียบอิทธิพลของธาตุเหล่านี้ดังแสดงในตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 เปรียบเทียบอิทธิพลของสารอนินทรีย์ที่มีต่อการแกลไฟย

ชนิดถ่านชาร์	ร้อยละของธาตุในถ่านชาร์			อัตราเร็วที่ 800 องศาเซลเซียส (mg.mg C <sub>1</sub> <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
	Na	K	Ca	
CBP110	0.272	0.572	3.901	1.11x10 <sup>3</sup>
DACBP110	0.172	0.523	0.528	0.84x10 <sup>4</sup>
CMM	-	0.346	10.506	8.84x10 <sup>3</sup>
DACMM	-	0.278	0.185	5.47x10 <sup>3</sup>
CBP163	-	1.946	2.247	3.82x10 <sup>3</sup>
DACBP163	-	0.516	0.042	4.67x10 <sup>3</sup>

จากตารางที่ 5.2 แสดงธาตุและอัตราเร็วของถ่านชาร์ที่ล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์ พบว่า Ca เป็นธาตุที่ถูกล้างออกไปได้มากที่สุดกลับมีผลต่ออัตราเร็วเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เช่น ถ่านชาร์บางปุด้า110 ที่ล้างสารอนินทรีย์ซึ่งถูกล้าง Ca ออกไปถึง 86.47 % มีอัตราเร็วลดลงเพียง



24.68 % หรือในถ่านชาร์แม่เมาะที่ล้างสารอนินทรีย์ซึ่งถูกล้าง Ca ออกไป 98.24% มีอัตราเร็วลดลงเพียง 38.12 % สำหรับ Na และ K ที่มีตามธรรมชาติในถ่านชาร์ไม่สามารถพิจารณาอิทธิพลได้อย่างชัดเจน เนื่องจากมีปริมาณน้อยและมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย Kopsel (1990) ได้ทดลองล้างสารอนินทรีย์ออก แล้วเติมธาตุเหล่านั้นลงไปทีละชนิดในปริมาณเดิม แล้วเปรียบเทียบอัตราเร็ว เพื่อพิจารณาถึงธาตุซึ่งมีตามธรรมชาติที่มีบทบาทในการกระตุ้นปฏิกิริยา พบว่า Na มีผลเร่งปฏิกิริยามากที่สุด แม้ Ca เป็นธาตุที่มีปริมาณมากที่สุดในถ่านหิน แต่มีผลกระตุ้นรองจาก Na ส่วน K มีปริมาณน้อย การเร่งปฏิกิริยาจึงไม่ชัดเจน

### 5.3.2 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา

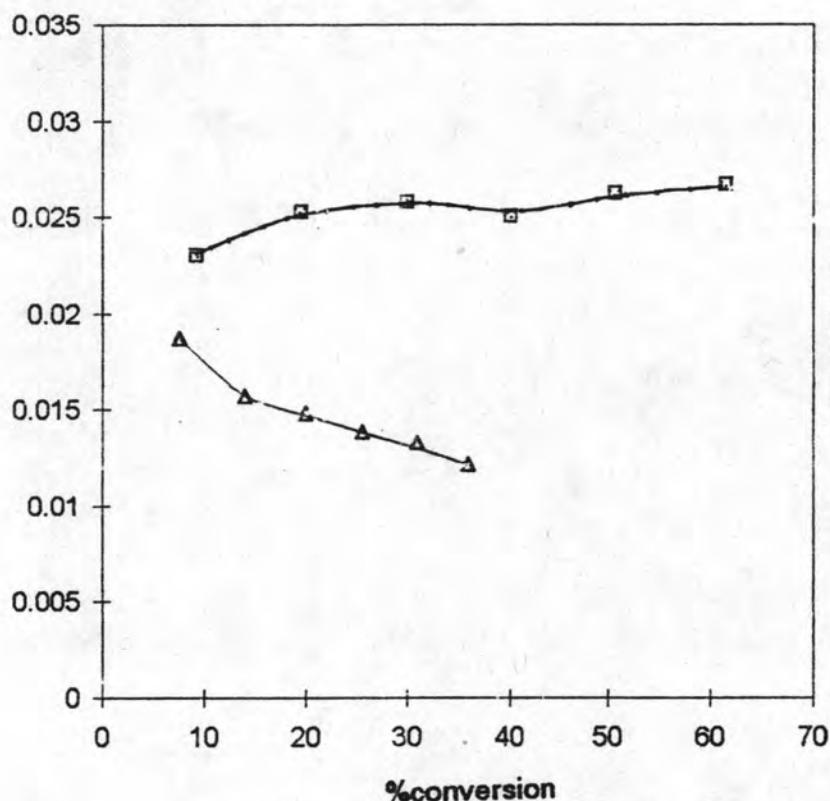
เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา  $K_2CO_3$  และ  $Na_2CO_3$  พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงขึ้นอย่างชัดเจน ทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสูงขึ้นในเวลาแกสไฟเยเท่า ๆ กันกับเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังเช่นในรูปที่ 4.3 ถ่านชาร์บางปูดำ 110 ที่ล้างสารอนินทรีย์แล้ว ที่อุณหภูมิแกสไฟเย 300 องศาเซลเซียส เมื่อยังไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราเร็ว  $0.84 \times 10^3 \text{ mg.mg C}_1^{-1}.\text{min}^{-1}$  มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน 5 เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา  $K_2CO_3$  ร้อยละ 5, 10 และ 20 มีอัตราเร็วเพิ่มขึ้นเป็น  $10.60 \times 10^3$ ,  $22.96 \times 10^3$  และ  $29.04 \times 10^3 \text{ mg.mg C}_1^{-1}.\text{min}^{-1}$  มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน 20, 40 และ 70 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบปริมาณที่ใส่เท่า ๆ กัน พบว่า  $K_2CO_3$  มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า  $Na_2CO_3$  ดังเช่นในรูปที่ 4.3 ถ่านชาร์บางปูดำที่ล้างสารอนินทรีย์แล้วที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา  $K_2CO_3$  10% มีอัตราเร็ว  $22.96 \times 10^3 \text{ mg.mg C}_1^{-1}.\text{min}^{-1}$  เปรียบเทียบกับเมื่อเติม  $Na_2CO_3$  10% มีอัตราเร็ว  $15.81 \times 10^3 \text{ mg.mg C}_1^{-1}.\text{min}^{-1}$

