

ทฤษฎีและผลงานวิจัยในอดีต

ถ่านหินเกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์ที่สภาวะความกดดันและความร้อนใต้พื้นโลก เป็นเวลานาน เมื่อนำถ่านหินขึ้นมาใช้มักมีสิ่งสกปรกเจือปนอยู่มาก เช่น หิน ดิน แร่ธาตุต่าง ๆ โดยมีคาร์บอนเป็นธาตุองค์ประกอบหลักและสิ่งเจือปนที่สำคัญ คือ กำมะถัน ซึ่งพบเป็นองค์ประกอบ ส่วนหนึ่งของถ่านหินประมาณร้อยละหนึ่งถึงสิบ โดยก่อให้เกิดปัญหาในการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง

2.1 องค์ประกอบและโครงสร้างของถ่านหิน

ถ่านหินโดยทั่วไปมีธาตุต่าง ๆ ประกอบอยู่มาก ธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน โดยมีธาตุที่เป็นองค์ประกอบส่วนน้อยคือ กำมะถัน ซิลิกอน แคลเซียม ไนโตรเจน เหล็ก อลูมิเนียม แมกนีเซียม เป็นต้น และอาจมีธาตุอื่นปะปนบ้างขึ้นกับสิ่งแวดล้อม และกระบวนการเกิดถ่านหิน (coalification) ธาตุที่เป็นแกนหลักและมีมากที่สุดในโครงสร้างคือ คาร์บอน ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการให้พลังงานเกิดจากอินทรีย์สาร โดยมีธาตุไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถันเป็นส่วนประกอบรวมได้เป็นส่วนที่เรียกว่า maceral matter ส่วนอนินทรีย์สารอื่นๆ รวมกันเป็น mineral matter ปะปนแทรกในเนื้อถ่านหินหรือรวมเป็นก้อน อย่างเห็นได้ชัด เมื่อเกิดการเผาไหม้ถ่านหิน maceral ให้ความร้อนและก๊าซจากการเผาไหม้ ออกมา ส่วนของ mineral กลายเป็นเถ้า (ash)

2.1.1 การแบ่งลำดับศักดิ์ (rank) ของถ่านหิน

ระบบที่นิยมใช้ในการจำแนกชนิดของถ่านหินและใช้ในการบรรยายลักษณะมีอยู่หลายระบบ (2) ในการจำแนกชนิดถ่านหินนิยมใช้ออยู่ 2 ระบบคือ ระบบมาตรฐานอเมริกา (American National Standard, ASTM) และระบบมาตรฐานระหว่างประเทศ (International System) ระบบมาตรฐานอเมริกาจำแนกถ่านหินตามค่าคาร์บอนคงที่ ค่าความร้อน และลักษณะ agglomeration โดยจัดให้ถ่านหินมี 4 ลำดับ คือ ลิกไนต์ ซับปี-ทูนีส บิทูมินัส และแอนทราไซท์ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และ 2.2 ส่วนระบบมาตรฐานระหว่างประเทศนั้นยึดเอาค่าสารระเหย (volatile matter) และค่าความร้อน (heating

value) ในการจำแนกถ่านหินเป็นลำดับต่าง ๆ ซึ่งอาจเปรียบเทียบได้กับระบบต่าง ๆ ที่ใช้กันอยู่ในทางการค้าของประเทศต่าง ๆ ในยุโรป ดังแสดงในตารางที่ 2.3 โดยระบบมาตรฐานระหว่างประเทศจะมีค่าสารระเหยและค่าความร้อนสูงกว่าถ่านหินชื่อเดียวกันในระบบมาตรฐานอเมริกาอยู่มาก

ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของธาตุในถ่านหินลำดับต่าง ๆ (3)

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

### 2.1.2 โครงสร้างอินทรีย์

การศึกษาโครงสร้างของถ่านหินด้วย (3) x-ray diffraction สเปกโตรสโคปี โครมาโตกราฟี หรือวิธีอื่น ๆ ยังไม่สามารถสรุปได้ว่าถ่านหินมีโครงสร้างแน่นอนเป็นอย่างไร แต่พอที่จะทราบได้ว่าสารประกอบอินทรีย์ในโมเลกุลของถ่านหินเป็นสารประกอบพวกเบนซีน ฟีนอล ไฮโคลเฮกเซน ไฮโคลเฮกซาโนน เมทิลลีน แนพทาลีน ฟีนอลีเทอร์โพลีเมทิลลีน ฟีนันทริน (phenanthrene) สารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทิก เช่น คาร์บาโซล เบนซาโทอิน และไพรีน มีกรุ๊ปฟังก์ชัน (functional group) เป็นไฮดรอกซี คาร์บอกซี อะมิโน และไทออล ดังแสดงในรูปที่ 2.1, 2.2 และ 2.3

### 2.1.3 สารประกอบแร่ธาตุ

ธาตุที่พบเป็นองค์ประกอบในส่วน mineral (3) คือ ซิลิกอน แคลเซียม เหล็ก อลูมิเนียม แมกนีเซียม โซเดียม และโพแทสเซียม เหล่านี้มักรวมอยู่ในรูปสารประกอบจำพวกสารประกอบออกไซด์ เป็นต้น โดยสารประกอบแร่ธาตุนี้จะจับแน่นกับส่วน maceral หรือจับอย่างหลวม ซึ่งส่วนที่จับเป็นก้อนปะปนอยู่ในลักษณะหลวมนี้ พอที่จะแยกออกได้ด้วยวิธีทางกายภาพ

ตารางที่ 2.2 การจำแนกชนิดถ่านหินโดยลำดับตาม ASTM D388 (2)

		Classification of Coals by Rank <sup>a</sup>						Agglomerating Character
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)		
		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 <sup>c</sup>	86	92	8	14	...	...	
II. Bituminous	1. Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	...	...	commonly agglomerating <sup>f</sup>
	2. Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	...	...	
	3. High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	14 000 <sup>d</sup>	...	
	4. High volatile B bituminous coal	...	...	...	...	13 000 <sup>d</sup>	14 000	
	5. High volatile C bituminous coal	...	...	...	...	11 500	13 000	agglomerating
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. Lignitic	1. Lignite A	...	...	...	...	6 300	8 300	nonagglomerating
	2. Lignite B	...	...	...	...	...	6 300	

<sup>a</sup> This classification does not apply to certain coals, as discussed in Note 1.

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

<sup>c</sup> If agglomerating, classify in low-volatile group of the bituminous class.

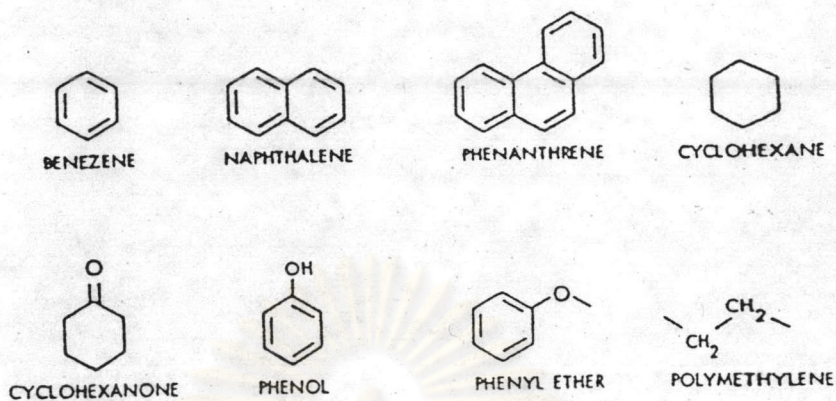
<sup>d</sup> Coals having 69% or more fixed carbon on the dry, mineral-matter-free basis shall be classified according to fixed carbon, regardless of calorific value.

<sup>e</sup> 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.

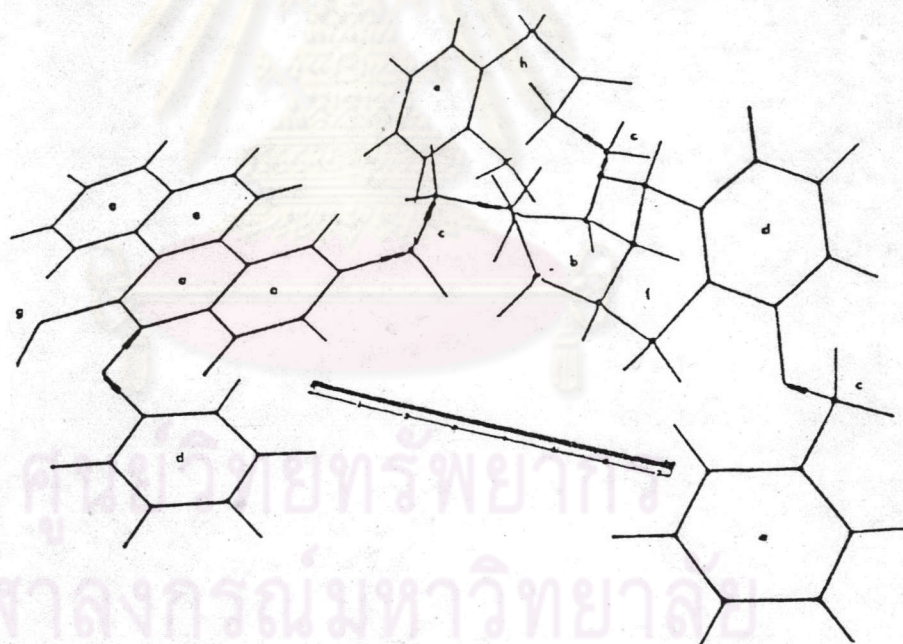
ตารางที่ 2.3 การจำแนกลำดับของถ่านหินโดยการเปรียบเทียบระบบมาตรฐานระหว่างประเทศและระบบของประเทศต่าง ๆ (2)