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบเป็นอัตราส่วนโดยอะตอมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคาร์บอน (M/C atomic ratio) ในรูปที่ 4.25-4.32 พบว่าในถ่านชาร์บางปูดำ 110 และถ่านชาร์แม่เมาะทั้งที่ล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์มีอัตราเร็วเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ M/C atomic ratio นั่นคืออัตราเร็วจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ  $K_2CO_3$  และ  $Na_2CO_3$  ที่เพิ่มขึ้น จนถึงจุดที่ตัวเร่งปฏิกิริยามากถึงจุด ๆ หนึ่งอัตราเร็วเพิ่มในอัตราที่ลดลง

สำหรับถ่านชาร์บางปูดำ 163 พบว่ากราฟมีลักษณะแตกต่างออกไป ดังแสดงในรูปที่ 4.33-4.36 เมื่อ M/C atomic ratio ต่ำ อัตราเร็วไม่ได้เพิ่มขึ้นทันที แต่กลับคงที่ก่อนแล้วค่อยเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ M/C atomic ratio เช่นเดิม ซึ่งหมายถึงว่ามีตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูญเสียไปโดยไม่เกิดประโยชน์ เมื่อกลับไปพิจารณาองค์ประกอบเนื้อหาของ DACBP163 และ CBP163 ในตารางที่ 4.13 พบว่ามี Si สูงกว่าถ่านชาร์ชนิดอื่น คือมีมากถึง 14.735 และ 15.839 กรัมในถ่านหิน 100 กรัม ทำให้สันนิษฐานได้ว่า Si อาจเป็นสาเหตุสำคัญของการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว พิสูจน์โดยทดลองนำตัวอย่าง DACBP110 ซึ่งเป็นถ่านชาร์ที่มี Si ต่ำ มาผสมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา

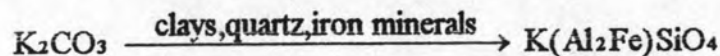
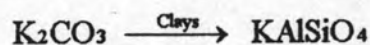
$K_2CO_3$  และซิลิกา ( $SiO_2$ ) อย่างละ 10 % โดยน้ำหนัก แล้วแกสไฟฟ้ายที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราเร็วมีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 5.1 แนวโน้มดังกล่าวเป็นไปได้ในลักษณะเดียวกับที่พบใน DACBP163 และ CBP163 ในรูปที่ 4.17-4.24

Rate ( $mg. mg C_1^{-1}. min^{-1}$ )