Classes of the international system			Classes of national systems					
Class No.	Parameters		Germany	France	Italy	Netherlands	United Kingdom	United State
	Volatile matter content	Colorific value (calculated to standard moisture content)						
0	0-3		Anthrazit	Anthracite	Antraciti speciali	Anthracite	Anthracite	Metaanthracit
1 A	3-6,5				Antraciti comuni			Anthracite
1 B	6,5-10				Maigre			Carboni magri
2	10-14		Magerkohle	Demi gras	Carboni semigrassi	Esskool	coking steam	Low volatile bituminous
3	14-20		Esskohle					
4	20-28		Fettkohle	Gras a courte flamme	Carboni grassi corta fiamma	Vetkool	Medium volatile coking	Medium volatile bituminous
5	28-33		Gaskohle	Gras proprement dit	Carboni grassi media fiamma			High volatile bituminous A
6	$\frac{33}{(32-40)}$	8450-7750	Gasflammkohle	Flam bant gras	Carboni da gas			Gaskool
7	$\frac{33}{(32-44)}$	7750-7200		Flambant sec	Carboni grassi da vapore	Gasvlamkool	High volatile	High volatile bituminous C
8	$\frac{33}{(34-46)}$	7200-6100						
9	$\frac{33}{(36-48)}$	6100			Carboni secchi	Vlamkool	Subbituminous	

Francis, W., 1961 "Coal" Its Formation and Composition; Edward Arnold (Publishers) Ltd. London 806 pp.

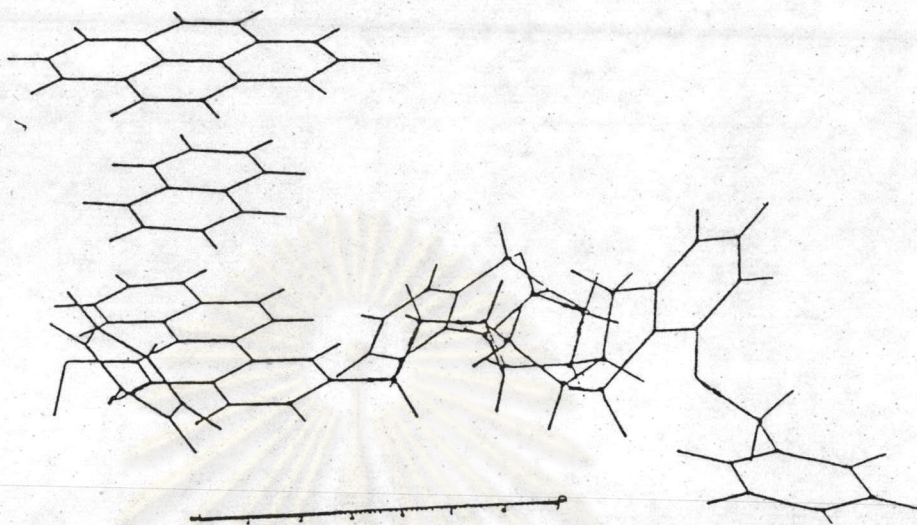


รูปที่ 2.1 สารประกอบอินทรีย์ที่มีในถ่านหิน (3)



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหิน : Scale bar  $7\text{\AA}$  (3)

- |                                 |                  |
|---------------------------------|------------------|
| 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  $7\text{\AA}$  (3)

ตารางที่ 2.4 แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน (3)

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

ส่วนที่จับแน่นกับเนื้อของถ่านหินทำการขจัดได้ยาก แร่ที่พบบ่อยเป็นพวก aluminosilicate (clay) คือ illite kaolinite ดังแสดงในตารางที่ 2.4

#### 2.1.4 การจำแนกชนิดและลักษณะของกำมะถัน

กำมะถันในถ่านหินมีรูปแบบต่าง ๆ กระจายอยู่ทั่วไป โดยทั่วไปแบ่งได้เป็นกำมะถัน-ไพไรต์ (pyritic sulfur) กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulfur) และกำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur) และสามารถแสดงเป็นปริมาณกำมะถันรวมในถ่านหินได้ ส่วนใหญ่กำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์มีปริมาณอยู่มาก และมีความสำคัญสำหรับการขจัดออกจากถ่านหิน

##### 2.1.4.1 กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur)

กำมะถันไพไรต์ในถ่านหินพบในลักษณะของสารประกอบโลหะซัลไฟด์ คือ แร่ไพไรต์ (pyrite) และแร่มาคาไซต์ (marcasite) มีสูตรทางเคมีคือ  $FeS_2$  ซึ่งแบ่งลักษณะที่พบได้เป็น (2, 4)

##### ก. Authigenic primary deposit pyrites

เป็นไพไรต์ที่เห็นได้ชัดว่าแทรกอยู่ในเนื้อถ่านหิน โดยทั่วไปมี 2 รูปแบบ คือ

แบบที่ 1 Framboidal pyrite ลักษณะเป็นเม็ดกลมเล็ก ๆ อาจพบกระจายอยู่ทั่วไป หรือเกาะเป็นกลุ่ม

แบบที่ 2 ไพไรต์ที่เข้าไปแทนที่ส่วนที่เป็นเนื้อไม้และเปลือกไม้ของพืชชั้น ทำให้เห็นเป็นรูปร่างของพืชชั้น

ไพไรต์ทั้งสองแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 นี้ แทรกอยู่ในเนื้อไม้ทั่วไป และไม่สามารถแยกหรือขจัดออกจากถ่านหินได้โดยวิธีการทางกายภาพ

##### ข. Authigenic secondary deposit pyrites

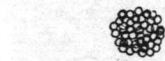
เป็นไพไรต์ที่เกิดขึ้นหลังจากที่เกิดกระบวนการ coalification ไปแล้ว ลักษณะที่พบแทรกอยู่ตามแนวแตกของถ่านหิน ลักษณะประกอบด้วยผลึกเล็ก ๆ อาจเกาะกันเป็นแผ่น หรือถึารอยแยกนั้นใหญ่อาจพบเกาะกันเป็นก้อนใหญ่

ไพไรต์ชนิดนี้สามารถแยกหรือขจัดออกจากถ่านหินได้ง่ายโดยวิธีทางกายภาพ เพราะไพไรต์ไม่รวมอยู่กับเนื้อถ่านหินขนาดของไพไรต์ปรากฏในถ่านหินหลายรูปแบบ คือ (3)

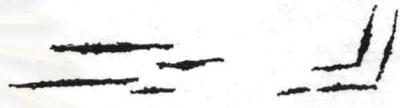
- แบบที่ 1 Epigenetic : ขนาดใหญ่มากกว่า 50 ไมครอน
- แบบที่ 2 Syngenetic : เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กขนาด 5-50 ไมครอน
- แบบที่ 3 Finely intergrown และ ultrafine pyrite : ผลึก

ขนาดเล็กมากน้อยกว่า 5 ไมครอน

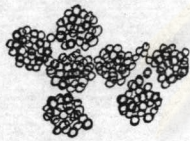
การเกิดกำมะถันไพไรต์เกิดจากการที่กำมะถันอินทรีย์เกิดการสลายตัวเนื่องจากกระบวนการ coalification แล้วทำปฏิกิริยากับสารละลายที่มีเหล็กหรือทองแดงตกผลึกในช่องว่างหรือรอยแตกในชั้นถ่านหิน



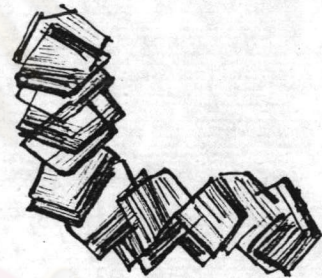
Framboidal pyrite



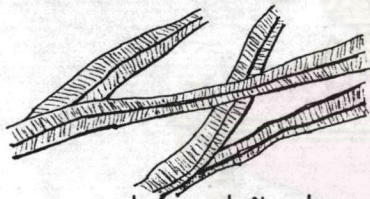
pyrite ที่แทรกตาม bedding plane & cleats



กลุ่มของ Framboidal pyrite



กลุ่มผลึกของ pyrite ที่พบในช่องว่างขนาดใหญ่



pyrite ที่พบแทนที่เนื้อเยื่อของใบกอก

รูปที่ 2.4 ลักษณะต่าง ๆ ของ pyrite ที่พบในถ่านหินภาคเหนือของประเทศไทย (2)

2.1.4.2 กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulfur) (3,4)

กำมะถันซัลเฟตพบในถ่านหินในลักษณะโลหะซัลเฟต เช่น สารประกอบแคลเซียม-ซัลเฟต ( $CaSO_4$ ) สารประกอบแมกนีเซียมซัลเฟต ( $MgSO_4$ ) สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก ทองแดง หรืออาจพบในลักษณะแร่ เช่น ยิปซั่ม (gypsum) ปกติพบปริมาณกำมะถันซัลเฟตน้อยกว่า กำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์

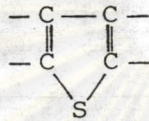
2.1.4.3 กำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur)

กำมะถันอินทรีย์ในถ่านหินอยู่ในลักษณะเป็นโครงสร้างพันธะเคมีหลายรูปแบบ



ที่ซับซ้อน โครงสร้างไม่เป็นที่แน่ชัดส่วนมากเป็นสารประกอบ heterocyclic (=CH-S-CH=) thioether (R-S-R') mercaptan (R-S-H) และ thiophenol (C-S-H) สารประกอบเหล่านี้มีพันธะที่เสถียรมาก (3,4,5) ลักษณะตัวอย่างโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวก mercaptan sulfide และ heterocyclic ring structure ที่ประกอบอยู่ในโครงสร้างของถ่านหินแสดงในรูปที่ 2.5 และลักษณะตัวอย่างโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไคซัลไฟด์ที่ประกอบอยู่ในโครงสร้างของถ่านหินแสดงในรูปที่ 2.6

พวกสารประกอบ heterocyclic พบมากและเป็นสารประกอบที่มีพันธะเสถียรมาก มีสูตรโครงสร้างเป็น



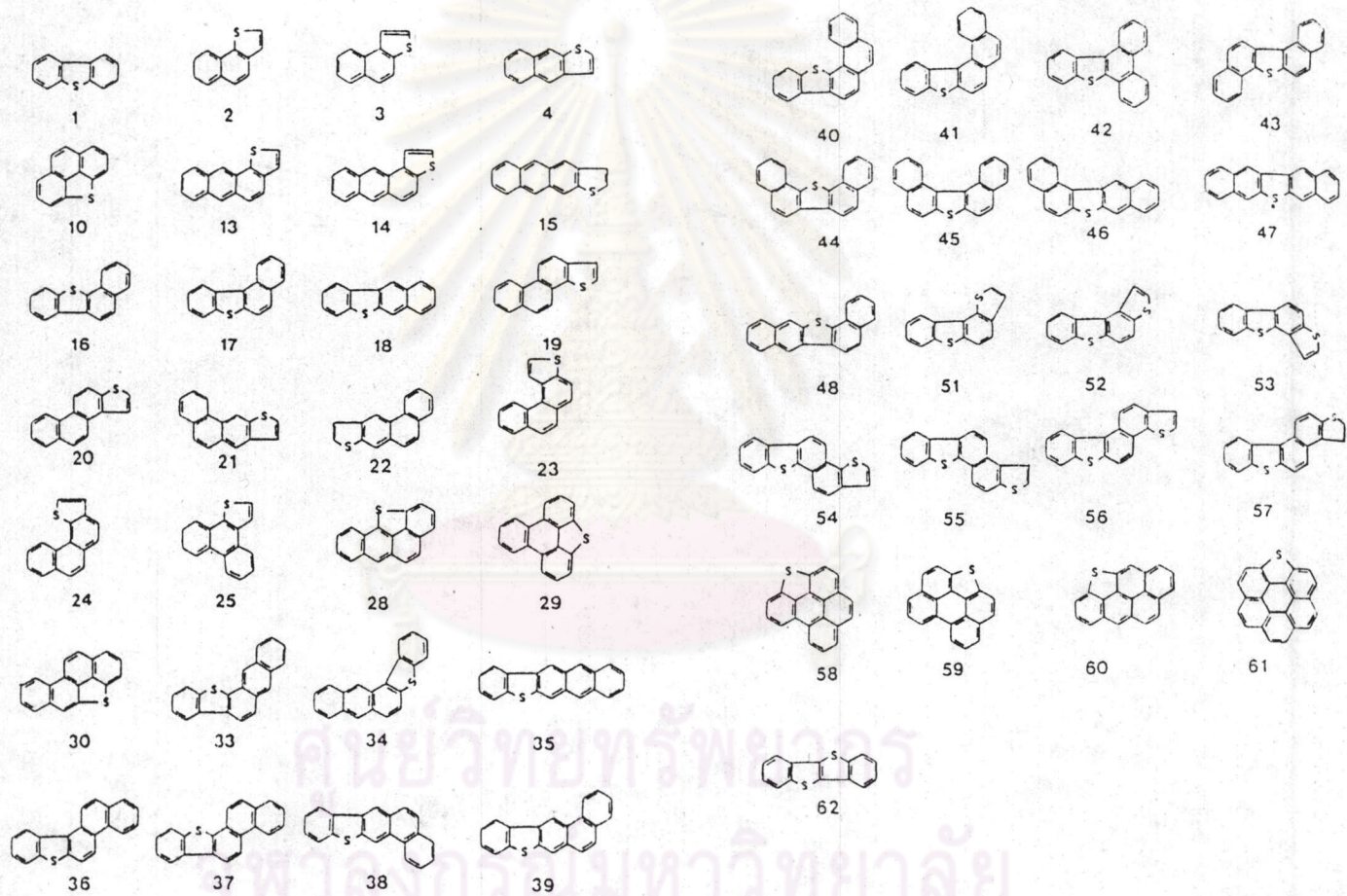
เนื่องจากโครงสร้างที่ซับซ้อนของกำมะถันอินทรีย์ วิธีการวิเคราะห์ปริมาณไม่สามารถวิเคราะห์ได้โดยตรง ดังนั้นปริมาณกำมะถันอินทรีย์คำนวณได้จากค่ากำมะถันรวมหักออกด้วยกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟต

## 2.2 กระบวนการขจัดกำมะถัน

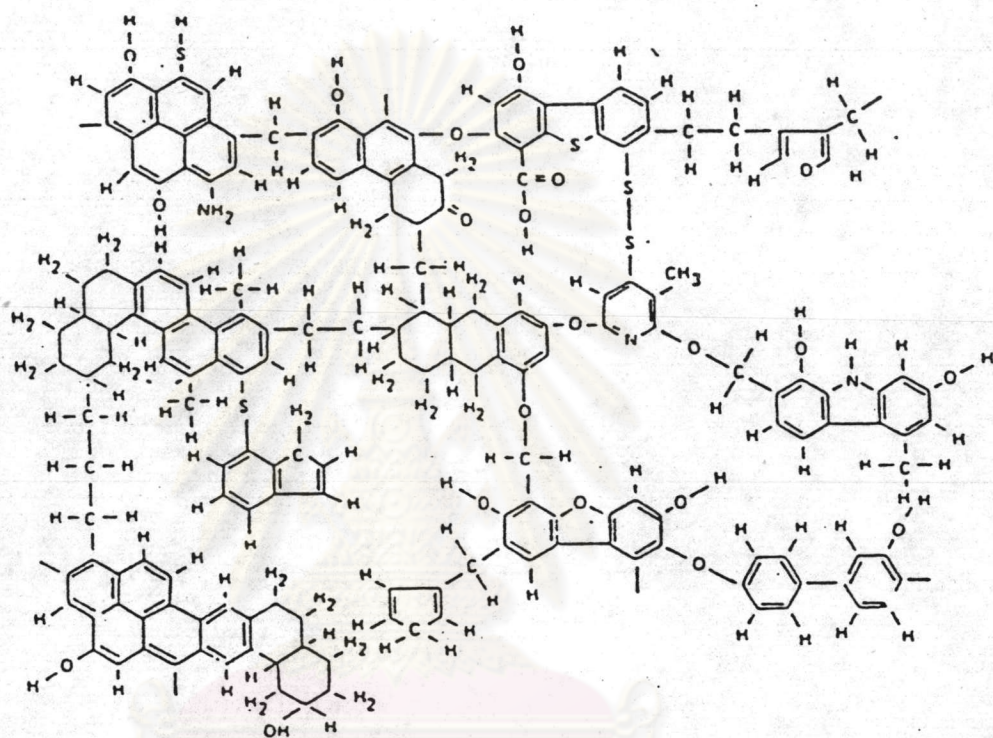
กระบวนการที่ควบคุมและลดปริมาณกำมะถันในก๊าซไอเสียมีหลายกระบวนการ เช่น การใช้สารดูดซับ (scrubbing) ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จาก stack gas การใช้ dolomite หรือ limestone ผสมในถ่านหินแล้วทำการเผาไหม้ในฟลูอิดไคซ์เบด (fluidized bed) การเปลี่ยนรูปแบบการใช้งานโดยกระบวนการ gasification หรือ liquefaction การขจัดกำมะถันก่อนนำถ่านหินไปเผาไหม้ (precombustion cleaning, PCC) (6) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 การเลือกใช้กระบวนการใดในอุตสาหกรรมหรือการผลิตถ่านหินคุณภาพดีจำเพาะ ควรพิจารณาถึง ปริมาณการใช้งาน ต้นทุนคงที่ (fixed cost) และค่าใช้จ่ายในการดำเนินงาน (operating cost) ซึ่งจะมีคุณภาพถ่านหินมาเป็นตัวควบคุมร่วมอยู่ด้วย โดยที่ปริมาณกำมะถันและเถ้าในถ่านหินหรือคุณภาพถ่านหินมีความสำคัญในการกำหนดราคาถ่านหิน ดังนั้นกระบวนการขจัดกำมะถันและเถ้าจึงเป็นที่น่าสนใจในการศึกษา ในที่นี้จะขอกล่าวเฉพาะกระบวนการขจัดกำมะถันก่อนนำถ่านหินไปเผาไหม้ (PCC) เท่านั้น