รูปที่ 5.1 อิทธิพลของซิลิกอนที่มีต่อการแกสไฟฟาย

สามารถอธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ดังนี้ คือ ซิลิกาทำปฏิกิริยากับ  $K_2CO_3$  และ  $Na_2CO_3$  เกิดเป็นสารประกอบใหม่ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bruno, et al (1988) ที่ตรวจสอบ  $K_2CO_3$  ที่เหลืออยู่ภายหลังการแกสไฟฟายด้วยเทคนิค XRPD และ SEM/EDS พบว่า  $K_2CO_3$  มีการรวมตัวกับสารอนินทรีย์ในถ่านเกิดเป็นสารประกอบใหม่เป็น potassium aluminosilicates ขึ้นมา ดังปฏิกิริยา



จากการตรวจสอบด้วย electron microscope ในงานวิจัยของ Spiro (1984) พบว่าเกิดการรวมตัวระหว่างโปตัสเซียมกับอลูมิเนียมซิลิเกตตั้งแต่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แต่จะเกิดมากที่อุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นยังสามารถสรุปได้ว่าการรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนโดยไม่ได้ขึ้นกับเวลา

ซิลิกาไม่สามารถล้างออกด้วยกรดไฮโดรคลอริกเนื่องจากเป็นธาตุเฉื่อย อย่างไรก็ตามยังมีกรดไฮโดรฟลูออริกซึ่งสามารถล้างซิลิกาออกได้ แต่มีราคาแพง เป็นไปได้ยากในเชิงพาณิชย์ จึงไม่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้

### 5.3.3 การวิเคราะห์ก๊าซ

ในการวิเคราะห์ก๊าซที่เก็บในระหว่างแกสไฟในตารางที่ 4.14 ตรวจสอบพบก๊าซ 4 ชนิด ได้แก่ ไนโตรเจน ออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ โดยพบปริมาณก๊าซไนโตรเจนค่อนข้างมากในการเก็บที่ 5 นาทีแรก และลดลงในการเก็บก๊าซครั้งหลัง ๆ และก๊าซออกซิเจนค่อนข้างคงที่ในการเก็บก๊าซทุกครั้ง แสดงว่าก๊าซออกซิเจนและไนโตรเจนมาจากอากาศซึ่งหลงเหลืออยู่ในกระบอกเก็บก๊าซ เนื่องจากไม่สามารถทำให้กระบอกเก็บก๊าซเป็นสุญญากาศสมบูรณ์ได้ และปริมาณไนโตรเจนที่พบมากในช่วงการเก็บก๊าซที่ 5 นาทีแรกคาดว่าเกิดจากก๊าซไนโตรเจนที่ผ่านเข้าไปในเครื่อง TGA ในช่วงแรกถูกไล่ออกด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงแกสไฟ อย่างไรก็ตามก๊าซอื่น ๆ ที่ปนอยู่กับก๊าซจากการแกสไฟไม่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้น เนื่องจากใช้ก๊าซผสมมาตรฐานที่มีความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์แน่นอนปรับเทียบ เพื่อคำนวณปริมาณที่เกิดขึ้นจริง

ผลการวิเคราะห์ก๊าซนำมาใช้คำนวณเป็นอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาแกสไฟเปรียบเทียบกับอัตราเร็วที่คำนวณจากน้ำหนักของถ่านชาร์ที่ลดลงที่ได้จากการวิเคราะห์เทอร์โมแกรม จากรูปที่ 4.37-4.42 แสดงให้เห็นว่าเส้นกราฟของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่วัดได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟ มีค่าใกล้เคียงกับเส้นกราฟจากการคำนวณ โดยเฉพาะช่วงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน 15-40 แสดงว่าคาร์บอนถูกแกสไฟในบรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ตามทฤษฎีจริง และเกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาเดียวดังนี้



อย่างไรก็ตามปริมาณ CO ที่วิเคราะห์ได้ต่ำกว่าที่คำนวณได้มากที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน 0-10 และที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมากกว่า 35 ความแตกต่างดังกล่าวไม่น่าจะเป็นผลจากข้อผิดพลาดในการวิเคราะห์ เพราะถ้าเป็นดังนั้นก็พบความแตกต่างตลอดทั้งช่วงอัตราการเปลี่ยน จึงตั้งข้อสันนิษฐานว่าน่าจะเกิดจากการสลายตัวขององค์ประกอบในตัวอย่างเป็นก๊าซอย่างอื่นร่วมด้วย และจากกราฟพบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ความแตกต่างนี้ก็มากขึ้นด้วย ดังนั้นการสลายตัวดังกล่าวน่าจะเกิดจากการระเหยของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงพิสูจน์โดยการวิเคราะห์ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือหลังการแกสไฟด้วยเทคนิค Atomic absorption spectrophotometer ตามวิธีที่แสดงในภาคผนวกที่ ค.10 จากการตรวจสอบพบว่าหลังการ



แกสไฟปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจริง แสดงว่ามีการระเหยในระหว่างการแกสไฟ ซึ่งสามารถแสดงเป็นอัตราการระเหยของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างแกสไฟได้ดังตารางที่ 5.3 จะเห็นว่าอัตราสูญเสีย  $K_2CO_3$  จากการระเหยสูงกว่า  $Na_2CO_3$

ตารางที่ 5.3 อัตราการระเหยของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังแกสไฟ 30 นาที

ตัวอย่าง	อัตราการระเหย (mg / mg M)	ตัวอย่าง	อัตราการระเหย (mg / mg M)
DACBP163 + $K_2CO_3$ 10%	0.4261	DACBP163 + $Na_2CO_3$ 10%	0.3737
DACBP110 + $K_2CO_3$ 10%	0.8212	DACBP110 + $Na_2CO_3$ 10%	0.5425
CBP110 + $K_2CO_3$ 10%	0.5866	CBP110 + $Na_2CO_3$ 10%	0.3401

#### 5.3.4 ค่าพลังงานกระตุ้น

จากค่าพลังงานกระตุ้นในตารางที่ 4.15-4.20 ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาของถ่านชาร์ที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 98-110 กิโลจูลต่อโมล โดยค่าพลังงานกระตุ้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของถ่านชาร์, การล้างสารอนินทรีย์ และการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

ถ่านชาร์บางปูดำ 110 ที่ไม่ล้างสารอนินทรีย์มีค่าพลังงานกระตุ้นเป็น 110.78 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งสูงกว่าถ่านชาร์ชนิดอื่น เมื่อล้างสารอนินทรีย์แล้วทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นลดลง 1.1-2.3 กิโลจูลต่อโมล การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานกระตุ้นลงน้อยมากคือ 3-6 กิโลจูลต่อโมล

ถ่านชาร์แม่เมาะที่ไม่ล้างสารอนินทรีย์มีค่าพลังงานกระตุ้นเป็น 101.18 กิโลจูลต่อโมล เมื่อล้างสารอนินทรีย์แล้วมีค่าพลังงานกระตุ้นเป็น 98.84 กิโลจูลต่อโมล เมื่อเติม  $K_2CO_3$  ทำให้ค่าลดลงตามปริมาณที่เติม คือ 96.14, 95.12 และ 95.10 กิโลจูลต่อโมลในการเติม 5, 10 และ 20 %  $K_2CO_3$  ตามลำดับ ส่วนการเติม  $Na_2CO_3$  ทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นลดลงเช่นเดียวกัน คือ 94.69, 92.23 และ 91.17 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พลังงานกระตุ้นลดลง แต่ไม่ได้ทำให้พลังงานกระตุ้นลดลงตามปริมาณที่เติม ตัวอย่างเช่น CMM 10 %  $K_2CO_3$  กลับมีค่าพลังงานกระตุ้นมากกว่า 5%  $K_2CO_3$  หรือที่ 20%  $Na_2CO_3$  มีพลังงานกระตุ้นมากกว่า 10%  $Na_2CO_3$  ส่วนถ่านชาร์บางปูดำ 163 ก็มีแนวโน้มเช่นเดียวกัน

### 5.3.5 การเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองพบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านซาร์ที่มีถ่านน้อยเช่น บางปุด้า110 แม่มะช่วยให้อัตราเร็วเพิ่มขึ้น 50 เท่า และเพิ่มเพียง 9 เท่าในถ่านซาร์ที่มีถ่านมาก เช่น บางปุด้า163 การช่วยเพิ่มอัตราเร็วของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ นับว่าต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ McKee (1981) ซึ่งแกสไฟในกราไฟต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มอัตราเร็วถึง  $10^4$  เท่าในการแกสไฟที่ 900 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อาจเกิดจากถ่านซาร์มีโครงสร้างที่แตกต่างจากกราไฟต์ รวมทั้งถ่านซาร์มีความสามารถในการถูกแกสไฟอยู่แล้วแม้ว่าจะอยู่ในภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่กราไฟต์แทบไม่เกิดการแกสไฟเลยเพราะกราไฟต์มีพันธะของคาร์บอนที่แข็งแรงกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีบทบาทในกราไฟต์มากกว่าถ่านซาร์ ดังจะเห็นได้จากค่าพลังงานกระตุ้นของการแกสไฟกราไฟต์เท่ากับ 412 และ 293 กิโลจูลต่อโมล (McKee, 1981) เมื่อเติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาก็ช่วยลดพลังงานกระตุ้นกว่า 100 กิโลจูลต่อโมล อย่างไรก็ตาม ในบางงานวิจัยบางชิ้นกลับสรุปว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลลดพลังงานกระตุ้นลง แต่มีผลต่ออัตราเร็วเท่านั้น สำหรับงานวิจัยนี้พบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ช่วยลดพลังงานกระตุ้นอย่างมีนัยสำคัญ