### 2.2.1 กระบวนการขจัดกำมะถันโดยวิธีทางกายภาพ

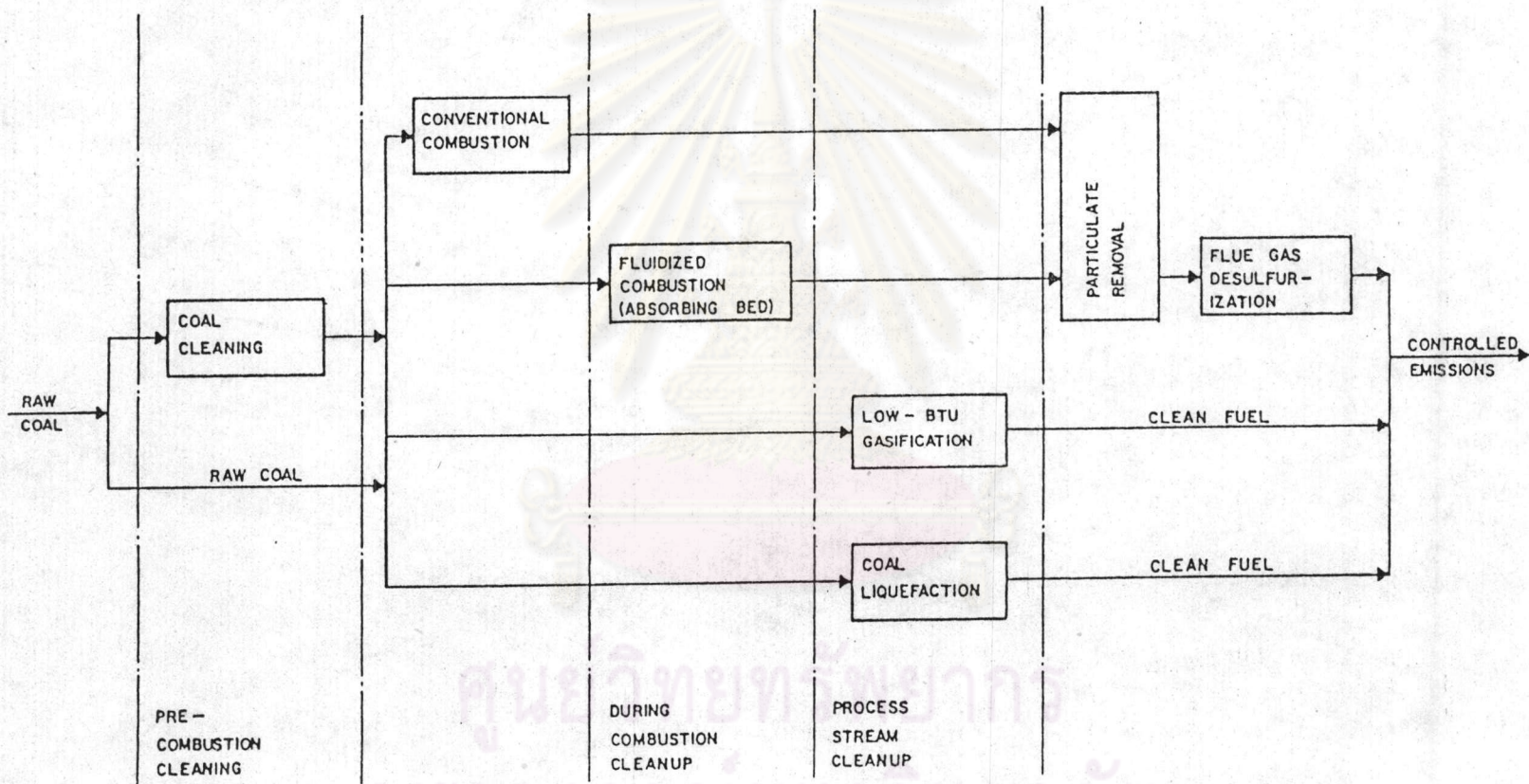
การขจัดกำมะถันโดยวิธีกายภาพนั้นเป็นการขจัดกำมะถันไพไรต์โดยอาศัยสมบัติ



รูปที่ 2.5 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์พวก heterocyclic ring (5)



รูปที่ 2.6 ลักษณะโครงสร้างของก่อด้านอินทรีย์ของสารประกอบพวกคลอโรฟิลล์  
ในโครงสร้างของถั่วหิน (4)



รูปที่ 2.7 การควบคุมการปล่อยมลพิษก๊าซโดยกระบวนการทำความสะอาดและการเตรียมถ่านหิน (6)

ความแตกต่างของความด่างจำเพาะ โดยส่วน maceral ของถ่านหินมีความด่างจำเพาะ 1.15-1.5 ส่วนกำมะถันไพไรต์มีความด่างจำเพาะ 4.8-5.0 ดังแสดงในตารางที่ 2.5 กระบวนการนี้กระทำหลังจากถ่านหินผ่านการบดจนเป็นขนาดเล็กแล้ว แต่กระบวนการนี้ไม่สามารถขจัดส่วนกำมะถันอินทรีย์ได้เพราะอยู่ในโครงสร้างของถ่านหิน ตัวอย่างของกระบวนการแบบนี้ได้แก่ Froth flotation, Oil agglomeration และ Magnetic cleaning เป็นต้น แม้ว่า การขจัดกำมะถันทางกายภาพมีค่าลงทุนค่อนข้างต่ำ แต่ขจัดได้เฉพาะกำมะถันและเถ้าที่จับหลวม ๆ อยู่กับถ่านหินเท่านั้น

ตารางที่ 2.5 สมบัติทางกายภาพของถ่านหินส่วน maceral และส่วนแร่ (6)

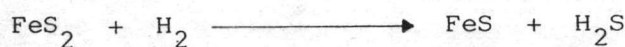
Property	Coal macerals	Minerals	
		(excluding pyrite)	Pyrite
Color	Black	Grey	Golden
Specific gravity	1.15-1.5	2.2-3.9	4.8-5.0
Reflectance (%)	0.5-7.5	4-8	42-47
Hardness (Mohs' scale)	2.1-2.5	2.0-4.5	6.0-6.5
Wettability (contact angle)			
(deg)	49-68	11-15	60-75
Magnetic susceptibility			
(cgs)	-0.5 to -0.6	-20 to +400	+40 to +65
Dielectric constant	2.0-2.5	4.7-7.8	5.2-8.5

### 2.2.2 กระบวนการขจัดกำมะถันโดยวิธีทางเคมี

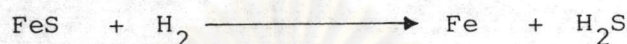
การขจัดกำมะถันโดยวิธีทางเคมีนี้อาจทำร่วมกับกระบวนการขจัดกำมะถันโดยวิธีทางกายภาพก็ได้ ถ่านหินทำปฏิกิริยากับสารเคมีภายใต้สภาวะที่เหมาะสม กระบวนการทางเคมีนี้สามารถขจัดทั้งกำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์ได้ ปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญมี ปฏิกิริยาไฮโดร-จิเนชัน (hydrogenation) ปฏิกิริยาออกซิเคชัน (oxidation) ปฏิกิริยากับสารละลายเบส เป็นต้น

ก) ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) (4,8)

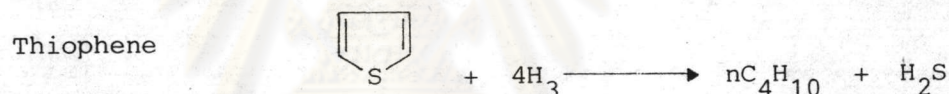
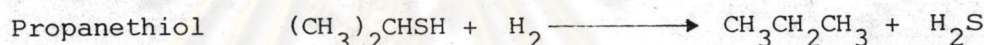
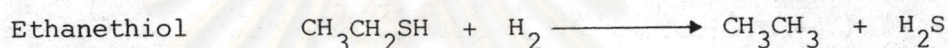
กำมะถันไพไรต์ทำปฏิกริยากับก๊าซไฮโดรเจนได้สารประกอบซัลไฟด์ของเหล็ก และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์



และที่อุณหภูมิสูงกว่า 230 °ซ

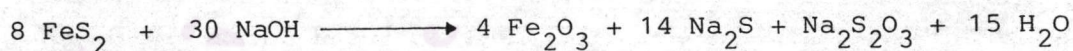


กำมะถันอินทรีย์ในด้านหินพวก thiol, sulfides, disulfides, thiophene ทำปฏิกริยากับก๊าซไฮโดรเจนได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

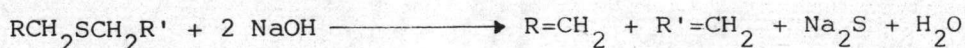
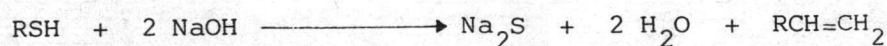


ข) ปฏิกริยากับสารละลายเบส (7)

กำมะถันไพไรต์ทำปฏิกริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้เป็นสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก เป็นต้น



กำมะถันอินทรีย์เช่น สารประกอบ mercaptan และสารประกอบซัลไฟด์ทำปฏิกริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการต่อไปนี้

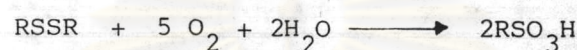
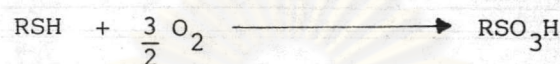


ค) ปฏิกริยาที่น่าสนใจอันหนึ่งคือปฏิกริยาออกซิเดชัน (oxidation) (4,8) โดยใช้สารออกซิไดซ์ (oxidizing agent) ต่าง ๆ เช่น ก๊าซออกซิเจน สารละลายเพอร์ริกซัลเฟต สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันไพไรต์เป็นดังนี้



ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันอินทรีย์ได้สารประกอบกรดซัลโฟนิก (sulfonic acid)



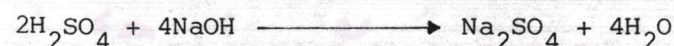
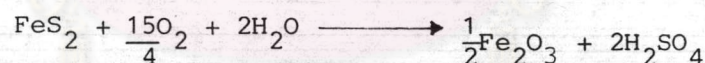
การใช้สารละลายกรด เช่น กรดไนตริก (9) เป็นสารออกซิไดซ์ ซึ่งสมการปฏิกิริยาเป็นดังนี้



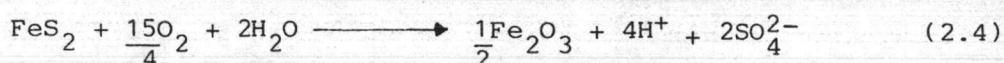
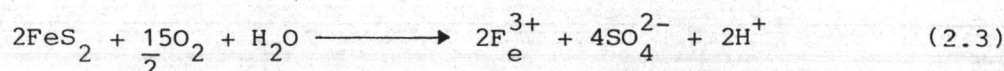
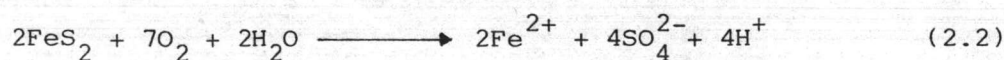
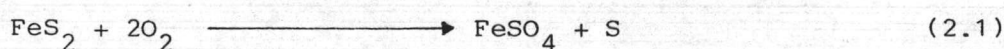
และปฏิกิริยาข้างเคียงคือ

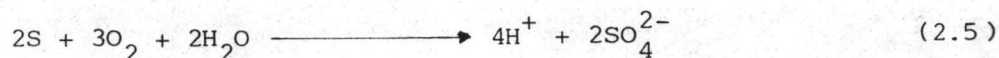


การใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโซเดียมคาร์บอเนต ร่วมกับก๊าซออกซิเจน (7) คือ



ปฏิกิริยาออกซิเดชันดังกล่าวให้ผลในการลดกำมะถันได้แต่ต้องใช้สภาวะค่อนข้างรุนแรง คืออุณหภูมิสูง สารออกซิไดซ์ที่ใช้สภาวะไม่ค่อนข้างรุนแรงเท่าคือ สารละลายไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ซึ่งมีความน่าสนใจคือ สามารถให้ก๊าซออกซิเจนได้อย่างสม่ำเสมอตลอดปฏิกิริยา เมื่อไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์แตกตัวให้ก๊าซออกซิเจนออกมาทำปฏิกิริยา (10) คือ



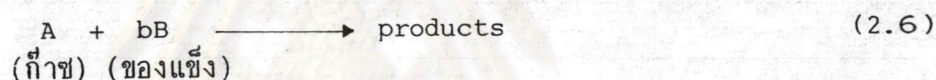


โดยสมการ (2.1) และ (2.5) เกิดน้อยมาก ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดขึ้นได้เองในสภาวะปกติ ที่อุณหภูมิห้องและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction)

### 2.3 ทฤษฎีกลไกการเกิดปฏิกิริยา

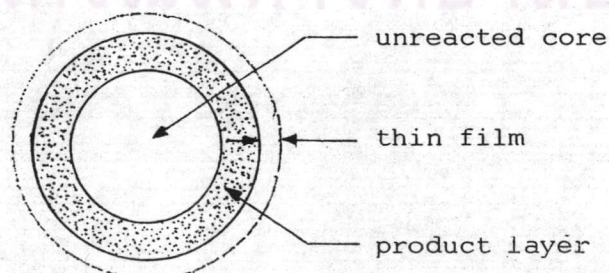
การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันในสารละลายเป็นระบบของปฏิกิริยาสหพันธ์ (heterogeneous reaction) มีความยุ่งยากกว่าปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous reaction) โดยสมการอัตราความเร็วมีมากกว่าหนึ่งสถานะ (11) ดังนั้นสมการอัตราความเร็วรวมต้องพิจารณาทั้งการถ่ายเทมวลสาร (mass transfer) และจลนศาสตร์เคมี (chemical kinetics)

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาคือ โมเลกุลของสาร A เข้าทำปฏิกิริยากับของแข็ง B



กระบวนการของปฏิกิริยาเกิดตามแบบจำลอง shrinking core model ของ Levenspiel (11) ซึ่งสมมุติอนุภาคด้านหินเป็นทรงกลม โดยก๊าซ A เข้าทำปฏิกิริยาที่แกนในที่มีอนุภาคคงที่ และเป็นปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับ (irreversible) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งแยกได้เป็น 3 ขั้นตอนจากการเข้าทำปฏิกิริยาของออกซิเจนคือ

1. ก๊าซออกซิเจนแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม (thin film) ไปยังผิวของด้านหิน
2. ก๊าซออกซิเจนซึมผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ (product layer) ไปยังแกนในที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา
3. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซออกซิเจนกับกำมะถันไฟโรไซต์ในด้านหิน



รูปที่ 2.8 รูปแบบอนุภาคด้านหินในสารละลาย



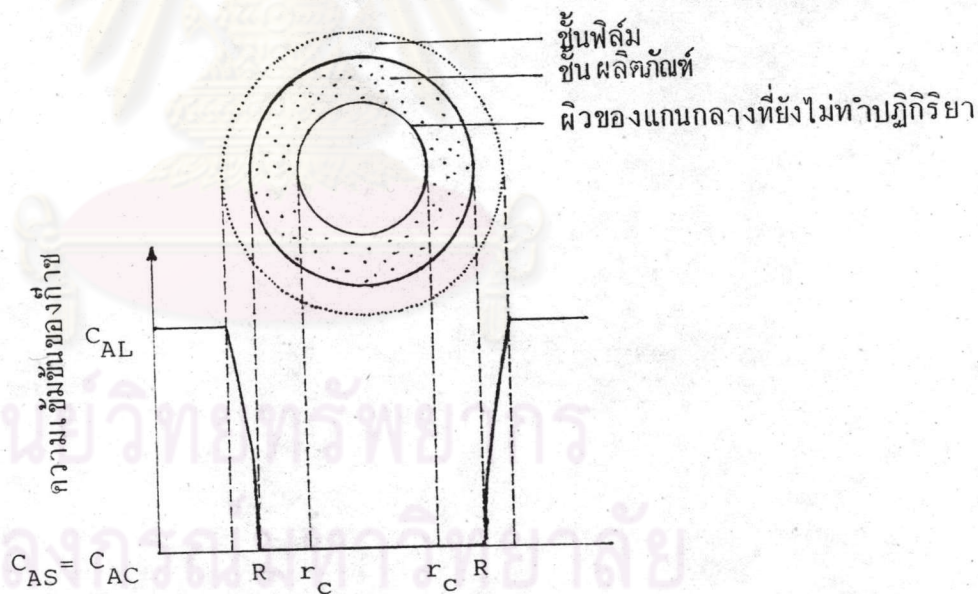
สมมุติฐานในการเข้าทำปฏิกิริยาคือ

- ก. ปริมาณด้านหน้าต่อสารละลายคงที่ทุกจุดในเครื่องปฏิกรณ์
- ข. สมบัติของอนุภาคด้านหน้าเหมือนกันหมดทุกอนุภาค
- ค. อนุภาคด้านหน้าเป็นทรงกลมและขนาดเท่ากันทุกอนุภาค
- ง. สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลผ่านชั้นฟิล์มสู่ผิวด้านหน้ามีค่าคงที่
- จ. ชั้นตอนที่ช้าที่สุดถือเป็นขั้นตอนควบคุมในปฏิกิริยาทั้งหมด
- ฉ. อุณหภูมิทุกจุดในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากันหมด

กลไกปฏิกิริยาควบคุมด้วยขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งของสามขั้นตอนดังกล่าว ในที่นี้จะแสดงถึงโมเดลของแต่ละขั้นตอนคือ

1. การควบคุมด้วยการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม (liquid film diffusion control)

ถ้าพิจารณาความต้านทานของฟิล์มเป็นตัวควบคุมอัตราความเร็ว นั่นคือเป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยา



รูปที่ 2.9 แสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นก๊าซ A เมื่อการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

กำหนดให้ค่าผลต่างความเข้มข้น  $C_{AL} - C_{AS}$  คงที่ตลอดเวลา ตามรูปที่ 2.9 เราเขียนความสัมพันธ์ได้ว่า

$$dN_B = b dN_A \quad (2.7)$$

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

$$= b k_L (C_{AL} - C_{AS})$$

เมื่อ  $C_{AS} = 0$

$$-\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = b k_L C_{AL} \quad (2.9)$$

สำหรับปริมาตรหรือรัศมีแกนกลางที่ลดลง สมการ 2.7 เขียนใหม่ได้ว่า

$$\begin{aligned} -dN_B &= -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4\pi r_c^3}{3}\right) \\ &= -4\pi \rho_B r_c^2 dr_c \end{aligned} \quad (2.10)$$

แทนค่าสมการ (2.9) ใน (2.8) จะได้อัตราความเร็วของปฏิกิริยาในเทอมของรัศมีแกนในที่เล็กลง

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} = b k_L C_{AL} \quad (2.11)$$

ถ้าจัดรูปสมการ (2.11) และอินทิเกรต ได้สมการสำหรับแกนกลางที่มีขนาดเล็กลงตามเวลานั้นคือ

$$\begin{aligned} -\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c &= b k_L C_{AL} \int_0^t dt \\ t &= \frac{\rho_B R}{3 b k_L C_{AL}} \left[ 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

ถ้า  $r_c = 0$  ทำให้  $\tau = \frac{\rho_B R}{3 b k_L C_{AL}} \quad (2.13)$

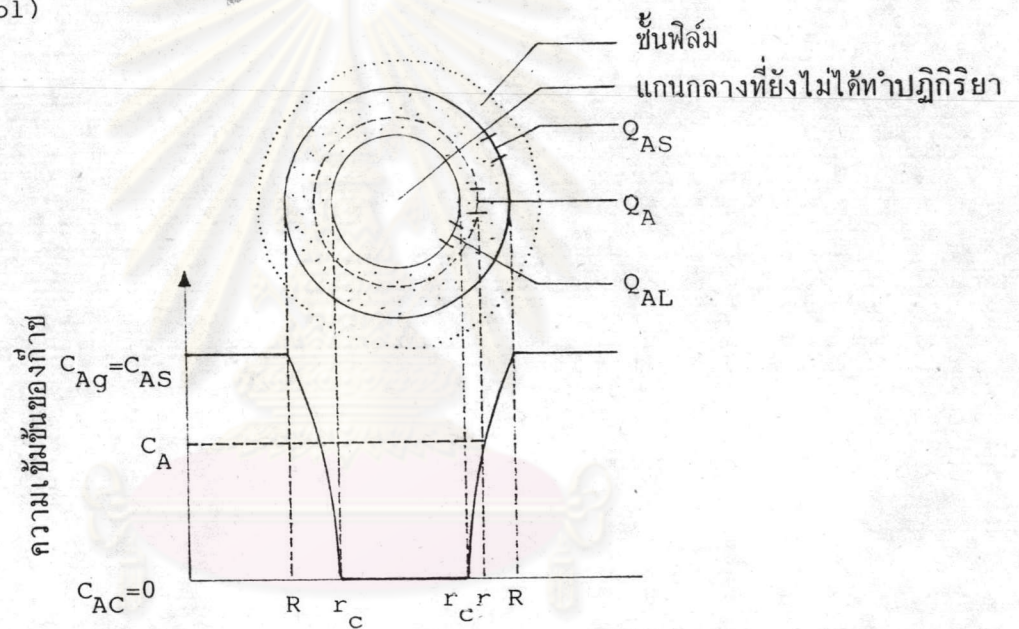
หรือสมการในรูปของรัศมีของแกนกลางกับอัตราส่วนเวลาระหว่างเวลาใด ๆ กับเวลาที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ นั้นคือ

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

หรือในเทอมของสัดส่วนการเปลี่ยน (conversion)

$$\begin{aligned}
 1 - X_B &= \frac{\text{ปริมาณแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา}}{\text{ปริมาณทั้งหมดของอนุภาค}} \\
 &= \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \\
 \frac{t}{\tau} &= X_B \qquad (2.14)
 \end{aligned}$$

2. การควบคุมด้วยการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ (diffusion through product layer control)



รูปที่ 2.10 แสดงผลโปรไฟล์ความเข้มข้นก๊าซ A เมื่อการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

เนื่องจากอัตราการลดขนาดหรือรัศมีของแกนกลางช้ากว่าอัตราความเร็วของการแพร่กระจายของก๊าซเข้าสู่แกนกลางประมาณ 1000 เท่า ประมาณอย่างคร่าว ๆ เท่ากับอัตราส่วนของความหนาแน่นระหว่างของแข็งกับก๊าซ ด้วยเหตุนี้ขนาดของแกนกลางที่เวลาใด ๆ คิดได้ว่ามีค่าคงที่ ตามรูปที่ 2.10 จากสมมุติฐานนี้ช่วยให้การแก้สมการง่ายขึ้น ดังนั้นอัตราความเร็วของปฏิกิริยาที่เวลาใดเวลาหนึ่ง คือ อัตราการซึมผ่านของก๊าซ A เข้าสู่ผิวบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{AS} = 4\pi r_c^2 Q_{AC} = \text{ค่าคงที่} \quad (2.15)$$

ถ้าอัตราการถ่ายเทมวลต่อหน่วยพื้นที่ (flux) ของ A ในชั้นผลิตภัณฑ์เป็นไปตามรูปแบบสามการของ Fick's law สำหรับการแพร่กระจายของจำนวนโมลที่เท่ากันและสวนทางกัน (equimolar counter diffusion) นั่นคือ

$$Q_A = -D \frac{dc_A}{dr} \quad (2.16)$$

แทนค่าสมการ (2.15) ใน (2.14) จะได้สมการในเทอมของรัศมี r

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D \frac{dc_A}{dr} \quad (2.17)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D \int_{C_{AL}=C_{AS}}^{C_{AC}} dc_A$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D c_{AL} \quad (2.18)$$

ในส่วนที่สองของการวิเคราะห์ สำหรับการแพร่กระจายของก๊าซผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ขนาดของแกนกลางจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ดังนั้นชั้นผลิตภัณฑ์จะหนาขึ้นมีผลต่อการแพร่ของ A ทำให้ช้าลง ดังนั้นเมื่อเปลี่ยนค่า  $N_A$  ในเทอมของ  $r_c$  จะได้ว่า

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

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b D c_{AL}} \left[ 1 - 3 \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (2.19)$$

$$\text{เมื่อ } r_c = 0 \text{ ทำให้ } \tau = \frac{\rho_B R^2}{6b D c_{AL}} \quad (2.20)$$

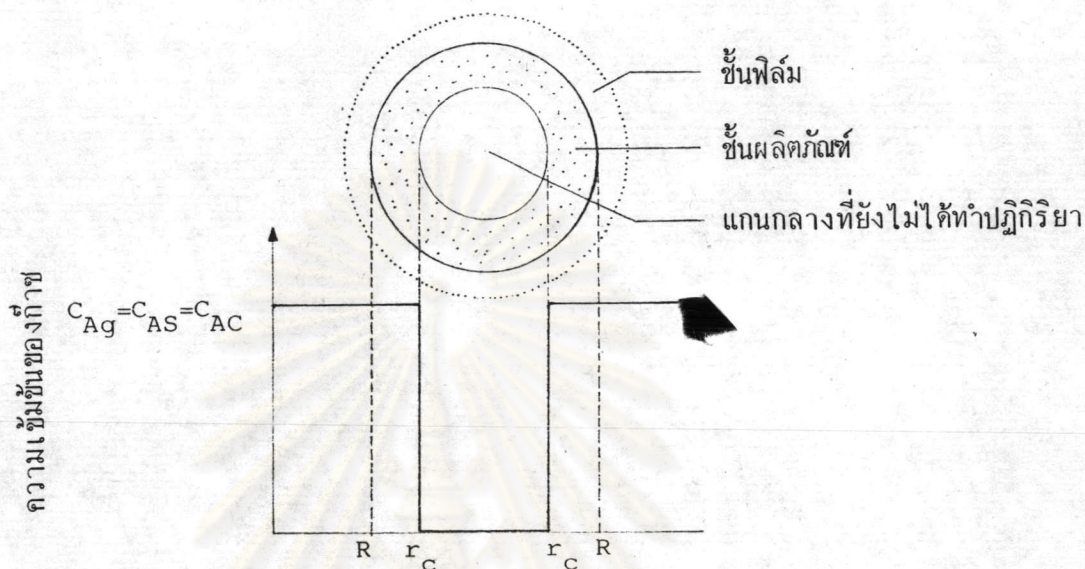
$$\text{ดังนั้น } \frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (2.21)$$