### 5.3.6 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการแกสไฟ

จากกลไกที่เสนอโดย Kapteijn, Peer และ Moulijn (1986) อธิบายปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนในถ่านซาร์กับคาร์บอนไดออกไซด์ว่า มี 2 ขั้นตอน คือ

**ขั้นที่หนึ่ง** ออกซิเดชันของคาร์บอน คาร์บอนไดออกไซด์จะให้ออกซิเจนแก่คาร์บอนที่อยู่ตำแหน่งอิสระ (carbon free sites) ที่เมทริกซ์นั้น เกิดเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และสารประกอบเชิงซ้อน C(O) บนเมทริกซ์ของคาร์บอนที่ตำแหน่งอิสระอยู่ใกล้กับตัวเร่งปฏิกิริยา



โดย  $\text{C}_f$  เป็นคาร์บอนที่อยู่ตำแหน่งอิสระ

ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่เร็ว อัตราเร็วขึ้นอยู่กับการจำนวน  $\text{C}_f$

**ขั้นที่สอง** สารประกอบเชิงซ้อน C(O) บนเมทริกซ์ของคาร์บอนหลุดออกมา



ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยา มีผลโดยตรงต่อค่าพลังงานกระตุ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทในการเพิ่มจำนวนตำแหน่งคาร์บอนที่อยู่ตำแหน่งอิสระ ( $\text{C}_f$ ) โดยไม่เกี่ยวข้องกับขั้นที่สองซึ่งเป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยา ดังนั้นค่าพลังงานกระตุ้นจึงแทบไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

### 5.3.7 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ได้น่าจะเป็นส่วนที่อยู่ในเมทริกซ์ของคาร์บอน โดยส่วนที่สัมผัสหรืออยู่ติดกับกับคาร์บอนชั้นบนหรือเคลือบผิวของเมทริกซ์อยู่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดคาร์บอนที่ตำแหน่งอิสระบนเมทริกซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยามากมีผลให้มีตัวเร่งปฏิกิริยาละลายตัวในบรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์โดยไม่ได้ถูกใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ในการแกสไฟช่วงแรกมีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทริกซ์ทั้งที่ระเหยออกไปและที่เกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ จึงมีการดึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ฝังอยู่ในรูพรุนมาทำปฏิกิริยาในช่วงหลัง ดังนั้นส่วนที่ฝังเข้าไปในรูพรุนจึงเป็นเหมือนแหล่งเก็บสำรองของตัวเร่งปฏิกิริยาเอาไว้ใช้เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวถูกใช้หมดไป

### 5.4 ข้อเสนอนแนะ

5.4.1 นอกจากการแกสไฟด้วยคาร์บอนไดออกไซด์แล้ว การแกสไฟด้วยไอน้ำเป็นอีกปฏิกิริยาหนึ่งที่น่าสนใจ เพราะมีความเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์สูง

5.4.2 จากการทดลองจะเห็นได้ว่าซิลิกอนมีผลในการหน่วงปฏิกิริยาอย่างมาก ควรหาวิธีกำจัดซิลิกอนออกโดยไม่ทำลายโครงสร้างของถ่านชาร์ และมีความเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์

5.4.3 ควรศึกษาระบบที่ผลิตก๊าซออกปริมาณมากซึ่งสามารถวิเคราะห์ก๊าซด้วยเครื่องโครมาโตกราฟ โดยการฉีดตัวอย่างด้วยวิธี auto sampling valve เพราะสามารถต่อกับระบบโดยตรงทำให้มีความแม่นยำสูง แต่ในงานวิจัยนี้ไม่ได้ใช้วิธีดังกล่าวเนื่องจากมีข้อจำกัดด้านก๊าซที่ออกมีปริมาณต่ำมาก

5.4.4 หลังการไพโรไลซ์ควรผ่านก๊าซเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน เพื่อทำให้อุณหภูมิลดลงอย่างรวดเร็วและป้องกันการเข้าทำปฏิกิริยาของอากาศทำให้เกิดการเผาไหม้ในระหว่างที่ถ่านชาร์ลดอุณหภูมิลง

5.4.5 ควรผ่านก๊าซเฉื่อยเข้าเตาของ Thermogravimetric analyzer ซึ่งจะช่วยให้เตาลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วหลังจากการทดลอง ซึ่งจะสามารถตรวจสอบปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ไปได้แม่นยำขึ้น