หรือในเทอมของความสัมพัทธ์ระหว่างเวลากับสัดส่วนการเปลี่ยน (conversion)

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (2.22)$$

### 3. การควบคุมด้วยปฏิกิริยาเคมี (chemical reaction control)

เมื่อพิจารณาความแตกต่างของความเข้มข้นภายในอนุภาคระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวควบคุม



รูปที่ 2.11 แสดงผลโปรไฟล์ความเข้มข้นก๊าซ A เมื่อการเกิดปฏิกิริยาควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

เมื่อปริมาณมวลที่ทำปฏิกิริยาเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับพื้นที่ของอนุภาค ดังนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาตามรูปที่ 2.11 คือ

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_S C_{AL} \quad (2.23)$$

แทนค่า  $N_B$  ในเทอมของรัศมีจะได้

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk_S C_{AL} \quad (2.24)$$

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk_S C_{AL} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B}{bk_S C_{AL}} (R - r_c) \quad (2.25)$$

เมื่อ  $r_c = 0$  ทำให้  $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_S C_{AL}} \quad (2.26)$

$$\text{ดังนั้น} \quad \frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r}{R_C} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (2.27)$$

ความต้านทานของชั้นฟิล์ม ชั้นผลิตภัณฑ์และปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราการเปลี่ยนแปลงของอนุภาค

เมื่อพิจารณาขั้นตอนกลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับถ่านหินจะเห็นว่าความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนรอบอนุภาคถ่านหินคงที่สม่ำเสมอ อนุภาคถ่านหินเคลื่อนที่อยู่ในสารละลายตลอดเวลา ดังนั้นความต้านทานในชั้นฟิล์มน้อยมากไม่มีผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา ขั้นตอนที่น่าจะมีความสำคัญคือ ขั้นตอนการแพร่ของออกซิเจน ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ และหรือขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของแกนกลางลดลง ส่วนความต้านทานของชั้นผลิตภัณฑ์น้อยในระยะเริ่มต้นแล้วจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามความหนาของชั้นผลิตภัณฑ์

ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบอนุกรมและความเข้มข้นเป็นสมการเชิงเส้น ดังนั้น

$$\begin{aligned} t_{\text{total}} &= t_{\text{film alone}} + t_{\text{product alone}} + t_{\text{rxn alone}} \\ \tau_{\text{total}} &= \tau_{\text{film alone}} + \tau_{\text{product alone}} + \tau_{\text{rxn alone}} \\ -\frac{1}{S_{\text{ex}}} \frac{dN_B}{dt} &= \frac{bC_A}{\frac{1}{k_g} + \frac{R(R-r_c)}{r_c De} + \frac{R^2}{r_c^2 k_s}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

หรือ

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{bC_A/\rho_B}{\frac{r_c^2}{R^2 k_g} + \frac{(R-r_c)r_c}{R De} + \frac{1}{k_s}} \quad (2.29)$$

การศึกษาแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา สมมุติฐานที่ใช้คือ การเกิดปฏิกิริยาคำเนินไปอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่อง (batch reactor) สามารถเขียนได้ว่า

อัตราการหายไปของ A = อัตราการเปลี่ยนแปลงของโมล A ต่อหน่วยปริมาตร

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} \quad (2.30)$$

เมื่อปริมาตรคงที่ 
$$- \frac{dC_A}{dt} = - r_A \quad (2.31)$$

สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเขียนในเทอมของความเข้มข้นและอุณหภูมิ ดังนี้

$$- r_A = k C_A^n = k_0 e^{-E/RT} C_A^n \quad (2.32)$$

สมการ 2.3 เขียนในลอการิทึมได้ว่า

$$\log(-r_A) = \log k + n \log C_A \quad (2.33)$$

เมื่อโมลของ A ที่เหลืออยู่ 
$$= N_{A0} (1 - \alpha_A)$$

ทำให้ 
$$\int_0^{t_R} dt = \int_0^{\alpha_{Af}} \frac{N_{A0}}{r_A \cdot V} d\alpha_A$$

ดังนั้นเวลาของการเกิดปฏิกิริยา  $t_R$  คือ

$$\begin{aligned} t_R &= N_{A0} \int_0^{\alpha_{Af}} \frac{d\alpha_A}{r_A \cdot V} \\ &= C_{A0} \int_0^{\alpha_{Af}} \frac{d\alpha_A}{r_A} \end{aligned} \quad (2.34)$$

กำหนดให้  $x$  = โมลของ A ที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยปริมาตร

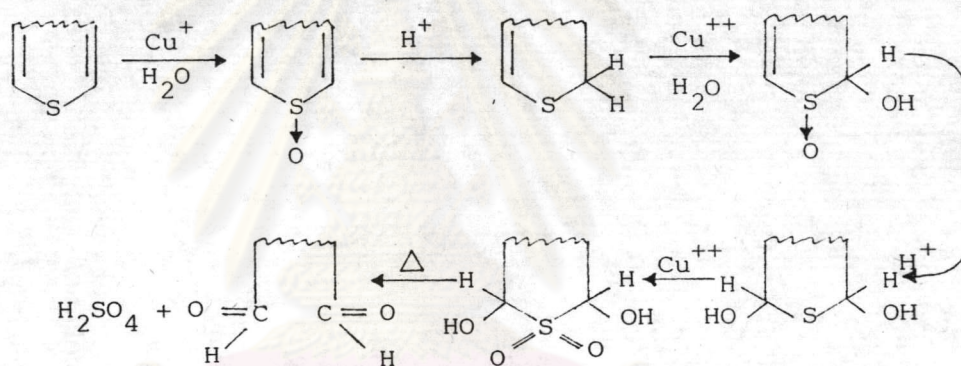
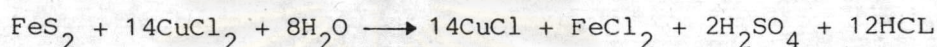
สมการเขียนในเทอมของ  $x$  ได้เป็น

$$t_R = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx}{r_A} \quad (2.35)$$



## 2.4 ผลงานวิจัยต่างประเทศ

Ludmila Lompa-Krzymien (12) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยใช้สารละลาย cupric ions เป็นตัวออกซิไดซ์ สารละลายที่ใช้คือ คิวพริกคลอไรด์ (cupric chloride) ความเข้มข้นร้อยละ 5-10 ถ่านหินที่ใช้คือ ถ่านหิน Prince จาก Nova Scotia ที่มีกำมะถันสูง 4.9% โดยน้ำหนัก ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน ปริมาณถ่านหิน 2 กรัมต่อสารละลาย 10 มล. อุณหภูมิ 150-200 °ซ เป็นเวลา 1 ชม. สามารถขจัดกำมะถันได้หมด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

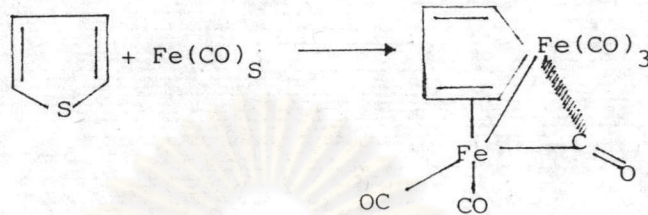


ผลที่ได้สามารถลดกำมะถันได้ร้อยละ 100 ทั้งกำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์ และแสดงผลการลดปริมาณเถ้าได้ประมาณร้อยละ 50 จากปฏิกิริยาข้างต้นนี้จะได้เกลือของทองแดงสีเขียวคือ คิวพรัสคลอไรด์ (cuprous chloride) ซึ่งอาจแยกและ regenerate ด้วยออกซิเจนเพื่อนำกลับมาใช้ได้ อีก สารละลาย cupric ions ที่ให้ผลใกล้เคียงกับสารละลายคิวพริกคลอไรด์คือ สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต (copper sulfate)

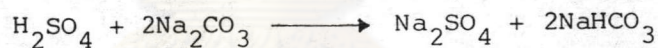
Clifford R. Porter et al (13) ศึกษาการขจัดกำมะถันอินทรีย์จากถ่านหินโดยใช้สารประกอบพวก metal carbonyl เช่น ไอรอน เพนตาคาร์บอนิล (iron pentacarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) และนำภายใต้สภาวะที่เป็นด่างปานกลาง (pH 7.5-10.7) โดยใช้ถ่านหิน No. 6 seam, Ohio ขนาด 200 เมช อุณหภูมิ 55-120 °ซ เวลา 4-72 ชม. ปริมาณถ่านหิน 100 กรัม ผสมกับสารละลายโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์แล้วเติม 75% เมทานอล



600 มล. กวนให้เข้ากันผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปแล้วเติมไอรอน เพนตาคาร์บอนิว 61.1 กรัม หลังปฏิกิริยาล้างด้วย 75% เมทานอล แล้วจึงอบแห้ง ผลที่ได้สามารถลดปริมาณกำมะถันอินทรีย์ได้ร้อยละ 90 ปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันอินทรีย์ในด้านหิน



Ames Oxydesulfurization (14) เป็นกระบวนการขจัดกำมะถันโดยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.15-0.20 โมลาร์ ขนาดถ่านหิน 200-250 ไมครอน ปริมาณถ่านหิน 30-60 กรัมต่อสารละลาย 400-500 มล. อุณหภูมิ 150 °ซ ความดันออกซิเจน 3.52 กก./ตารางซม. ระยะเวลา 1 ชม. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



สามารถขจัดกำมะถันรวมได้ประมาณร้อยละ 67-70 ขจัดกำมะถันไพไรต์ได้ร้อยละ 95 โดยการลดกำมะถันจะมีผลในช่วง 90 นาทีแรก หลังจากนั้นการลดกำมะถันจะไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ซึ่งช่วงแรกเป็นการลดกำมะถันไพไรต์ช่วงหลังเป็นการลดกำมะถันอินทรีย์ จากการทดลองนี้พบว่าลักษณะปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันไพไรต์ที่เกิดขึ้น เป็นแบบควบคุมด้วยการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ (diffusion through product layer control) และสามารถแสดงด้วยความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนแปลง (conversion) กับเวลาดังนี้

$$x = 1 - \left[ \frac{1}{2} + \cos \left[ \frac{4\pi}{3} + \frac{1}{3} \arccos \left( \frac{2t}{\tau} - 1 \right) \right] \right]^3$$

ซึ่งค่าการแพร่ประสิทธิผล (effective diffusivity) คือ

$$De = \frac{\rho R^2}{6bC\tau}$$

$x$  = สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของไพไรต์, เทอมไร้หน่วย

$t$  = เวลาของการเกิดปฏิกิริยา, วินาที

- $\tau$  = เวลาการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์, วินาที  
 $De$  = ค่าการแพร่ประสิทธิผล,  $m^2/\text{วินาที}$   
 $\rho$  = ความหนาแน่นโมลาร์ของไฟไรต์, กิโลโมล/ $m^3$   
 $R$  = รัศมีอนุภาค, เมตร  
 $b$  = สัมประสิทธิ์ stoichiometric  
 $C$  = ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในสารละลาย, กิโลโมล/ $m^3$

เนื่องจากปฏิกิริยาเป็นแบบควบคุมด้วยการแพร่ผ่านชั้นเถ้า สำหรับการแพร่ซึ่งมีค่าพลังงานกระตุ้นตามรูปแบบ Arrhenius เท่ากับ  $22.6 \times 10^6$  จูล/กิโลโมล

David J. Boron et. al. (15) ศึกษาการขจัดกำมะถันด้วยสารละลายไฮโดรเจนโครเจนเปอร์ออกไซด์ และสารละลายผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับกรดซัลฟูริก กรดซัลฟูริก กรดอะซิติก โดยใช้ขนาดถ่านหิน  $48 \times 100$  เมช ปริมาณถ่านหิน 20 กรัม ต่อสารละลาย 120 มล. อุณหภูมิ 23–100 °ซ ระยะเวลา 1–2 ชม. พบว่าการใช้สารละลายผสมสามารถลดกำมะถันไฟไรต์ลงได้แตกต่างกันโดยสารละลายผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 15% กับกรดซัลฟูริก 4.4% สามารถลดกำมะถันไฟไรต์ได้มากกว่าร้อยละ 90 ส่วนกำมะถันอินทรีย์ไม่ปรากฏว่าลดลง

Nicholar P. Vasilakos และ Cathy S. Clonton (16) ศึกษาการขจัดกำมะถันด้วยสารละลายผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับกรดซัลฟูริก โดยใช้ขนาดถ่านหิน  $200 \times 325$  เมช ปริมาณถ่านหิน 20 กรัม ต่อสารละลาย 300 มล. อุณหภูมิ 25 °ซ ระยะเวลา 1–4 ชม. พบว่าสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 15% ใน 0.1 นอร์มอล กรดซัลฟูริก สามารถลดกำมะถันไฟไรต์ได้ร้อยละ 30–73 ลดเถ้าได้ร้อยละ 35–45

D. Slagel Y. T. Shah and J. B. Joshi (17) ศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันด้วยก๊าซออกซิเจน เป็นรูปแบบการแขวนลอยเม็ดถ่านหินในน้ำ (slurry) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบดังกวน (stirred autoclave) ขนาด 2 ลิตร โดยใช้ถ่านหินขนาดต่ำกว่า 100 เมช อุณหภูมิอยู่ในช่วง 150–200 °ซ ใช้ความดันออกซิเจน 0.69–3.44 MPa ความเข้มข้นของถ่านหิน 0.025–0.22 กก./ลิตร ระยะเวลา 40 นาที อัตราการกวน 16.6 รอบ/วินาที จากข้อมูลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาของกำมะถันไฟไรต์ให้ผลสอดคล้องกับอัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับสองคือ

$$\frac{dC}{dt} = -k_{2P} C_S^2$$

$$\text{ซึ่ง } k_{2P} = 1.14 \times 10^4 \exp(-46.5 \times 10^6 / RT)$$

และอัตราเร็วปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับค่าความดันรวมในช่วง 3.44-6.88 MPa เมื่อให้ค่าความดันย่อยของออกซิเจน (partial pressure) มีค่าคงที่ค่าหนึ่ง ค่า  $k_{2P}$  เป็นค่าคงที่ของอัตราจลนศาสตร์ขึ้นกับอุณหภูมิและความดันย่อยของออกซิเจนซึ่งพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ  $46.5 \times 10^6$  จูล/กิโลโมล ที่ความดันย่อยออกซิเจน 1.6 MPa และความดันรวม 6.89 MPa

การศึกษาหาขั้นตอนที่เป็นตัวควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาโดยอาศัยรูปแบบ shrinking core model สำหรับกรณีการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เป็นขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยาทั้งหมด (diffusion through product layer) สามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนกับเวลาได้เป็น

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$$

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

จากข้อมูลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันที่สอดคล้องกับรูปแบบการควบคุมด้วยการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ ซึ่งการแพร่มีค่าพลังงานกระตุ้นของค่าการแพร่ประสิทธิผล ( $De$ ) เท่ากับ  $33 \times 10^6$  จูล/กิโลโมล

สำหรับปฏิกิริยาของกำมะถันอินทรีย์เป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ โดยมีค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเท่ากับ

$$k_{0O} = 2.1 \times 10^4 \exp(-78.9 \times 10^6 / RT) \text{ (kg of S/kg of coal-S)}$$

มีค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเท่ากับ  $78.9 \times 10^6$  จูล/กิโลโมล

$C_S$  = ความเข้มข้นของไพไรต์ในถ่านหิน, กิโลโมล/ลบ.ม.

$k_{2P}$  = ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับสองของไพไรต์,  $m^3$ /กิโลโมล-วินาที

$De$  = ค่าการแพร่ประสิทธิผล,  $m^2$ /วินาที

$\tau$  = เวลาการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์, วินาที

$\rho_B$  = ความหนาแน่นโมลาร์ของไพไรต์, กิโลโมล/ $m^3$

$R$  = รัศมีของอนุภาค, เมตร

$C_{AL}$  = ความเข้มข้นของกำมะถันในสารละลาย, กิโลโมล/ $m^3$

## 2.5 ผลงานวิจัยในประเทศ

วิทยา ปั่นสุวรรณ (18) ได้ศึกษาการขจัดกำมะถันด้วยสารละลายเพอริกซัลเฟต ใช้ถ่านหินแม่เมาะขนาด 100-250 ไมครอน ที่อุณหภูมิ 100 °ซ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาณถ่านหินต่อสารละลาย 50 กรัมต่อสารละลาย 500 มล. เวลา 4 ชม. โดยขจัดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 30 ขจัดกำมะถันไพไรต์ได้ร้อยละ 30 ปริมาณเถ้าถูกขจัดออกร้อยละ 17 สารละลาย regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจนตลอดเวลา

สมชัย อัครทิวา, ประเสริฐ กลกิจสกุลผล (19) ใช้ถ่านหินเหมืองกระบี่ขนาด 100-200 ไมครอน ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 นอร์มอล อุณหภูมิ 80 °ซ ความดัน 1 atm เวลา 1 ชม. สามารถลดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 48 ลดปริมาณเถ้าร้อยละ 10.3 ปริมาณความร้อนเพิ่มขึ้นร้อยละ 13.5

กัณฑิมา ศิริจีระชัย (20) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากแหล่งแม่ตึบ ขนาด 150-250 ไมครอน โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ ปริมาณถ่านหิน 100 กรัม ต่อสารละลาย 500 มล. อุณหภูมิ 100-120 °ซ เวลา 1 ชม. สามารถลดกำมะถันรวมร้อยละ 32.75 ลดกำมะถันไพไรต์ร้อยละ 60.56 ลดกำมะถันซัลเฟตร้อยละ 85.33 เมื่อใช้ก๊าซออกซิเจนช่วยออกซิไดซ์ด้วยความดัน 1.44-3.85 กก./ตร.ซม. สามารถลดกำมะถันรวมร้อยละ 38.43 ลดกำมะถันไพไรต์ร้อยละ 66.20 ลดกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 85.33

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย