



บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ถ่านหินและการจำแนกถ่านหิน

ในทางธรณีวิทยาถือว่า ถ่านหินเป็นหินตะกอน (Sedimentary rocks) ชนิดหนึ่งซึ่งแตกต่างจากหินตะกอนชนิดอื่นตรงที่ว่าประกอบด้วยสารอินทรีย์เป็นส่วนใหญ่ โดยทั่วไปมีสีเข้มตั้งแต่สีน้ำตาลถึงดำสนิท องค์ประกอบหลัก ได้แก่ สารไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีธาตุออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถันอยู่ในโครงสร้าง ความชื้น และมักมีสารประกอบอินทรีย์ปะปนอยู่ด้วยเสมอ

ถ่านหิน กำเนิดขึ้นโดยการสะสมของอินทรีย์สารจำนวนมากในสภาพแวดล้อมที่เหมาะสม เก็บรักษาไว้ในกระบวนการทางธรณีวิทยา และผ่านการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กายภาพ โดยอิทธิพลจากความร้อนและความกดดันผ่านช่วงเวลาร้อยล้านปี ถ่านหินที่มีอายุมากจะมีศักดิ์สูงขึ้น ดังนั้นถ่านหินแต่ละแหล่งจึงมีอายุไม่เท่ากันและมีคุณสมบัติแตกต่างกันตามถิ่นกำเนิด

นักธรณีวิทยา ได้จัดแบ่งถ่านหินโดยคำนึงถึงคุณภาพในการให้พลังงาน ดังนี้

ก. พีท (Peat) ประกอบด้วยซากพืชซึ่งได้สลายตัวไปแล้วบางส่วน ยังปรากฏให้เห็นร่องรอยของเนื้อไม้อยู่ มีปริมาณออกซิเจนและน้ำค่อนข้างสูง ให้ค่าความร้อนน้อย เมื่อติดไฟจะมีควันมาก

ข. ลิกไนต์ (Lignite) หรือถ่านหินสีน้ำตาล (Brown Coal) เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำสุด วิวัฒนาการมาจากพีทและยังมีร่องรอยของเนื้อไม้อยู่ มีสีน้ำตาล มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง (อาจถึง 30%) ความชื้นสูง (30-70%) ให้ค่าความร้อนต่ำ ถ่านประเภทนี้ไม่สามารถจะขนส่งเป็นระยะทางไกลหรือกองเก็บเป็นเวลานานได้ เพราะมีโอกาสเกิดการติดไฟได้เอง (Spontaneous Combustion)

ค. ซับบิทูมินัส (Sub-bituminous) เป็นถ่านหินที่มีสีดำคล้ำขี้ผึ้ง ให้ค่าความร้อนสูงกว่าลิกไนต์ สามารถนำไปแปรสภาพเป็นเชื้อเพลิงเหลว หรือ ก๊าซได้ (Liquid and Gaseous Fuels)

ง. บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินเนื้อแน่น มีลักษณะแข็งและมีสีดำเป็นมันวาว เยิ้มและเกาะตัวเป็นก้อนเมื่อถูกความร้อน (caking) มีเก๋าต่ำ ใ้ควันน้อย ค่าความร้อนสูง เป็นถ่านที่เหมาะสมสำหรับผลิตเป็นถ่านโค้ก นิยมใช้กันแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ

จ. แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพดีที่สุด มีลักษณะดำเป็นเงามัน

มีความวาวสูง มีความแข็งมาก ปริมาณคาร์บอนสูง (อาจถึง 92%) ขณะที่ปริมาณความชื้นต่ำ จุดไฟติดยาก แต่ให้ปริมาณความร้อนสูง

นอกจากนี้ยังมีการจำแนกถ่านหินตามคักตี้ (Rank) ซึ่งเป็นค่าที่วัดความสมบูรณ์ของการเปลี่ยนแปลงทางธรณีวิทยาที่กลายเป็นถ่านหิน โดยวิธีมาตรฐาน ASTM ได้เป็น 4 ชั้นใหญ่ๆ คือ ลิกไนต์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัส และแอนทราไซต์ เรียงจากคุณภาพต่ำถึงสูง พิจารณาจากองค์ประกอบที่สำคัญ คิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก ได้แก่ คาร์บอนคงตัว สารระเหย ความชื้น เถ้า กำมะถันและค่าความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การจัดแบ่งถ่านหินตามคักตี้ โดยวิธี ASTM D-388 (6)

Class	Group	Fixed carbon limits, % (dry m.m.f. basis)		Volatile matter limits, % (dry m.m.f. basis)		Calorific value limits, B.t.u./lb. (moist ¹ m.m.f. basis)		Agglomerating character
		Equal or greater than	Less than	Greater than	Equal or less than	Equal or greater than	Less than	
Anthracitic	Meta-anthracite	88	2	} Non-agglomerating
	Anthracite	92	98	2	8	
	Semianthracite ²	86	92	8	14	
Bituminous	Low-volatile bituminous coal	78	86	14	22	} Commonly agglomerating ³
	Medium-volatile bituminous coal	69	78	22	31	
	High-volatile A bituminous coal	60	31	...	14,000 ⁴	14,000	
	High-volatile B bituminous coal	13,000 ⁴	13,000	
Subbituminous	High-volatile C bituminous coal	11,500	13,000	} Agglomerating
	Subbituminous A coal	10,500	11,500	
	Subbituminous B coal	9,500	10,500	
Lignite	Subbituminous C coal	8,300	9,500	} Non-agglomerating
	Lignite A	8,300	8,300	
	Lignite B	8,300	

¹A.S.T.M. Designation D 388-38. Data from U.S. Bureau of Mines. This classification does not include a few coals, principally non-banded varieties, which have unusual physical and chemical properties and which come within the limits of fixed carbon or calorific value of the high-volatile bituminous and subbituminous ranks. All these coals either contain less than 48% dry m.m.f. fixed carbon or have more than 15,500 moist m.m.f. B.t.u./lb.

²Moist refers to coal containing its natural inherent moisture but not including visible water on the surface of the coal.

³If agglomerating, classify in low-volatile group of the bituminous class.

⁴Coals having 69% or more fixed carbon on the dry m.m.f. basis are classified according to fixed carbon, regardless of calorific value.

⁵There may be non-agglomerating varieties in these groups of the bituminous class, and there are notable exceptions in the high-volatile C bituminous group.

2.2 การวิเคราะห์ถ่านหิน

การวิเคราะห์ถ่านหินมีประโยชน์เพื่อนำไปใช้ในการผลิตต่างๆ ดังนี้

ก. การจำแนกถ่านหิน

ข. การกำหนดราคากถ่านหินตามคุณภาพ

ค. การควบคุมคุณภาพถ่านหิน

ง. การเลือกใช้หรือออกแบบอุปกรณ์การเผาไหม้

จ. การคำนวณปริมาณ เช่น ปริมาณถ่านหินและปริมาณอากาศที่ต้องใช้ในการเผาไหม้

เป็นต้น

การวิเคราะห์ถ่านหินในห้องปฏิบัติการ แบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม คือ

2.2.1. การวิเคราะห์เพื่อจัดแบ่งชั้นคุณภาพถ่านหิน (Proximate Analysis) เป็นการวิเคราะห์แบบประมาณที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ต่างๆที่เกิดขึ้นหลังจากถ่านหินเผาไหม้ภายใต้สภาวะที่กำหนด เป็นการวิเคราะห์เพื่อให้ทราบถึง ปริมาณความชื้น ปริมาณเถ้า ปริมาณสารระเหย และธาตุคาร์บอนคงตัว

องค์ประกอบส่วนใหญ่ของถ่านหินที่วิเคราะห์ได้ คือ

ความชื้น (moisture) พบว่า ถ่านหินที่มีอายุน้อยที่สุดจะมีความชื้นอยู่มาก ครั้นเมื่ออายุมากขึ้น แรงดันต่างๆบนผิวโลกที่กดทับลงบนแนวถ่านหินและความร้อน ทำให้ความชื้นน้อยลง ความชื้นในถ่านหินมี 2 รูปคือ

ก. ความชื้นที่ติดแน่นอยู่ในเนื้อถ่านหิน (inherent moisture) เกิดจากคุณสมบัติของถ่านหิน การดูดความชื้นเข้าไปในเนื้อถ่านหินเป็นปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอายุของถ่านหิน อุณหภูมิและความชื้น แ่ แหล่งกำเนิด

ข. ความชื้นอิสระ (free or accidental moisture) เป็นความชื้นที่ถ่านหินดูดไไว้ที่ผิว ซึ่งจะสูญเสียไปเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ

ความชื้นจะมีผลต่อถ่านหินในแง่ต่างๆ คือ ความชื้นทำให้ถ่านหินมีน้ำหนักเพิ่มมากขึ้น ทำให้สิ้นเปลืองค่าขนส่งโดยเปล่าประโยชน์ ในด้านการใช้งาน เมื่อนำถ่านหินมาเผาไหม้ความชื้นจะระเหยกลายเป็นไอโดยดึงความร้อนให้สูญเสียไปกับก๊าซเสีย (waste gas) ในรูปของความร้อนที่ทำให้อุณหภูมิเพิ่ม (sensible heat) ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (latent heat) แต่มีข้อดีคือ เมื่อความชื้นระเหยไป เนื้อถ่านหินจะพรุน (porous) ทำให้อากาศแทรกผ่านเข้าไปเผาไหม้ได้ดี

เถ้า (ash) คือ ส่วนที่เหลือของสารอนินทรีย์หลังจากการเผาไหม้ โดยสารอนินทรีย์ในถ่านหิน แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

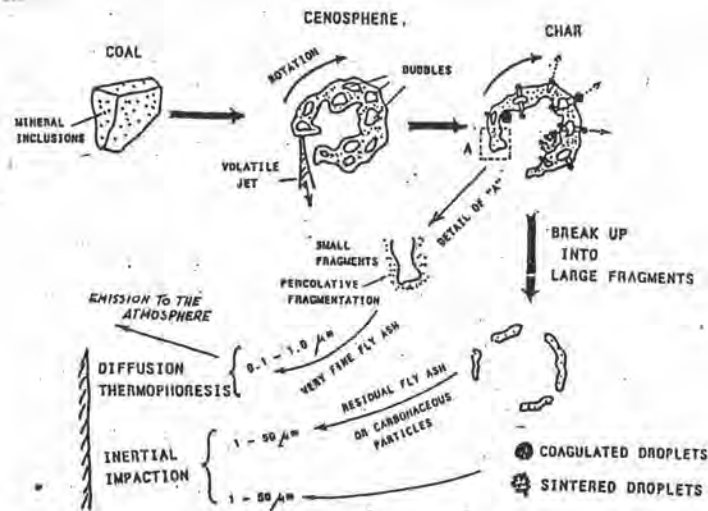
ก. สารอนินทรีย์ซึ่งเป็นองค์ประกอบของสิ่งมีชีวิตที่กลายเป็นเถ้าหิน ได้แก่ แร่ธาตุที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโตของพืชถูกทับถมพร้อมกับซากอินทรีย์ และปรากฏเป็นองค์ประกอบในถ่านหินด้วย เช่น ออกไซด์ของโปตัสเซียม โซเดียม แมกนีเซียม แคลเซียม และซิลิกอน เป็นต้น

ข. สารอนินทรีย์ที่ทับถมลงบนแนวของถ่านหินขณะที่กำลังเกิดการสะสมตัว ได้แก่ ยิปซัม ไพไรต์ หินปูนแอนคิไรต์ หินเซลล์ และดิน เป็นต้น

โดยทั่วไปพบว่า สารอนินทรีย์มากกว่า 95 % ประกอบด้วยแร่ 3 ชนิด คือ คาโอลินไนต์ (kaolinite), แคลไซต์ (calcite) และไพไรต์ (pyrite) และในเถ้าถ่านหินมากกว่า 95 % ประกอบด้วย SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 และ CaO ที่เหลืออีก 5 % เป็น MgO , Na_2O , K_2O

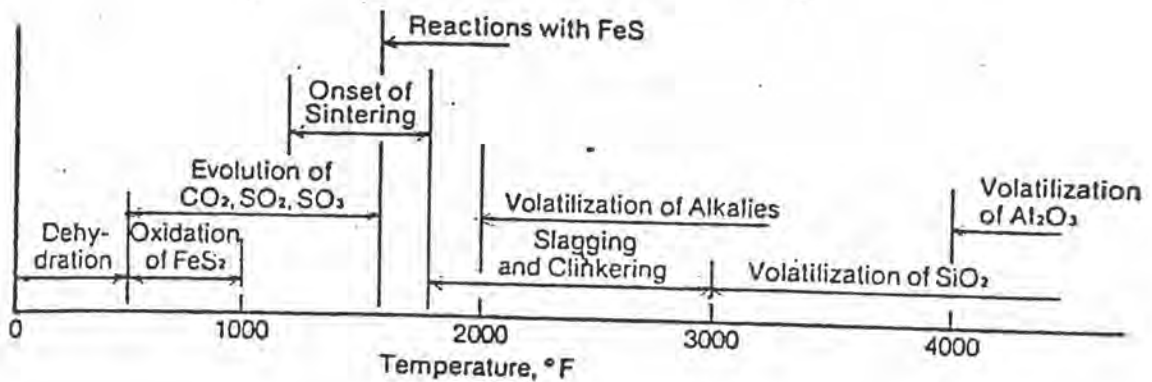
และ TiO_2

ถ่านหินเมื่อถูกเผาไหม้จะปล่อยสารระเหยออกไปทำให้เกิดรูพรุนชั้นรอบของอนุภาคถ่านหิน
กาซที่เหลืออยู่ในอนุภาค ซึ่งเป็นของอนินทรีย์สารพวก เหล็ก แมกนีเซียม โซเดียม และซัลเฟอร์
ของ SiO_2 ไม่สามารถดันออกมาได้ง่าย ภายในอนุภาคถ่านหินจึงเกิดเป็นลักษณะ Cenosphere
คือ เกิดรูกลวงขึ้นภายใน ไอของสารอนินทรีย์ดังกล่าวจะทำให้อนุภาคถ่านหินแตกออกเป็น
ส่วนเล็ก ๆ ปล่อยไอของสารต่าง ๆ ออกมา อนุภาคที่แตกออกจะมีขนาดต่างกัน ตั้งแต่ 0.1-50 ไมครอนเมตร
เรียกอนุภาคเหล่านี้ว่า เถ้า ซึ่งบางส่วนจะเกาะบนผิวหน้าของตัวถ่ายเทความร้อน และบางส่วน
ออกสู่บรรยากาศ ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การเกิดเถ้าถ่านหินขณะถ่านหินเกิดการเผาไหม้ (7)

และเมื่อทำการศึกษาเถ้าถ่านหิน พบว่า ความร้อนที่ให้กับถ่านหินที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันใน
เตาเผา มีผลต่อสารอนินทรีย์ที่จะให้เถ้าชนิดต่าง ๆ ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ผลของความร้อนที่มีต่อสารอนินทรีย์ในถ่านหิน (8)

สารประกอบอินทรีย์จะเริ่มเปลี่ยนแปลงเมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิต่างๆ และเกิดปฏิกิริยาเคมีได้สารประกอบเชิงซ้อนใหม่ ซึ่งมีปริมาณออกซิเจนน้อยกว่าสารเริ่มต้น เพราะถูกใช้ไปโดยรีดิวซ์ซึ่งก๊าซ (reducing gas) Fe_3O_4 และ FeS_2 ที่พบในถ่านหินมักถูกรีดิวซ์เป็น Fe_2O_3 หรือ FeO และ FeS ซึ่งทำให้อุณหภูมิในการหลอมเหลวต่ำลง เช่นเดียวกับ Na_2O , K_2O และ MgO สำหรับ SiO_2 และ Al_2O_3 ทำให้ถ่านหินอุณหภูมิในการหลอมเหลวสูงขึ้น นอกจากนี้ เหล็กที่อยู่ในรูปไพไรต์ (FeS_2) เมื่อได้รับความร้อนจะรวมตัวกับออกซิเจน เกิดเป็นเหล็กออกไซด์ และ SO_2 หรือ SO_3

ถ่านเหล่านี้นี้เป็นตัวปัญหาการใช้งานถ่านหิน เพราะทำให้สิ้นเปลืองในการขนส่ง ทำให้ค่าความร้อนของถ่านหินลดลง และต้องกำจัดออกจากเตาเผา เนื่องจากจะก่อให้เกิดปัญหาในการใช้งาน ทำให้มีประสิทธิภาพต่ำลง

สารระเหย (volatile matter) เกิดจาก เมื่อถ่านหินได้รับความร้อน ในที่ที่ไม่มีอากาศอยู่ในช่วงเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด องค์ประกอบของถ่านหินที่สลายตัวง่ายจะระเหยออกมาแล้วสลายตัวเป็น 3 องค์ประกอบสำคัญ คือ ก๊าซ น้ำมันทาร์ และของเหลวสีที่มีแอมโมเนีย (ammonia liquor) และน้ำจากการแตกตัวของโมเลกุลที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (hydrates) ซึ่งไม่ใช่ความชื้นอิสระ

สารระเหยได้มีความสำคัญมากในการวิเคราะห์ถ่านหิน เพราะ ส่วนประกอบของสารระเหยได้แตกต่างกันไปตามศักดิ์ของถ่านหิน โดยจะลดลงเมื่อถ่านหินมีศักดิ์สูงขึ้น

คาร์บอนคงตัว (fixed carbon) เป็นของแข็งที่เป็นคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ ที่เหลืออยู่ในถ่านหินประมาณได้จากร้อยละที่เหลือจากการวิเคราะห์แบบประมาณ เมื่อหักค่าความชื้น สารระเหยและถ่านดังสมการ

$$\text{คาร์บอนคงตัว} = 100 - (\text{ความชื้น} + \text{สารระเหย} + \text{ถ่าน})$$

ดังนั้นถ่านหินที่มีศักดิ์สูงจะมีคาร์บอนคงตัวสูงด้วยเนื่องจากปริมาณความชื้นและสารระเหยได้น้อย

2.2.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุแต่ละตัวที่รวมกันอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลถ่านหิน ธาตุเหล่านี้ได้แก่คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน ไนโตรเจน และออกซิเจน รวมทั้งการวิเคราะห์หาปริมาณถ่านที่มีอยู่ในถ่านหินด้วย

2.2.3 การทดลองเพิ่มเติม (Additional Tests) เป็นการทดสอบเพื่อนำมาเป็นข้อมูลสนับสนุนในการตรวจสอบถ่านหิน เช่น การหาค่าความร้อน ค่าความถ่วงจำเพาะ Burning Profile Test การแตก่วน ค่าความสามารถในการเผาไหม้ เป็นต้น

การแตกร่วนของถ่านหิน

วิธีหนึ่งที่ใช้วัดความแข็งแรงของถ่านหิน คือความสามารถในการทนต่อการลดขนาดในระหว่างการขนส่ง การทดสอบการแตกร่วนของถ่านหินเป็นการวัดความแข็งแรงของถ่านที่ใช้บ่อยที่สุด เพราะถ่านที่สามารถแตกร่วนได้ (friable coal) จะทำให้ได้อัตราส่วนของถ่านหยาบ (coarse size) ซึ่งยังเป็นที่ต้องการของตลาดน้อยกว่าถ่านปกติ เหตุผลทางด้านเศรษฐศาสตร์อีกอย่างหนึ่งที่ต้องสนใจการแตกร่วนของถ่าน คือ พื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นจากการแตกร่วนระหว่างการขนส่ง พื้นที่ผิวพวกนี้ทำให้เกิดออกซิเดชันเร็วขึ้น เพราะมีสภาพที่เหมาะสมสำหรับการเกิดจุดติดไฟได้เอง, การสูญเสียคุณภาพของถ่านโค้ก และการเปลี่ยนแปลงอื่นๆ ที่ขึ้นกับการออกซิเดชัน การแตกร่วนของถ่านหินรายงานเป็นร้อยละของการลดขนาดเฉลี่ยของถ่านระหว่างการทดลอง

ตัวอย่างการวิเคราะห์คุณสมบัติในกลุ่มต่างๆ ของถ่านหินบางแหล่งในประเทศไทย แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของลิกไนต์บางแหล่งในประเทศไทย (๑)

	ความชื้น %	เถ้า %	กำมะถัน %	ค่าคงที่ %	สารระเหิด %	ค่าความร้อน Kcal/Kg	ค่าความร้อน Btu/lb
ลิกไนต์ เอ	27.90	15.00	1.38	44.55	55.45	3,693.4	7,975.0
ลิกไนต์ บี	11.72	2.62	0.94	53.76	46.24	5,701.0	10,576.0
แม่เมาะ, ลิกไนต์ เอ	29.32	14.69	1.75	42.78	57.22	3,581.4	7,704.6
แม่เมาะ, ลิกไนต์ บี	24.64	10.74	2.62	49.08	50.92	4,234.4	8,668.8
แม่เมาะ, ลิกไนต์ ซี	13.87	13.62	0.53	47.04	52.96	4,380.0	9,279.0
เพชรบุรี, HV-B ลิกไนต์	5.99	7.29	0.80	63.03	36.97	6,811.5	13,341.0
สีชมพู, ลิกไนต์ เอ	29.19	8.48	8.51	50.93	49.07	3,756.2	7,527.4

หมายเหตุ (1) ค่าจากการวิเคราะห์ลิกไนต์ as received

(2) ค่าคิดเมื่อหักความชื้นและสารระเหิดออกแล้ว

(3) ค่าคิดเมื่อหักความชื้นปกติ และหักสารระเหิดออกแล้ว

2.3 การวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermal analysis) (10,11)

วิธีวิเคราะห์ทางความร้อน คือ การวัดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพ หรือทางเคมีของวัตถุเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ สามารถใช้เทคนิคการวิเคราะห์ , พารามิเตอร์ และเครื่องมือที่นำมาใช้ต่างกันไป ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.3

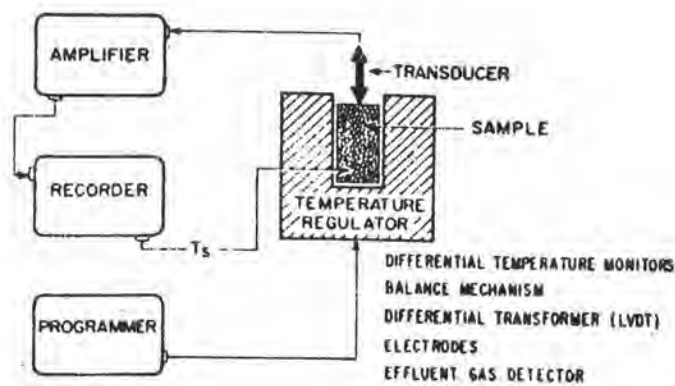
ตารางที่ 2.3 การวิเคราะห์ทางความร้อน (11)

Thermal Method of Analysis		
Name of technique	Physical parameter measured as function of temperature	Name of instrument employed
Thermogravimetric analysis	Change in mass	Thermobalance
Differential thermo-gravimetric analysis	First derivative of change in mass	Thermobalance or differential thermobalance
Differential thermal analysis	Temperature difference between sample and reference material	DTA apparatus
Derivative differential thermal analysis	First derivative of temperature difference	DTA apparatus
Differential scanning calorimetry analysis	Heat change supplied to sample	Differential calorimeter
Specific heat measurement	Specific heat	Differential calorimeter
Gas evolution analysis; linear pyrolysis	Gas thermal conductivity	Thermal conductivity cell
Pyrolysis	Pyrolysis fragments	Gas chromatograph; mass spectrometer; infrared spectrophotometer; and others
Thermoluminescence; oxyluminescence	Light emission	Photomultiplier tube in thermoluminescence apparatus
Dilatometry	Change in volume	Dilatometer
Electrical conductivity	Change in electrical resistance	Resistance bridge
High-temperature x-ray diffraction	Change in d-spacing	X-ray diffractometer
Thermometric titrimetry	Temperature change vs. time or volume of titrant	Thermometric titrimeter
Thermal analysis	Temperature vs. time or heat content	Calorimeter; thermal analysis apparatus
Dynamic reflectance spectroscopy	Reflectance of sample	Spectroreflectometer

ในหลายกรณี โดยเฉพาะในงานวิจัย พบว่าการที่จะใช้เทคนิคการวิเคราะห์เพียงเทคนิคเดียวนั้น จะได้ข้อมูลที่สรุปผลได้ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นอาจนำเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนมาใช้ในการพิจารณาด้วย

รูปที่ 2.3 คือ แผนภูมิของระบบวิเคราะห์ทางความร้อนทั่วไป กำหนดและควบคุมอุณหภูมิโดยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature programmer) ตรวจการเปลี่ยนแปลงในตัวอย่างโดยเครื่องแปลงสัญญาณที่เหมาะสมซึ่งจะส่งสัญญาณไฟฟ้าออกไป (output) ขยายสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ส่งออกไป และส่งไปยังเครื่องอ่านสัญญาณ โดยปกติจะเป็นเครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (potentiometric recorder)

เครื่องอ่านสัญญาณ (output device) ได้รับความนิยมสูงที่สุด เนื่องจากง่ายในการแปลความหมาย และการเก็บข้อมูล



รูปที่ 2.3 แผนภูมิของระบบวิเคราะห์ทางความร้อนทั่วๆไป (10)

เทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อน 4 ประเภทที่ใช้ในปัจจุบัน คือ

1. Differential thermal analysis (DTA)
2. Thermogravimetric analysis (TGA)
3. Differential scanning calorimetry (DSC)
4. Thermomechanical analysis (TMA)

DTA - เป็นเทคนิคที่บันทึกความแตกต่างของอุณหภูมิ (ΔT) ระหว่าง ตัวอย่างกับ สารอ้างอิง (an unreactive reference sample) ถูกบันทึกเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ สารอ้างอิงที่ใช้จะไม่มี การเปลี่ยนแปลงใดๆเมื่อได้รับความร้อนในช่วงอุณหภูมิของการทดลอง

ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ใน DTA มีช่วงกว้าง ขนาดของตัวอย่างมีน้ำหนัก 0.1 ถึง 100

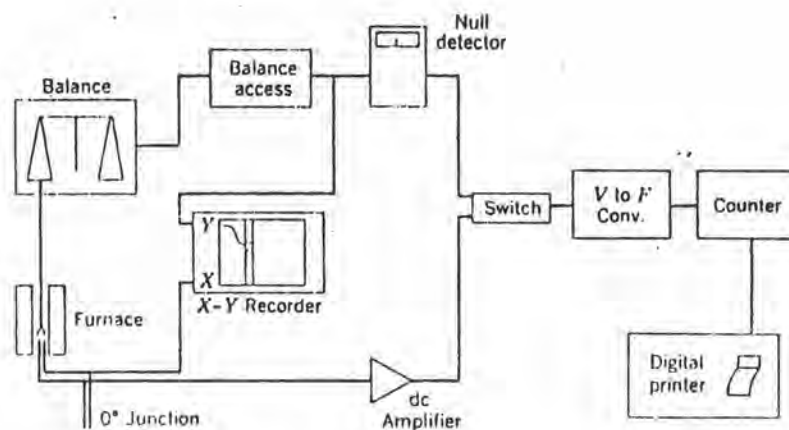
มิลลิกรัม ขึ้นกับเครื่องมือที่ใช้ ปริมาณตัวอย่างยิ่งน้อยจะทำให้ความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความร้อนภายในตัวอย่างยิ่งน้อยลง

เทคนิคนี้จะแสดงให้เห็นถึงค่าความร้อนของปฏิกิริยาว่าดูดหรือคายความร้อน หรือการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับตัวอย่าง ใช้สำหรับการศึกษากฎกติกามทางความร้อนของถ่านหินจากแหล่งต่างๆ นอกจากนั้นยังสามารถหาปริมาณสารเจือปนในสารบริสุทธิ์ได้โดยสิ่งเจือปนจะทำให้จุดหลอมเหลวของสารต่ำลงและช่วงการหลอมเหลวกว้างขึ้น

DSC - เป็นเทคนิคที่ให้ข้อมูลคล้าย DTA แต่พื้นที่ใต้กราฟจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพลังงานทั้งหมดที่ถูกถ่ายเทออกจากสารตัวอย่าง หรือพลังงานที่สารตัวอย่างได้รับ ช่วงอุณหภูมิที่ใช้สำหรับเทคนิค DSC คือ -190 ถึง 600 องศาเซลเซียส โดยใช้ปริมาณสารตัวอย่าง 0.1 ถึง 100 มิลลิกรัม

ประโยชน์ของ DSC คือใช้ในการหาค่าความร้อนของการหลอมเหลว (heat of fusion), ค่าความร้อนจำเพาะ และการเพิ่มอุณหภูมิตะน้อย (differential temperature) ซึ่งขึ้นกับค่าความจุความร้อน (heat capacities)

TGA - เป็นการพิจารณาน้ำหนักของตัวอย่างที่หายไปเป็นฟังก์ชันกับอัตราการให้ความร้อนและอุณหภูมิ ซึ่งผลที่ได้จะแสดงให้เห็นถึง Thermal Stability และองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ คือ จากอุณหภูมิตั้ง 1200 องศาเซลเซียส ปริมาณสารตัวอย่าง 1 ถึง 300 มิลลิกรัม แผนภูมิของระบบ TGA แสดงในรูปที่ 2.4

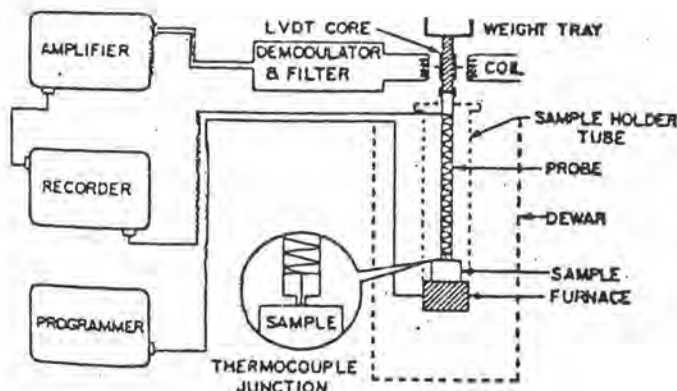


รูปที่ 2.4 แผนภูมิของระบบ Thermogravimetric Analyzer (11)

การนำ TGA ไปใช้อีกแบบหนึ่งนั้น คือ นำไปพิจารณาอัตราการสูญเสียน้ำหนักซึ่งขึ้นกับเวลา ณ อุณหภูมิเตาเผา (DTG ,Derivative Thermogravimetric Analysis) หรือเรียกง่ายกว่า Burning Profile ซึ่งนำไปใช้สำหรับการตัดสิน คุณสมบัติการเผาไหม้ (combustibility)

TMA - คือ เทคนิคที่ใช้สำหรับวัดการเปลี่ยนแปลงทางกล ใน linear dimension ของสารตัวอย่างที่มีการเปลี่ยนแปลงไปกับอุณหภูมิ เครื่องมือที่ใช้ในการวัด แสดงในรูปที่ 2.5

วางตัวอย่างที่ใช้ลงบนชิ้นที่ทำจากแร่ควอทซ์ (Quartz) ซึ่งอยู่ภายในเตาเผา ส่วนที่เป็นควอทซ์นั้นภายในมีเทอร์โมคัปเปิลบรรจุอยู่ เพื่อใช้สำหรับวัดอุณหภูมิของสารตัวอย่าง โดยที่ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพอย่างไรของสารตัวอย่าง เช่น การขยายตัว ก็จะมีการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกันเกิดขึ้นกับแกน LVDT และทำการแปลผล



รูปที่ 2.5 ส่วนประกอบของเครื่อง Thermomechanical Analyzer (10)

2.4 การนำไปใช้

เทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ทางความร้อน ได้แก่ DTA และ TGA ซึ่งมีผู้นำมาใช้ในการวิเคราะห์วัสดุหลายประเภทด้วยกัน และยังสามารถนำผลที่ได้จากทั้งสองเทคนิค มาช่วยสนับสนุนผลการวิเคราะห์บางอย่างให้สมบูรณ์ขึ้น สำหรับการวิเคราะห์ถ่านหินนั้นได้มีผู้นำไปใช้ในหลายทาง ซึ่งสามารถสรุปปัจจัยที่มีผลในการทดลองที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยได้ ดังแสดง ปัจจัยที่มีผลในการทดลองด้านการเผาไหม้ มีดังนี้

2.4.1 น้ำหนักตัวอย่าง

สามารถใช้ได้หลายค่า ขึ้นกับเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง ตั้งแต่ 0.1-300 มิลลิกรัม พบว่าส่วนมากจะทำการทดลองในช่วง 5 - 25 มิลลิกรัม ซึ่งไม่มีผลต่อการทดลองมากนักโดยนิยมทำการทดลองที่ 20 ± 0.5 มิลลิกรัม (12, 13, 14)

2.4.2 ขนาดของอนุภาค

Morgan และคณะ (14) ได้ทำการทดลองที่ขนาดเล็กกว่า 20 ไมโครเมตร, เล็กกว่า 50 ไมโครเมตร, เล็กกว่า 100 ไมโครเมตร และเล็กกว่า 125 ไมโครเมตร พบว่าเมื่อลดขนาดของอนุภาคลง อุณหภูมิฟิวส์จะสูงขึ้น และความว่องไวเพิ่มขึ้น และได้กล่าวไว้ว่าสามารถควบคุมผลที่เกิดขึ้นจากความแตกต่างของขนาดอนุภาคระหว่างถาดหินต่างๆ ให้น้อยที่สุดได้โดยใช้ถาดหินที่ผ่านการบดแบบเดียวกันขนาด เล็กกว่า 75 ไมโครเมตร

2.4.3 อัตราการให้ความร้อน

Rosenvold และคณะ (15) และ Ohrbach และคณะ (16) พบว่า อัตราการให้ความร้อนมีผลต่ออุณหภูมิของฟิวส์ โดยเมื่ออัตราการให้ความร้อนเพิ่ม อุณหภูมิฟิวส์จะเพิ่มขึ้น และถ้าให้อัตราการให้ความร้อนสูงเกินไป จะมีผลให้น้ำหนักที่สูญเสียไปลดลง

2.4.4 อัตราการไหลอากาศ

Cumming (12) ใช้อัตราการไหลอากาศที่ 75 มิลลิลิตรต่อนาที โดยเสนอว่าควรใช้อัตราการไหลที่มากพอ เพื่อให้แน่ใจว่าการเผาไหม้จะเกิดขึ้นได้โดยสมบูรณ์และการเปลี่ยนแปลงของอัตราการไหลอากาศไม่มีผลต่อการทดลองมากนัก

2.4.5 คัดคีของตัวอย่าง

พบว่า เมื่อคัดคีของถาดหินเพิ่มขึ้น อุณหภูมิฟิวส์จะเพิ่มขึ้น (14) ดังนั้น จึงมีการศึกษาตัวอย่างจากแหล่งต่างๆ ที่มีคัดคีต่างกัน

2.4.6 อุณหภูมิสุดท้าย

ศรีรัตน์ คันสนียานนท์ (17) พบว่า ตัวอย่างจากแหล่งเดียวกัน และอัตราการให้ความร้อนเท่ากัน ที่อุณหภูมิสุดท้ายของการทดลองหลายๆ อุณหภูมิ จะให้ผลออกมาคล้ายๆ กันในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน ดังนั้น แสดงว่าถ้าทำการทดลองที่อุณหภูมิสุดท้ายที่สูงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดจนสมบูรณ์เพียงค่าเดียวก็เพียงพอ

DTA - ได้มีผู้นำไปดัดแปลงใช้กับการวิเคราะห์ถาดหิน ส่วนมากจะใช้กับการคาร์บอนในสิ่งสรุบย่อยได้ดังนี้ (18)

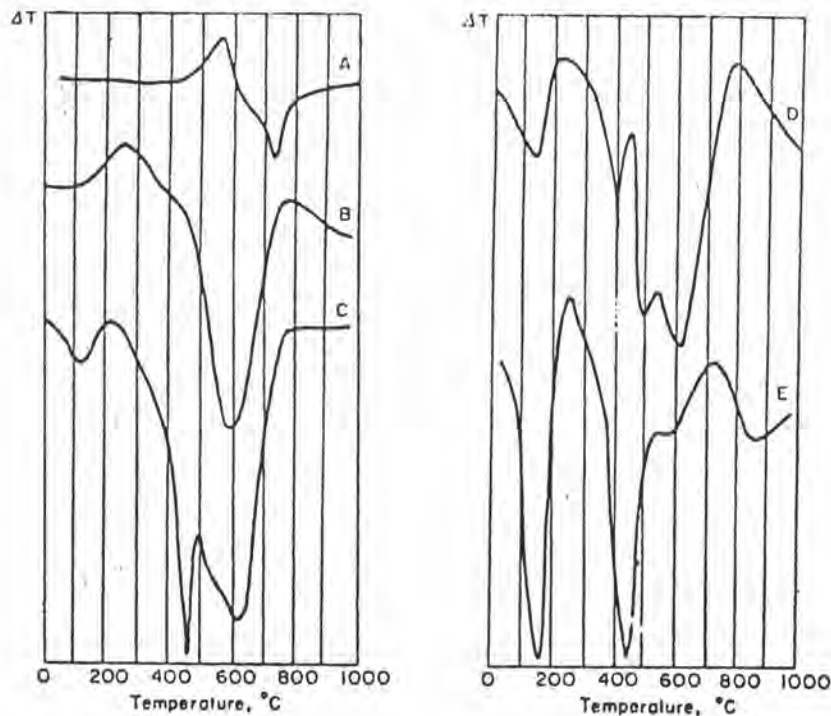
Whitehead และ King (1951) ให้ความร้อนตัวอย่างถาดหินหลายชนิด ปริมาณ 15-100 มิลลิกรัม ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่า กราฟที่ได้ส่วน

ใหญ่จะเกิดพีคการคายความร้อน (Exothermic Peak) ขึ้นในช่วงของอุณหภูมิที่ขึ้นกับการคาร์บอนไนซ์

Yagishita (1952) ให้ความร้อนถ่านหินชนิดต่างๆจนถึง 1000 องศาเซลเซียส พบว่าได้พีคเกิดขึ้น 5 พีค เป็นพีคการคายความร้อน 3 พีค ดูดความร้อน 2 พีค และลักษณะของพีคเหล่านี้เปลี่ยนแปลงไปตามศักดิ์ของถ่านหิน

Skott และ Baker (1953) ทดสอบหาความร้อนที่ปล่อยจากถ่านหิน และคุณสมบัติการเผาไหม้ ใช้ในการหาอุณหภูมิจุดติดไฟเพื่อเป็นเกณฑ์ในการหาความว่องไวของถ่านหิน

การพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างศักดิ์ของถ่านหินกับคุณสมบัติของกราฟ DTA จัดทำโดย Glass (1954) ซึ่งให้ความร้อนตัวอย่างถ่านหินหลายแหล่ง ที่ผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 100 จากอุณหภูมิห้องถึง 1000 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย จัดแบ่งกราฟได้เป็น 5 ชนิดด้วยกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 กราฟ DTA ห้าชนิดของถ่านหิน จัดโดย Glass (18)

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| ก. เมตา-แอนทราไซต์ (กราฟ A) | ง. สารระเหยได้สูง (กราฟ D) |
| ข. แอนทราไซต์ (กราฟ B) | จ. ซับบิทูมินัส (กราฟ E) |
| ค. สารระเหยได้ต่ำ (กราฟ C) | |

คุณสมบัติต่างๆของพีคถ่านหินแต่ละแหล่ง และรายละเอียดของพีคที่เกิดแสดงในตารางที่

2.4 สำหรับพีคที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสนั้นเกิดจากการคายน้ำ

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติต่างๆของพีค ของถ่านหินแหล่งต่างๆ (18)

Type of Curve	Coal Ranks Included	Characteristic Peaks
I. Meta-anthracite	Meta-anthracite	Single endothermic 725 to 735 C
II. Anthracite	Anthracite	Single endothermic
III. Low Volatile	Semianthracite	630 to 680 C
	Low-volatile bituminous	Two endothermic
IV. High Volatile	Medium-volatile bituminous	500 C
	High-volatile A, B and C bituminous	620 C
V. Subbituminous	Subbituminous Lignite, Peat	Strong exothermic reaction imposed on primary endothermic Large primary endothermic at 450 C; secondary endothermic may be absent or appear weakly at 550 to 600 C

Pampuch และ Roga (1956) ศึกษาสาเหตุการเกิดปฏิกิริยาคายหรือดูดความร้อน โดยให้ความร้อนในสภาวะที่ไม่มีอากาศ พบว่า ปัจจัยที่ทำให้เกิดการดูดความร้อนขึ้นกับ การสูญเสียความชื้น (90-120 องศาเซลเซียส) การปลดปล่อยสารระเหย (320-460 องศาเซลเซียส) และการเกิดการสูญเสียไฮโดรเจน (670-720 องศาเซลเซียส) เช่นเดียวกัน ปัจจัยที่ทำให้เกิดการคายความร้อน ที่ 480-540 องศาเซลเซียส ขึ้นกับ การรวมตัวเป็นของแข็งอีกครั้ง (Resolidification) ของมวลถ่านหิน

นอกจากนี้ยังมีการวิจัยเกี่ยวกับผลของสารอินทรีย์ต่อถ่านหินต่อกราฟ DTA พบว่า สำหรับ เพอร์ริค ออกไซด์, อลูมิเนียมซัลเฟต และโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อนกับถ่านหิน แต่สำหรับ อลูมินา ซิลิกา แมกนีเซียมออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ เหล็กออกไซด์ และแมกนีไทต์ ไม่พบการเกิดปฏิกิริยาใดๆกับถ่านหิน

TGA - มีการนำไปปรับปรุงใช้ได้หลายทาง เพื่อใช้ในการศึกษา เช่น

1. การสลายตัวทางความร้อน (Thermal Decomposition) ของสารอินทรีย์ และสารอินทรีย์

2. ศึกษาพฤติกรรมของวัตถุในสภาวะก๊าซต่างๆกัน

3. การกลั่นและการระเหยของของเหลว

4. การไพโรไลซิสของถ่าน, ไม้ หรือปิโตรเลียม

5. พิจารณาหาปริมาณความชื้น สารระเหยและเถ้า

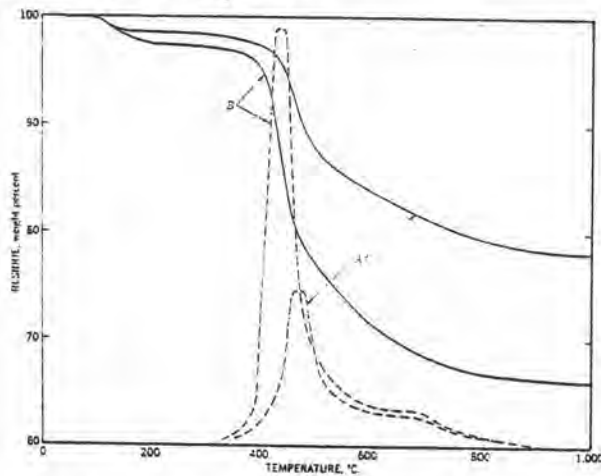
6. ปฏิกิริยาทางจลนพลศาสตร์

7. Automatic Thermogravimetric Analysis

8. พิจารณาองค์ประกอบของสารประกอบเชิงซ้อน (Complex Mixture)
 การนำไปใช้นั้นพบอยู่ในเรื่องของการพิจารณาองค์ประกอบของสารประกอบต่างๆโดย
 ใช้พิจารณาพร้อมกับ DTA และ การพิจารณาหาปริมาณความชื้น สารระเหย และ เถ้า อีกทั้งยัง
 สามารถนำ TGA ไปปรับปรุงใช้ในการศึกษา Burning Profile ความสามารถในการเผา
 ไหม้ของถ่านหินได้โดยการพิจารณาทาง DTG (Differential Thermogravimetric
 Analysis)

ตัวอย่างการนำไปใช้งานที่เคยมีผู้ทดลองไว้ สรุปย่อๆ ได้ดังนี้ (19)

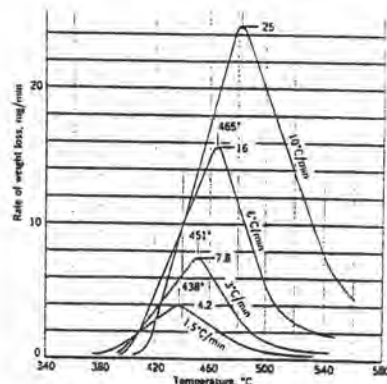
Boyer (1952) ศึกษาเกี่ยวกับการสลายตัวของถ่านหิน โดยพบว่า คักดีของถ่านหินมี
 ผลอย่างเห็นได้ชัด กับอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการสลายตัว โดย คักดีสูงจะมีอุณหภูมิการสลายตัวสูง
 กว่าคักดีต่ำ ดังแสดงในรูป 2.7



A - ถ่านหินที่มีคักดีสูงกว่า
 B - ถ่านหินที่มีคักดีต่ำกว่า

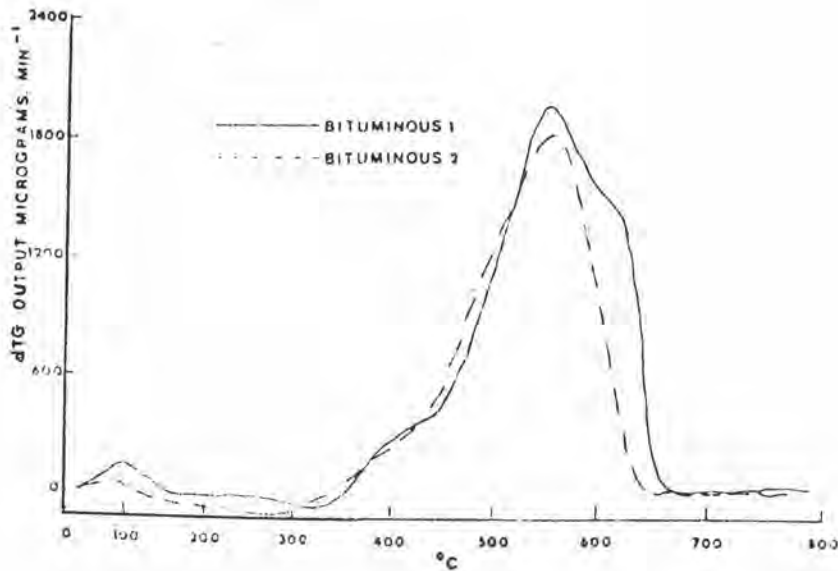
รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างคักดีของถ่านหินกับอุณหภูมิสูงสุดในการสลายตัว (19)

Brown (1957) ศึกษาผลของอัตราการให้ความร้อนต่อถ่านหิน ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ผลของอัตราการให้ความร้อนต่อถ่านหิน (19)

การทดสอบ Burning Profile โดย Cumming และ McLanghlin (20) ซึ่งทดสอบโดยการเขียนกราฟระหว่าง การสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินที่เผาในอากาศกับอุณหภูมิ โดยกราฟที่ได้จะมีเส้นโค้งที่เป็นจุดยอด ได้มากกว่า 2 จุด อุณหภูมิที่อัตราการเผาไหม้สูงสุดจะเป็นตัวชี้ความสามารถในการเผาไหม้ของถ่านหินนั้น ถ้าอุณหภูมิที่จุดนี้ต่ำแสดงว่าถ่านหินนั้นง่ายต่อการเผาไหม้ ดังแสดงตัวอย่าง Burning Profile ของถ่านบิทูมินัส ในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 Burning Profile ถ่านบิทูมินัส (20)

2.5 Differential Thermogravimetric Analysis

ในการวิเคราะห์ทาง thermogravimetric น้ำหนักของตัวอย่าง, W จะถูกบันทึกอย่างต่อเนื่องเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ, T หรือเวลา, t .

$$W = f(T \text{ or } t)$$

การวัดปริมาณของน้ำหนักที่เปลี่ยนไปนั้น สามารถวัดได้โดยพิจารณาจากกระยะทางบนแกนน้ำหนักระหว่างจุด 2 จุดที่สนใจ หรือระหว่างระดับ 2 ระดับของน้ำหนักทางแนวอน

ใน differential thermogravimetric การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักซึ่งขึ้นกับ

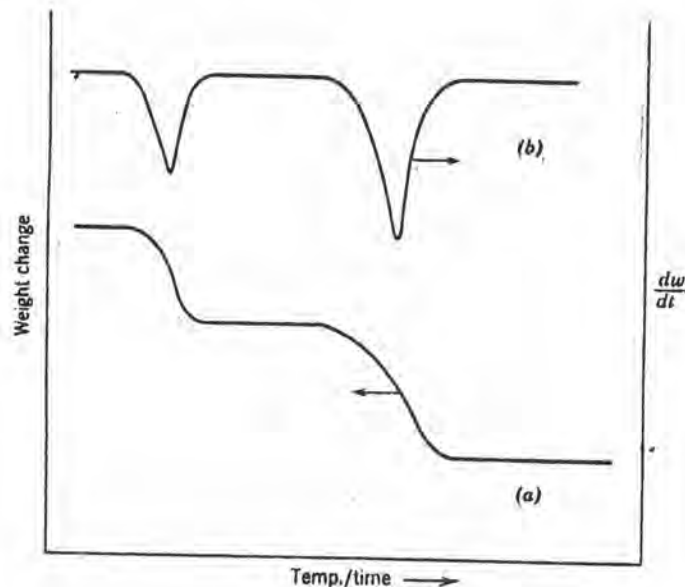
เวลา , dw/dt จะบันทึกเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิหรือเวลา

$$dw/dt = f(T \text{ or } t)$$

กราฟที่ได้เป็นการเปลี่ยนแปลงอันดับแรกของกราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (first derivative of the weight-change curve) กราฟที่ได้จะออกมาเป็นพีคหลายพีค โดยที่พื้นที่ใต้พีคเป็นส่วนหนึ่งของน้ำหนักที่เปลี่ยนไปทั้งหมดของตัวอย่าง

ได้แสดงกราฟทั้งสองเปรียบเทียบกันไว้ดังรูปที่ 2.10 โดยกราฟดิฟเฟอเรนเชียลนั้นหาจากกราฟปกติได้หลายวิธี เช่น จากการคำนวณด้วยมือ จากการใช้เครื่องบันทึกดิฟเฟอเรนเชียลโดยตรง หรืออาจนำไมโครคอมพิวเตอร์มาช่วยในการเก็บข้อมูลและสร้างกราฟ

กราฟดิฟเฟอเรนเชียลของการสูญเสียน้ำหนัก (DTG) จะคล้ายกับ กราฟที่ได้จาก DTA Differential Thermal Analysis (ตัวอย่างเช่น รูปที่ 2.6) และ ใช้ในวัตถุประสงค์เดียวกัน คือ เป็นข้อมูลประกอบการพิจารณาตัวอย่าง เช่น จากการพิจารณากราฟทั้ง 2 จะทำให้สามารถแยกได้ระหว่างพีคที่ขึ้นกับการสูญเสียน้ำหนัก กับพีคที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะภาพในการคายความร้อน (endothermic phase transitions) หรือปฏิกิริยาอื่นที่ไม่รวมถึงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก



รูปที่ 2.10 กราฟแสดงการเปรียบเทียบ ระหว่าง (a) - TG
กับ (b) - DTG (11)

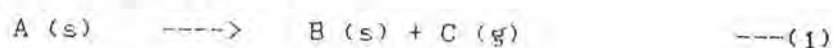
สรุปข้อดีของ Differential Thermogravimetric มีดังนี้ (11)

1. กราฟของ DTA และ DTG นั้นสามารถเปรียบเทียบกันได้ แต่ผลที่ได้จาก DTA แสดงเพียงการเปลี่ยนแปลงของสภาวะ ซึ่งไม่ขึ้นกับการสูญเสียน้ำหนัก กราฟของ DTG นั้นทำซ้ำได้ดีกว่า (Reproducible)
2. ขณะที่กราฟของ DTA แสดงอุณหภูมิในช่วงกว้าง ขึ้นกับ subsequent warming ของวัตถุหลังจากเกิดปฏิกิริยา DTG จะวัดอุณหภูมิออกมาได้แน่นอนกว่าเป็น อุณหภูมิ ณ จุดเริ่มต้น จุดที่อัตราการเพิ่มสูงสุด และอุณหภูมิสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลง
3. ในกราฟของ TGA การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นติดต่อกันจะไม่สามารถพบได้ แต่ในกราฟของ DTG การเปลี่ยนแปลงเดียวกันจะแสดงโดยค่าสูงสุดของพีค
4. กราฟ DTG เป็นส่วนหนึ่งของ derivative ของกราฟ TGA ดังนั้นพื้นที่ใต้กราฟ จะแสดงการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนัก ดังนั้น DTG จะสามารถให้การวิเคราะห์ปริมาณที่ถูกต้อง
5. วิธีการของ DTG สามารถใช้กับการทดสอบ หรือวิเคราะห์วัตถุ ที่บางกรณีอาจวิเคราะห์ไม่ได้ด้วย DTA เช่น สารประกอบอินทรีย์บางอย่าง ที่หลอมละลายระหว่างการให้ความร้อน

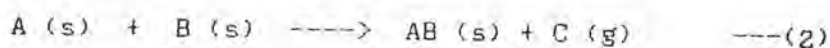
2.6 ปฏิกิริยาทางด้านจลนพลศาสตร์โดย Thermogravimetry (Reaction Kinetic by Thermogravimetry)

การใช้ thermogravimetry ในการชี้ให้เห็นถึง ปฏิกิริยาทางด้านจลนพลศาสตร์ของ ปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน ในสภาวะของแข็งหรือของเหลวนั้นเป็นเรื่องที่น่าสนใจมาก การเปลี่ยนรูป ของแข็ง \rightarrow ของแข็ง (solid \rightarrow solid transformations) ได้มีการสรุปไว้ (11) ดังนี้

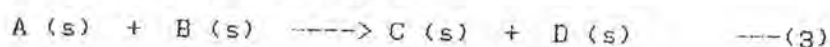
1. ปฏิกิริยาที่มีการสลายตัว เช่น



2. ปฏิกิริยาระหว่างสภาวะของแข็ง 2 ชนิด



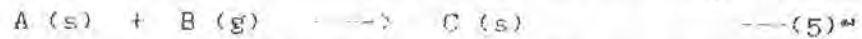
3. ปฏิกิริยาที่จำกัดเฉพาะสภาวะของแข็ง



4. ปฏิกิริยาส่วนของสภาวะของเหลวในบางขั้นตอน



5. ปฏิกิริยาที่รวมทั้งของแข็งและก๊าซ เช่น ในกรณีที่ได้จากการควบคุมบรรยากาศ



ปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถเกิดขึ้นได้ติดต่อกัน หรือพร้อมกัน Thermogravimetry เป็นส่วนที่เกี่ยวข้องได้เฉพาะวัตถุเดี่ยว (single substance) ดังนั้น เฉพาะปฏิกิริยา 1 และ 5 เท่านั้นที่สามารถนำไปใช้ได้ สำหรับปฏิกิริยา 2,3 และ 4 นั้นอาจใช้เทคนิคอื่น เช่น DTA ได้

โดยทั่วไปในการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์โดย thermogravimetry นั้น แบ่งได้เป็น 2 วิธีต่างกัน คือ

1. Isothermal Method - ได้กราฟระหว่าง น้ำหนักที่หายไป กับเวลาที่อุณหภูมิคงที่
2. Non-isothermal Method - ได้กราฟระหว่างน้ำหนักที่หายไปกับอุณหภูมิหรือเวลา โดยอยู่ภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่อัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรง สำหรับทั้ง 2 วิธี การวัดอุณหภูมิที่ถูกต้องแน่นอนมีความสำคัญที่สุด

งานวิจัยเรื่องนี้ เป็นการศึกษาโดยวิธี Non-isothermal Method โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบที่ (1) ซึ่งอธิบายโดยย่อได้ดังนี้

- สมมติฐาน :
1. เป็นจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่ง
 2. ตัวอย่างมีขนาดเล็กมาก
 3. มีอากาศมากเกินพอ เพื่อให้ความเข้มข้นของออกซิเจนไม่มีผลกับปฏิกิริยา

สำหรับจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่ง แสดงความสัมพันธ์ได้เป็น

$$-dW/dt = k \cdot W \quad \text{---(6)}$$

หรือ

$$k = -(dW/dt) \cdot W^{-1}$$

ซึ่ง

$$\begin{aligned} dW/dt &= \text{อัตราการสูญเสียน้ำหนัก} \\ W &= \text{น้ำหนักของส่วนที่เผาไหม้ได้ที่ยังคงอยู่ (unburned combustible)} \end{aligned}$$

k = อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉพาะ (specific reaction rate)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉพาะนั้นสามารถเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิได้โดยสมการของ Arrhenius (12)

$$k = A \cdot \exp(-E/RT) \quad \text{--- (7)}$$

หรือ $\log k = \log A - E/2.303 RT$

โดย A = Frequency Factor

E = พลังงานกระตุ้น (Activation Energy)^๔

R = ค่าคงที่ของกาซ

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์

ดังนั้น ถ้าสามารถหาค่า k ณ ระดับอุณหภูมิต่างๆได้จากสมการที่ (6) ค่าพลังงานกระตุ้น จะสามารถหาได้จากสมการ (7)

การทดลองโดยวิธีการกราฟ TG/DTG จะทำให้ทราบค่าต่างๆที่ต้องการได้ โดย Smith และคณะ (13) พบว่า Arrhenius plot ($\log k$ กับ $1/T$) นั้น แสดงออกมาเป็นเส้นตรง 2 หรือ 3 ช่วง โดยแต่ละช่วงจะมีค่า apparent activation energy ของมันเอง ซึ่งแสดงเป็น E_1, E_2, E_3 เป็นต้น โดยการตัดสินใจที่จะใช้ความคิดเกี่ยวกับพลังงานกระตุ้นมาเป็นพื้นฐานสำหรับการจำแนกลักษณะความว่องไวของถ่านตัวอย่าง ทำให้ต้องมีการหาค่าที่แสดงความว่องไวของปฏิกิริยาทั้งหมด เนื่องจาก ถึงแม้ว่า E_1, E_2, \dots ที่ได้จะแสดงพลังงานกระตุ้นที่ขึ้นกับขั้นตอนของกระบวนการเผาไหม้ แต่ก็ไม่สามารถบอกเกี่ยวกับความว่องไวทั้งหมดของเชื้อเพลิง เพราะ ไม่มีเทอมใดที่สัมพันธ์กับปริมาณตัวอย่างที่ทำปฏิกิริยาในระหว่างแต่ละขั้นตอน

ความคิดใหม่ที่มีขึ้น คือ ค่า weighted mean activation energy, E_m ซึ่งได้จาก (12)

$$E_m = F_1 E_1 + F_2 E_2 + \dots + F_n E_n \quad \text{--- (8)}$$

ซึ่ง F_1 ถึง F_n = อัตราส่วนน้ำหนักของ combustible content ของตัวอย่างที่เผาไหม้ในแต่ละช่วงของกราฟ Arrhenius

E_1 ถึง E_n = ค่าแต่ละค่าของพลังงานกระตุ้น ที่ได้จากแต่ละช่วงของ กราฟ Arrhenius

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยนี้ ทำการวิจัยโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนเป็นหลัก โดยใช้ทั้งการวิเคราะห์แบบประมาณเพื่อเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ตาม ASTM ใช้ในการหาความว่องไวของถ่านหิน ในรูปของ Burning Profile และค่าพลังงานกระตุ้น ดังนั้นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจึงแบ่งเป็นส่วนๆ ดังนี้

ก. การวิเคราะห์แบบประมาณ เป็นการวิเคราะห์ที่มีรายละเอียดในการทดลองต่างกันออกไป แล้วแต่มาตรฐานที่ใช้ แต่ทั้งหมดมีขั้นตอนพื้นฐาน 3 ขั้นตอนเช่นกัน ได้แก่

1. การหาปริมาณความชื้น (น้ำหนักที่หายไปในการให้ความร้อนประมาณ 100 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศก๊าซเฉื่อย)
2. การหาปริมาณสารระเหย (น้ำหนักที่หายไปในการให้ความร้อนในครุชีเบิ้ลที่มีฝาปิด ที่อุณหภูมิประมาณ 900 องศาเซลเซียส, ขึ้นกับมาตรฐาน, เป็นเวลาที่แน่นอน)
3. ปริมาณเถ้า (น้ำหนักที่เหลืออยู่หลังจากการเผาไหม้ของถ่านในอากาศ ในอุณหภูมิที่กำหนด)

และปริมาณที่เหลือเป็นเปอร์เซ็นต์ผลต่างของทั้งหมด คือ คาร์บอนคงตัว

เนื่องจากการวิเคราะห์ตามมาตรฐานต่างๆ เช่น ASTM จะต้องใช้เวลาดังหมดในการทดลอง ประมาณ 1 วัน และใช้ปริมาณตัวอย่างประมาณ 10 กรัม ซึ่งในการใช้งานจริงย่อมต้องการการวิเคราะห์ที่ใช้เวลาในการทดลองและปริมาณสารน้อยกว่า แต่ได้ผลการทดลองเช่นเดียวกัน จึงได้มีการนำเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนมาใช้โดยรวมวิธีทดลองทั้ง 3 ขั้นตอนไว้ในระบบต่อเนื่อง ใช้ก๊าซไนโตรเจนในช่วงการหาความชื้นและสารระเหยได้ ก๊าซออกซิเจนหรืออากาศในช่วงการหาเถ้า ซึ่งทำให้ใช้เวลาในการทดลองลดลงเหลือ 1 ชั่วโมง โดยใช้ตัวอย่างเดี่ยวเพียงประมาณ 40 มิลลิกรัม

Cumming (20) ทำการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์แบบประมาณระหว่างผลที่ได้จากการทดลองตามมาตรฐานอังกฤษ (BS) กับการทดลองที่ใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน (TG) ของถ่านหินตัวอย่าง 14 แหล่ง โดยเปรียบเทียบผลที่ไม่รวมความชื้น ดังตารางที่ 2.5 จะเห็นว่า มีบางตัวอย่างเท่านั้นที่ให้ค่าต่างกันมาก เช่น ตัวอย่างที่ 6 มีปริมาณสารระเหยต่างกันถึง 1.8 % อีกตัวอย่างคือ ตัวอย่างที่ 9 มีความแตกต่างเกิน 1 % โดยเป็นความแตกต่างที่เกิดจาก ค่าที่ได้จาก TG ต่ำกว่า BS ตัวอย่างอื่นนอกจากนั้นให้ความแตกต่างไม่เกิน 1 %

ตารางที่ 2.5 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ เปรียบเทียบระหว่างการทดลองตามมาตรฐานอังกฤษ (BS) กับเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน (TG) (20)

Sample	Type	Source	BS results			TG results			BS compared with TG values		
			Volatile (%)	Fixed C (%)	Ash (%)	Volatile (%)	Fixed C (%)	Ash (%)	Volatile (%)	Fixed C (%)	Ash (%)
1	Lignitic	U.S.A.	41.3	46.1	12.6	41.9	46.3	11.8	+0.6	+0.2	-0.8
2	Lignitic	U.S.A.	44.4	45.4	10.2	45.0	45.1	9.9	+0.6	-0.3	-0.3
3	Lignitic	S. Africa	29.8	39.1	31.1	29.4	39.9	30.7	-0.4	+0.8	-0.4
4	Lignitic	Australia	26.0	34.3	39.7	26.3	33.6	40.1	+0.3	-0.7	+0.4
5	Bituminous	S. Africa	25.0	53.0	22.0	24.5	53.2	22.3	-0.5	+0.2	+0.3
6	Bituminous	Scotland	34.2	57.7	8.1	32.4	59.7	7.9	-1.8	+2.0	-0.2
7	Bituminous	China	19.6	36.8	43.6	19.7	37.2	43.1	+0.1	+0.4	-0.5
8	Bituminous	S. Africa	27.3	57.9	14.8	26.6	58.9	14.5	-0.7	+1.0	-0.3
9	Bituminous	England	32.4	49.4	18.2	31.1	50.6	18.3	-1.3	+1.2	+0.1
10	Bituminous	S. Africa	24.6	59.0	16.4	23.8	59.7	16.5	-0.8	+0.7	+0.1
11	Bituminous	S. Africa	25.8	58.1	16.1	25.0	58.4	16.6	-0.8	+0.3	+0.5
12	Anthracitic	Scotland	6.0	88.6	5.4	6.4	88.4	5.2	+0.4	-0.2	-0.2
13	Anthracitic	Scotland	6.2	83.7	10.1	7.1	83.1	9.8	+0.9	-0.6	-0.3
14	Anthracitic	Scotland	4.6	87.8	7.6	5.3	87.5	7.2	+0.7	-0.3	-0.4

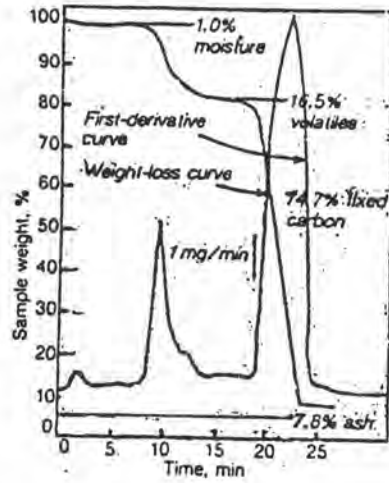
ยิ่งไปกว่านั้นถ้าเปรียบเทียบค่าความแตกต่างที่ได้ของสารระเหย กับค่าที่สามารถยอมรับได้ของการทำใหม่ (Reproducibility) ในตารางที่ 2.6 ซึ่งยอมให้มีช่วงความแตกต่างได้ถึง 1 % ก็จะสามารถยอมรับผลการทดลองได้เป็นส่วนใหญ่ สำหรับค่าเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของค่าที่สามารถยอมรับได้ แสดงไว้ในตารางที่ 2.6 เช่นกัน

ตารางที่ 2.6 ช่วงที่สามารถยอมรับได้ของมาตรฐานอังกฤษ (20)

	Repeatability (% abs.)	Reproducibility (% abs.)
Volatile matter		
< 10%	0.2	0.5
> 10%	0.3	1.0
Ash		
< 10%	0.15	0.30
10-20%	0.20	0.40
> 20%	0.25	0.50

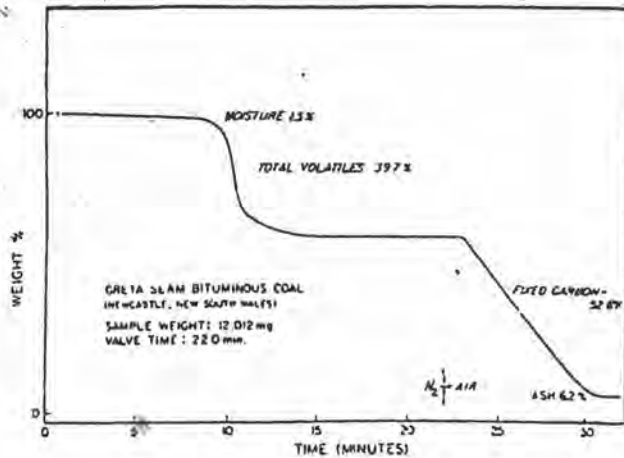
ในบางครั้ง ก็เป็นการยากที่จะแยกการเปลี่ยนแปลงของปริมาณความชื้น สารระเหย คาร์บอนคงตัว และแก๊สออกจากกัน ดังนั้นต้องใช้กราฟของ DTG มาช่วยประกอบการพิจารณา

ดังแสดงในรูปที่ 2.11

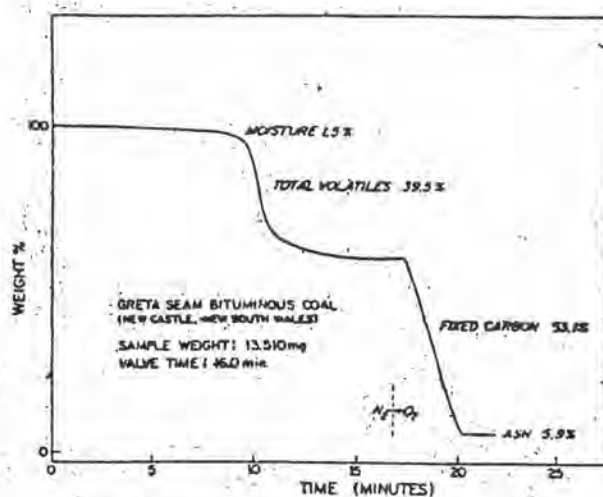


รูปที่ 2.11 กราฟ TG/DTG (21)

Earnest (22) แนะนำให้ใช้ออกซิเจนแทนอากาศ ในช่วงการเผาไหม้กลายเป็นถ่าน ซึ่งจะช่วยลดเวลาในการทดลองลง เห็นได้จากรูปที่ 2.12 เวลาที่ใช้สำหรับการกลายเป็นถ่าน คือ 7.5 นาที ในกรณีที่ใช้อากาศ แต่ถ้าเปลี่ยนเป็นออกซิเจนบริสุทธิ์ (รูปที่ 2.13) จะต้องการเวลา ประมาณ 2 นาที



รูปที่ 2.12 กราฟ TG ใช้บรรยากาศอากาศ (22)



รูปที่ 2.13 กราฟ TG บรรยายาคอกซีเจน (22)

และ Earnest ยังพบว่า ผลการทดลองเปรียบเทียบระหว่างการใช้อุปกรณ์วิเคราะห์ทางความร้อนกับ ASTM อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ภายในห้องปฏิบัติการ (intra-laboratory) และถ้าเปรียบเทียบผลแบบไม่รวมความชื้นก็จะอยู่ภายในช่วงที่ยอมรับได้ระหว่างห้องปฏิบัติการ (inter-laboratory) เช่นกัน

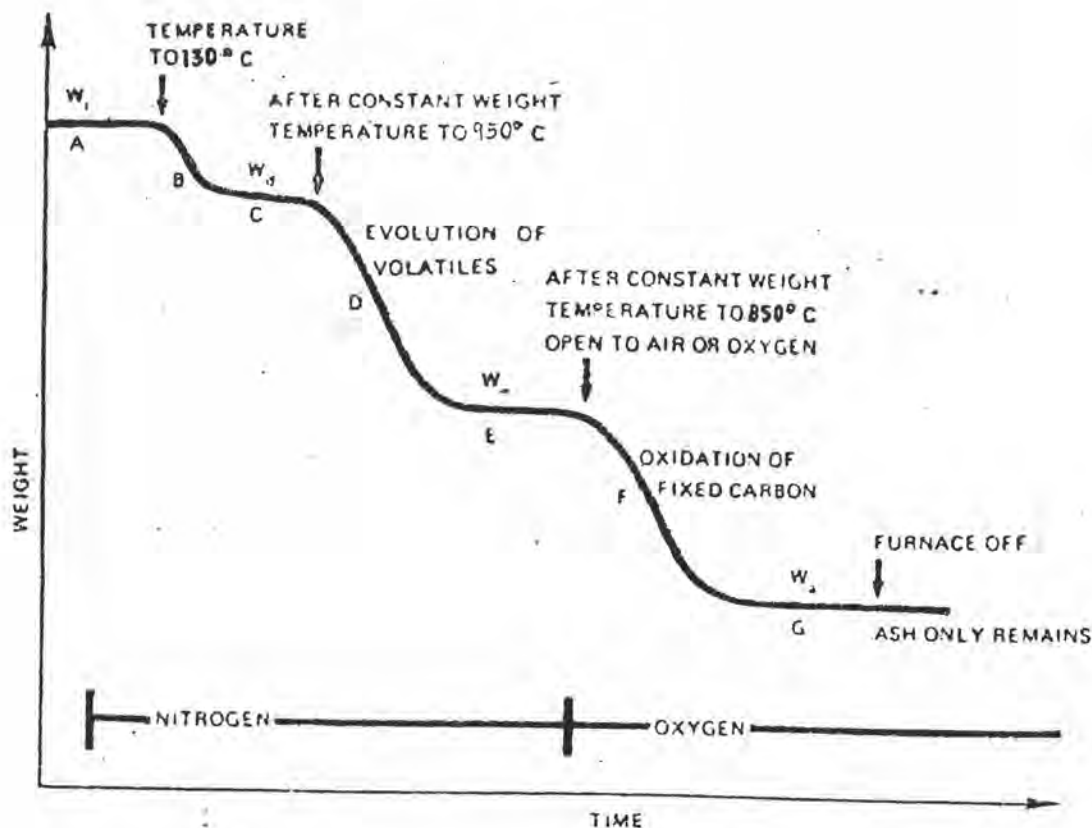
นอกจากนี้ยังสามารถหาค่าความร้อนได้จากผลการวิเคราะห์แบบประมาณ โดยธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ (23) ได้สร้างความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อน (สภาวะไม่รวมความชื้น) กับร้อยละสารระเหยได้และร้อยละคาร์บอนคงตัว (สภาวะไม่รวมความชื้น) ซึ่งใช้ในการคำนวณค่าความร้อนได้แทนการหาจากเครื่องมือโดยตรง สำหรับถ่านหินในประเทศไทย ซึ่งส่วนใหญ่เป็นถ่านหินคักดิ์ชั้นบิทูมินัส โดยมีค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย 1.28% ซึ่งค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของต่างประเทศ (21,22)

นอกจากนี้ยังมีผู้ทำการทดลองหาสภาวะและเวลาที่เหมาะสมสำหรับเครื่องมือแต่ละแบบอีก เช่น Warrington (24), Sadek และ Herell (25), Elder (26), Hassel (27) ซึ่งค่าที่ได้ส่วนมากจะอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้

สำหรับการวิจัยในประเทศนั้น พัชรีย์ ชุตติศิลป์ และสมบูรณ์ จงดีไพศาล (28) ได้ทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างการทดลองตามมาตรฐานอเมริกัน (ASTM) กับการใช้อุปกรณ์วิเคราะห์ทางความร้อน (TG) เช่นกัน โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางอนุกรมและความร้อน Netzsch STA-429

โดยทดลองหาช่วงอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสม ดังแสดงอุณหภูมิสุดท้ายของแต่ละช่วงในรูปที่ 2.14

จากผลการทดลองพบว่า สำหรับถ่านหินลิกไนต์ ชั้นบีทูมินัส ผลการวิเคราะห์ที่ยอมรับได้ คือ สารระเหยได้ และเถ้า ส่วนเคมีแอนทราไซต์ ผลการวิเคราะห์ที่ยอมรับได้ คือ เถ้า และพบว่า การทดลองโดยใช้ TG นั้น ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์แต่ละครั้งมีความแตกต่างกันน้อยมาก และค่าที่ได้จากการเปรียบเทียบตัวอย่างไม่รวมความชื้นจะมีค่าใกล้เคียงกัน อยู่ใน ช่วงที่ยอมรับได้มากขึ้น



รูปที่ 2.14 อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง (28)

ข. ความสัมพันธ์ต่างๆที่มีผลต่อลักษณะการเผาไหม้ของถ่านหิน

Ghetti (29) แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารระเหยได้ต่อปริมาณคาร์บอนคงตัว (VM/FC) ว่าเป็นค่าที่แสดงศักดิ์ของถ่านหิน อัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อไฮโดรเจน (C/H) เป็นค่าที่แสดงความเป็นอะโรมาติก ส่วนอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนและไฮโดรเจน ต่อออกซิเจน (C+H/O) เป็นค่าที่แสดงคุณสมบัติในการออกซิไดซ์ของถ่านหิน โดยการวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุเพื่อหาความสัมพันธ์ต่างๆ

อัตราการสูญเสียน้ำหนักสูงสุด คำนวณโดยใช้ความสูงของพีคหลัก (H) รวมกับความสูงของพีครอง ดังรูปที่ 2.16 ได้ผลดังตารางที่ 2.8 และเมื่อนำผลต่างๆ มาสร้างกราฟ จะได้ข้อสรุป ดังนี้

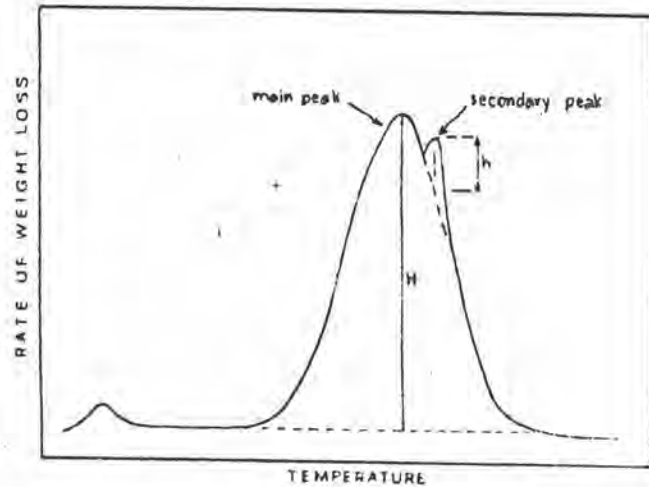
1. เมื่อถ่านหินมีศักดิ์สูงขึ้น ความเป็นอะโรมาติกจะเพิ่มขึ้นและความสามารถในการออกซิไดซ์จะลดลง

2. ความสัมพันธ์ของ อัตราส่วนระหว่าง สารระเหยได้ ต่อ คาร์บอนคงตัว (VM/FC) กับ Burning Profile พบว่า เมื่อค่า VM/FC เพิ่มขึ้น จะมีผลทำให้อุณหภูมิเริ่มต้นในการเผาไหม้ของถ่านหินและอุณหภูมิที่มีอัตราการเผาไหม้สูงสุดลดลง แต่ อัตราการเผาไหม้รวมของถ่านหินสูงขึ้น

ตารางที่ 2.7 ผลการสูญเสียน้ำหนัก (29)

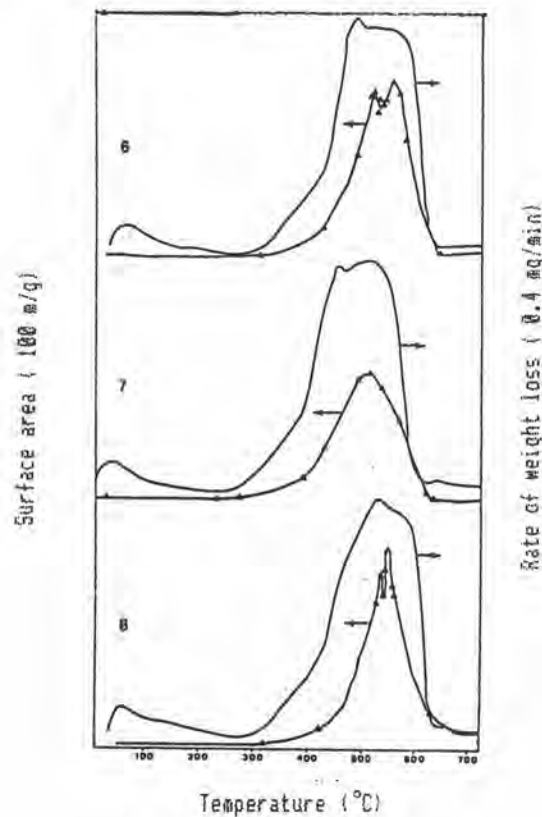
Sample No.	T _{ic} (°C)	T _{pc} (°C)	R _c (mg/min)	T _{iv} (°C)	T _{pv} (°C)	R _v (mg/min)
1	460	790	1.24			
2	430	595	2.08	440	910	1.06
3	360	541	1.95	370	640	0.78
4	365	545	1.90	310	630	0.66
5	365	520	1.96	350	620	0.68
6	335	533	1.87	310	520	0.96
7	305	540	1.88	280	470	1.00
8	290	510	1.75	250	470	0.94
9	305	490	2.06	250	480	1.21
10	300	485	1.94	290	470	0.96
11	295	470	2.01	250	470	1.07
12	290	490	2.16	290	470	0.92
13	285	470	1.86	260	460	1.00
14	300	490	2.06	250	460	1.30
15	305	490	1.98	270	460	1.22
16	275	480	1.88	255	460-510 ^b	1.20
17	265	465	1.86	250	460	0.92
18	265	480	2.14	270	460	1.10
19	250	435 ^b	1.96	210	450	0.94
20	245	397-427 ^b	3.32	210	450	0.82
21	253	432-450 ^b	2.44	210	450	1.12
22	185	260-373 ^b	4.54	190	350	1.04

^a T_{ic} = initiation temperature of combustion; T_{pc} = peak temperature of combustion; R_c = maximum rate of combustion; T_{iv} = initiation temperature of volatile release; T_{pv} = peak temperature of volatile release; R_v = maximum rate of volatile release



รูปที่ 2.15 Main Peak และ Secondary Peak (29)

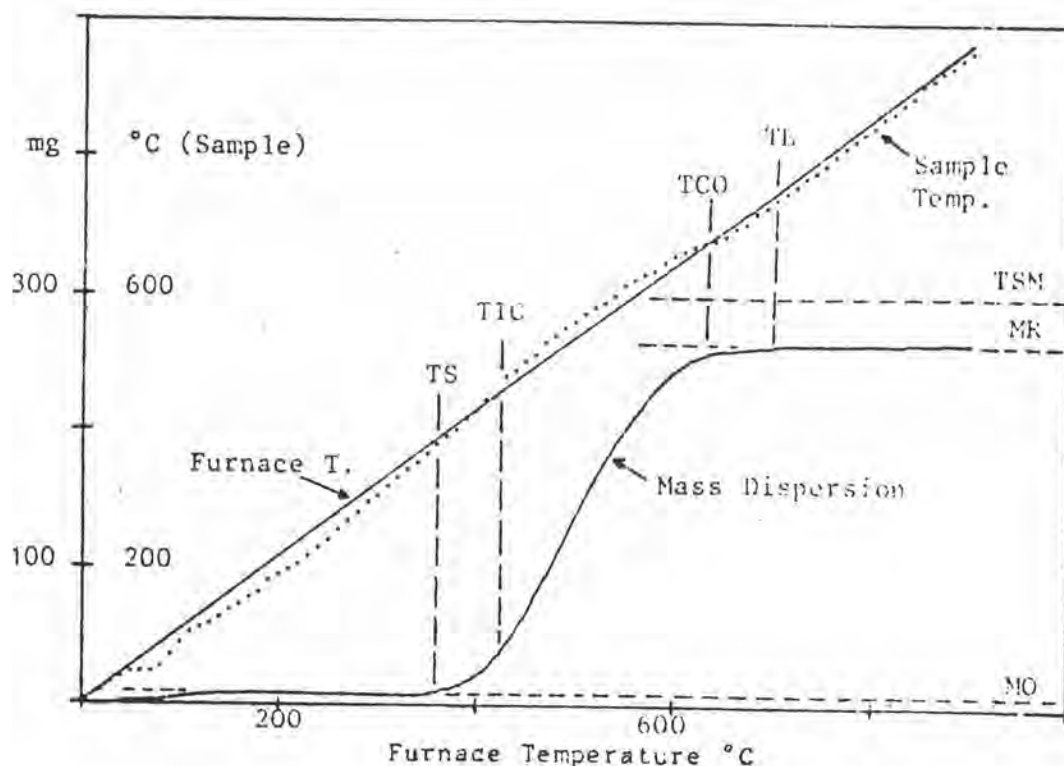
นอกจากนี้ Ghetti และคณะ (30) ยังได้ทำการศึกษา การเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิว ระหว่างการเผาไหม้ เมื่อสร้างกราฟระหว่างพื้นที่ผิวกับอุณหภูมิที่ให้ความร้อน พบว่ากราฟของพื้นที่ผิวที่ได้มี Profile คล้ายกับ Burning Profile ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ซึ่งเป็นข้อพิสูจน์



รูปที่ 2.16 กราฟเปรียบเทียบระหว่าง Burning Profile กับ Surface Area Profile(30)

ให้เห็นถึงความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดระหว่าง Burning Profile กับการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวถ่านหินระหว่างการเผาไหม้ และพบว่า เมื่อสร้างกราฟระหว่างพื้นที่ผิวกับอัตราการเผาไหม้สูงสุด (R_{max}) จะได้ว่า เมื่อพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น R_{max} จะเพิ่มขึ้น

Saayman (31) ทำการศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติของการเผาไหม้ของถ่านหิน ใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน(TG) โดยให้ความร้อนตัวอย่างจาก 20 ถึง 1000 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที ค่าต่างๆที่สามารถอ่านได้จากกราฟแสดงในรูปที่ 2.17

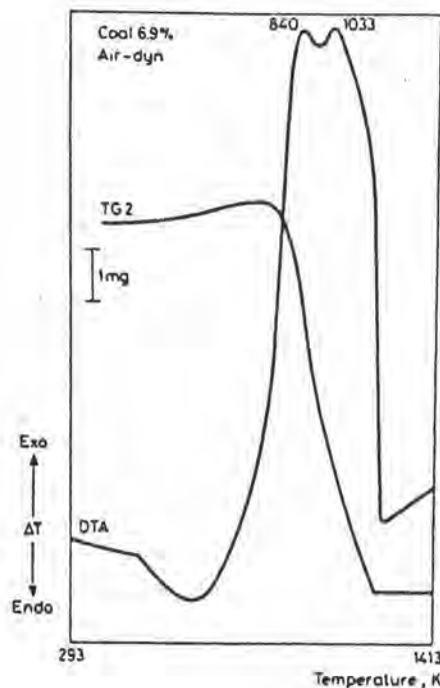


รูปที่ 2.17 กราฟการกระจายน้ำหนักและอุณหภูมิของตัวอย่าง (31)

โดย Carbon Ignition Temp. (TIC) คือ จุดที่เกิดการติดไฟของคาร์บอน
 Cut Off Temp. (TCO) คือ อุณหภูมิสุดท้ายของปฏิกิริยา
 Start, End Temp. of Decomposition (TS), (TE) คือ อุณหภูมิเริ่มต้น
 และอุณหภูมิสุดท้ายของการสลายตัวของถ่านหิน
 Total Sample Mass (TSM) คือ น้ำหนักของตัวอย่างทั้งหมด
 Mass Residue (MR) คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่เหลือ
 และ Moisture (MO) คือ ปริมาณความชื้น

Elder (32) พบว่า ในการทดลองแปรค่าอัตราการให้ความร้อน น้ำหนักที่หายไปอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่างๆ จะลดลงเมื่อเพิ่มอัตราการให้ความร้อน และกล่าวว่าการวัดโดยใช้ TG, DTG สามารถทำซ้ำได้ดีโดยจะให้ค่าที่ใกล้เคียงกันมาก ได้ทำการหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ในช่วงอุณหภูมิ 300 - 600 องศาเซลเซียส ได้เป็น 0.47, 0.52 และ 0.65 % สำหรับอัตราการให้ความร้อน 20, 50 และ 100 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามลำดับ

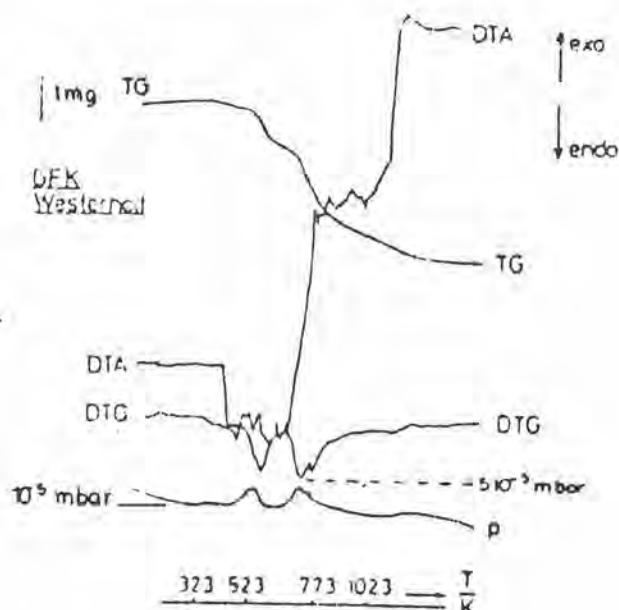
จากการที่ Ohrbach และคณะ (16) ใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน Netzsch STA 429 ทำการหาสภาวะที่เหมาะสม พบว่า ในบรรยากาศของอากาศ ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ขนาดของอนุภาค 0.063 มิลลิเมตร จะเหมาะสมที่สุด เพราะ ถ้าให้ความร้อนกับถ่านที่มีขนาดอนุภาคใหญ่จะเกิดการระเบิดของอนุภาคได้และข้อมูลที่ได้อาจคลาดเคลื่อน และพบว่าการสูญเสียน้ำหนักของความชื้นในถ่านหินเป็นกระบวนการดูดความร้อน และเกิดกระบวนการคายความร้อนจากการเผาไหม้ในอากาศต่อมา ในช่วงอุณหภูมิ 293-1413 เคลวิน ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 กราฟ TG/DTA ในบรรยากาศของอากาศ (16)

และนำเครื่อง Netzsch STA-429 ต่อเข้ากับ Balzers QMG 511 quadrupole mass spectrometer (33) เพื่อตรวจสอบสารระเหยได้ในสภาวะสูญญากาศ พบว่า จะระเหยออกมากที่อุณหภูมิ 520 และ 730 เคลวิน ขึ้นกับความดันทั้งหมด(ของเครื่อง mass spectrometer)

ค่าดีของถ่านหิน ขนาดอนุภาค และอัตราการให้ความร้อน จากกราฟ TG, DTG ในรูปที่ 2.19 แสดงให้เห็นว่าเกิดการสูญเสียน้ำหนักหลายขั้นตอนเริ่มตั้งแต่อุณหภูมิ 500 เคลวิน และกราฟ DTA ในรูปเป็นตัวอย่างของกราฟที่เกิดจากตัวอย่างขนาดอนุภาคใหญ่ ทำให้กราฟที่ได้ไม่เรียบเนื่องจากเกิดการปลดปล่อยกาซออกมาเนื่องจากการระเหิดของอนุภาค



รูปที่ 2.19 กราฟแสดงผลของอนุภาค ต่อ DTA (33)

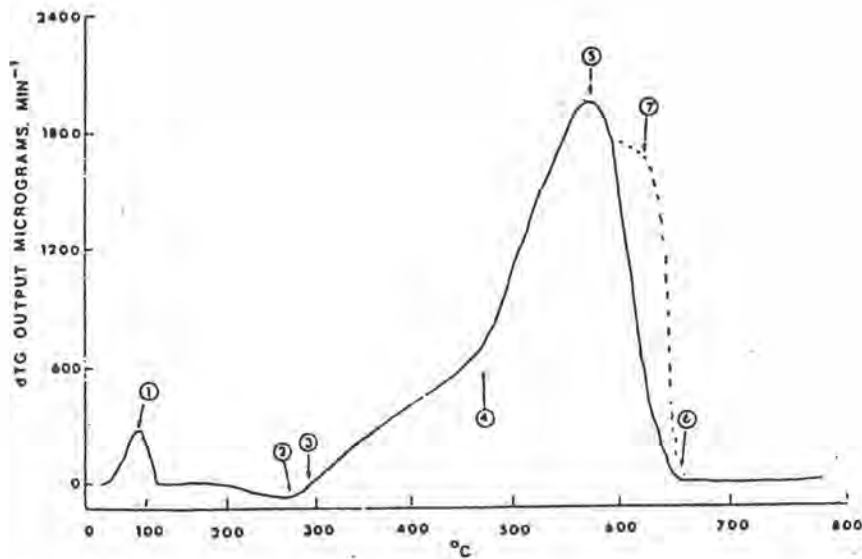
ศรีรัตน์ คันสนิยานนท์ (17) ได้ทำการศึกษาการสลายตัวของถ่านหินในประเทศ เมื่อได้รับความร้อน ซึ่งได้พบว่าเมื่ออุณหภูมิสุดท้ายเพิ่ม ร้อยละของน้ำหนักที่หายไปจะเพิ่มขึ้น แต่จะลดลงเมื่ออัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น และพบว่าถ่านหินแหล่งต่าง ๆ กัน ตำแหน่งที่เกิดการสูญเสียน้ำหนักจะต่างกัน ขึ้นกับองค์ประกอบของถ่านหิน

ค. ความว่องไวของถ่านหิน (Reactivity) ค่าที่จะแสดงความว่องไวของถ่านหินนั้นสามารถหาได้หลายวิธี เช่น จากกราฟ Burning Profile จากค่าพลังงานกระตุ้น เป็นต้น Burning Profile เป็นกราฟที่ได้จากการวัดอัตราการสูญเสียน้ำหนักของถ่านหินที่เผาไหม้กับอากาศที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.20

จุดที่ 1 อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นการสูญเสียน้ำหนักถ่านหิน เกิดจากการระเหยของน้ำในถ่านหิน ขึ้นกับปริมาณน้ำในถ่านหินด้วย

ที่จุดที่ 2 อุณหภูมิประมาณ 270-310 องศาเซลเซียส อัตราการสูญเสียน้ำหนักมีค่าน้อยกว่าศูนย์ คือ ถ่านหินกลับมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดการออกซิเดชันของสารอินทรีย์ทำให้ถ่านหินมี

น้ำหนักเพิ่มขึ้นประมาณ 4% ของน้ำหนักก่อนตัวอย่าง



รูปที่ 2.20 Burning Profile ของถ่านหิน (20)

หลังจากจุดที่ 2 อัตราการสูญเสียน้ำหนักของถ่านหินจะสูงขึ้น จนเท่ากับศูนย์ (จุดที่ 3) อุณหภูมิที่อัตราการสูญเสียน้ำหนักมีค่าเท่ากับศูนย์นี้ เรียกว่า อุณหภูมิเริ่มต้นของการเผาไหม้ (IT, Initial Temperature) การที่น้ำหนักของถ่านหินลดลงในช่วงนี้ เกิดจากการระเหยของสารระเหยได้ จนถึงจุดที่ 4 อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นจุดเริ่มต้นของการเผาไหม้คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon Initial Temperature, IT_{FC})

จุดที่ 5 เป็นจุดที่มีอัตราการสูญเสียน้ำหนักมีค่าสูงสุด อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียส ขึ้นกับศักดิ์ของถ่านหิน จุดนี้เรียกว่า Peak Temperature, PT เป็นจุดสำคัญในการประเมินความสามารถในการเผาไหม้ของถ่านหิน

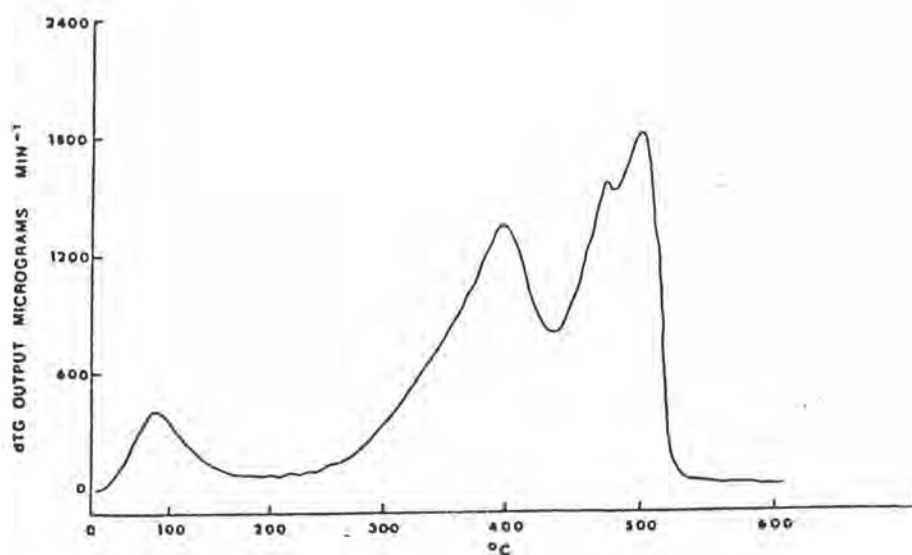
หลังจากจุดที่ 5 อัตราการสูญเสียน้ำหนักของถ่านหินจะลดลงอย่างรวดเร็ว จนถึงศูนย์ (จุดที่ 6) เรียกจุดนี้ว่า Burn Out Temperature, BT

สำหรับจุดที่ 7 นั้น เกิดขึ้นได้ถ้าถ่านหินมีคุณสมบัติด้าน Swelling ปริมาณออกซิเจนที่จะเผาไหม้กับถ่านหินลดลง ทำให้อัตราการเผาไหม้ลดลง

ในการเก็บรวบรวมข้อมูล จะเก็บข้อมูลที่จุด IT, IT_{FC} , PT, BT และพบว่า ถ้า PT

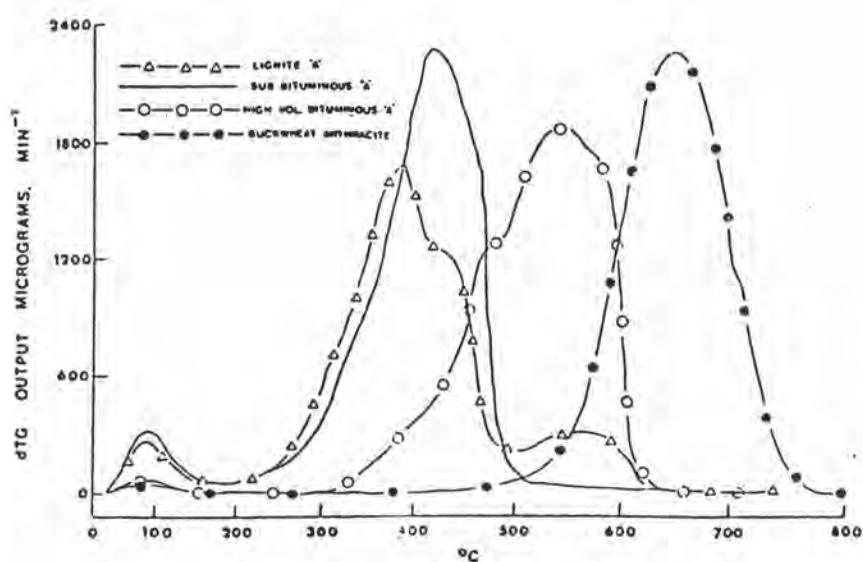
และ BT มีค่าต่ำ ถ่านหินนั้นจะมีความสามารถในการเผาไหม้ได้ง่าย

สำหรับถ่านลิกไนต์ จะเกิดพีคมากกว่าหนึ่งพีค เรียก " False Ignition " ทำให้การแปลความหมายจากพีคซับซ้อนขึ้น ตัวอย่างดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 Burning Profile ของถ่านหินลิกไนต์ (20)

Cumming (20) พบว่า ถ้าว่านหินมีค่าคีสูงขึ้น อุณหภูมิสูงสุดในการเผาไหม้จะสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 Burning Profile ถ่านหินแหล่งต่างๆ (20)

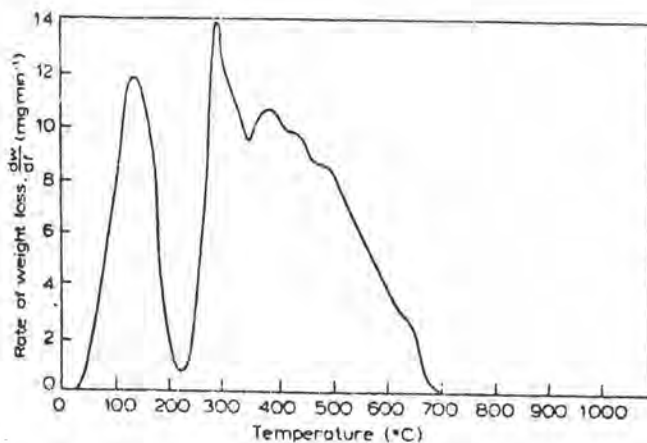
Morgan (14) ทำการศึกษาเกี่ยวกับ Burning Profile ทางด้านอิทธิพลของสภาวะในการทดสอบและคุณสมบัติของถ่านหินที่มีผลต่อ Burning Profile โดยพบว่าอัตราการใช้ของอากาศไม่มีผลกับ Profile

ขนาดของอนุภาคที่เพิ่มขึ้นจะทำให้อุณหภูมิเผาเพิ่มขึ้นด้วย ถ้าตัวอย่างมีหลายขนาดปะปนกันจะมีผลทำให้เกิดเผาเพิ่มขึ้นได้ ดังนั้นเพื่อลดปัญหาถ่านหิน สามารถทำได้โดยการให้ถ่านหินที่มีขนาดน้อยกว่า 75 ไมโครเมตร ซึ่งได้จากการเตรียมตัวอย่างอย่างถูกต้อง

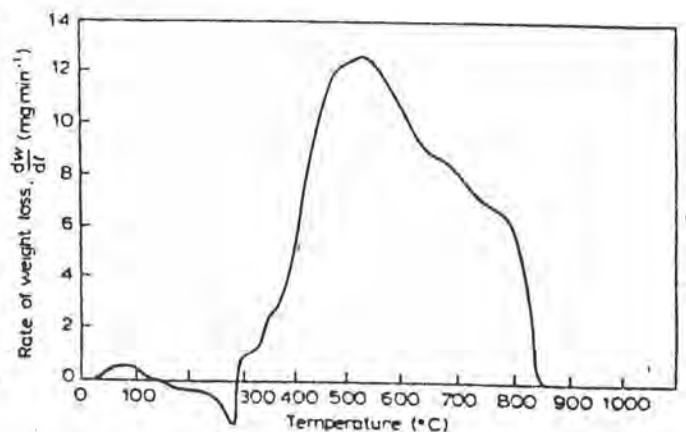
ด้านคุณสมบัติของถ่านหิน พบว่า เมื่อค่าคีตของถ่านหินเพิ่มขึ้น อุณหภูมิเผาจะสูงขึ้นเช่นกัน ทางด้านองค์ประกอบของ Macerals พบว่า Vitrinite จะทำให้ได้อุณหภูมิเผาต่ำกว่า Inertinite และเมื่อศึกษาไปถึงถ่านชาร์ ก็พบว่า Inertinite char เผาไหม้ช้ากว่า Vitrinite char เช่นกัน

และจากการสร้าง Arrhenius plot พบว่า ถ่านหินที่มีค่าคีตสูงจะได้กราฟที่เป็นเส้นตรงมากขึ้น

Smith และคณะ (13) ศึกษาคุณสมบัติของถ่านหินโดยใช้ TG/DTG ในการเปรียบเทียบคุณสมบัติทางด้านความสามารถในการเผาไหม้ โดยใช้ Burning Profile ในการพิจารณาคุณสมบัติที่เกี่ยวข้องกันของถ่านหินแหล่งต่างๆ พบว่า คีตคีตต่างกัน จะมีปริมาณน้ำที่ปลดปล่อยออกมาต่างกัน ซึ่งดูได้จากพีค เช่น ถ่านที่มีคีตคีตต่ำ มีรูปรูปมาก จึงมีความชื้นมาก ทั้งยังมีความซับซ้อนทางเคมีมาก ทำให้พีคที่ได้มีจำนวนมากด้วยกัน (รูปที่ 2.23) ต่างกับถ่านหินที่มีค่าคีตสูงกว่า (รูปที่ 2.24)



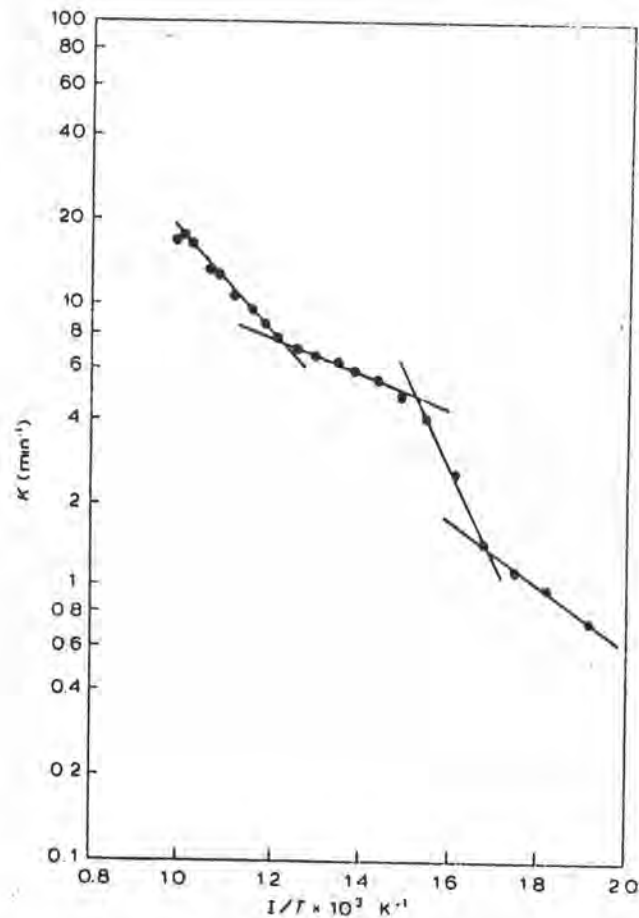
รูปที่ 2.23 กราฟของ DTG ของถ่านหินที่มีค่าคีตต่ำ (13)



รูปที่ 2.24 กราฟของ DTG ของถ่านหินที่มีค่าคีตสูง (13)

และเมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างอุณหภูมิเมื่อส่วนที่เผาไหม้ได้เผาหมดไปครึ่งหนึ่ง กับ ปริมาณคาร์บอนหรือออกซิเจนของถ่านหิน พบว่ามีความสัมพันธ์กันแบบเส้นตรง การวัดอุณหภูมินี้ใช้ในการเปรียบเทียบความว่องไวของถ่านหินได้

จากนี้ยังได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของการเผาไหม้ เพื่อใช้อธิบายบริเวณเผาไหม้ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการ โดยได้ค่าพลังงานกระตุ้นออกมาเป็นช่วงๆ จากช่วงอุณหภูมิต่ำจนถึงอุณหภูมิสูง (E_1 ถึง E_n) ดังแสดงในรูปที่ 2.25 อธิบายได้ ดังนี้



รูปที่ 2.25 Arrhenius plot จากการเผาไหม้ของถ่านหิน (13)

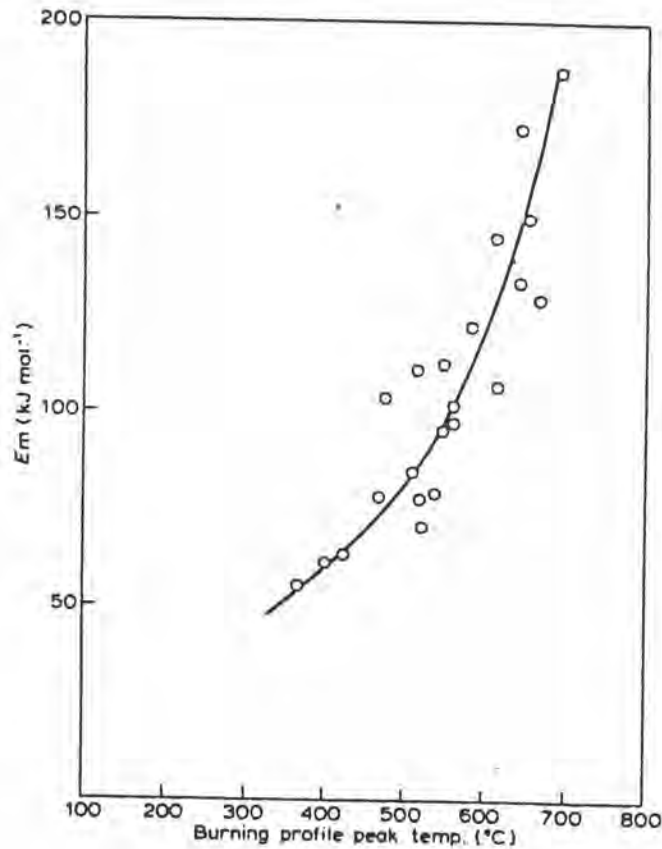
ในช่วงอุณหภูมิต่ำสุด สารระเหยได้ที่มีน้ำหนักเบาจะถูกปล่อยออกมา และเกิดการเผาไหม้ขึ้น ทำให้ได้ค่าพลังงานกระตุ้น E_1 ขณะที่อุณหภูมิสูงขึ้น องค์ประกอบของสารระเหยได้ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า จะแพร่ออกจากรูพรุน เกิดการเผาไหม้ได้เป็น E_2 , E_3 เป็นค่าพลังงานกระตุ้นที่อยู่ระหว่างกระบวนการควบคุมทางเคมี และกระบวนการแพร่ ทำให้ค่าที่ได้มีน้อย และ E_4 เป็นพลังงานกระตุ้นที่ขึ้นกับปฏิกิริยาการควบคุมการแพร่

Cumming (12) ได้ทำการพัฒนาวิธีการที่จะอธิบายค่าความสามารถในการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง นอกเหนือจากการสังเกตค่าอุณหภูมิเผาไหม้สูงสุด (PT) ที่ได้จาก Burning Profile ซึ่งเชื้อเพลิงบางอย่างอาจให้ Profile ที่ยากต่อการอ่านค่า โดย Cumming ได้ความคิดจากการที่ Smith และคณะ (13) สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้ โดยคำนวณจากความชันของเส้นกราฟที่ได้จากการสร้างระหว่าง $1/\text{อุณหภูมิสัมบูรณ์}$ กับ $\log k$ แต่ Cumming พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้ เป็นค่าที่ขึ้นกับกระบวนการเผาไหม้ในแต่ละขั้นตอน ไม่ได้แสดงถึงความว่องไวทั้งหมดของเชื้อเพลิง ดังนั้น จึงเสนอค่าพลังงานกระตุ้นเฉลี่ยโดยน้ำหนัก, E_m ขึ้น ซึ่งได้จากผลรวมของผลคูณระหว่างพลังงานกระตุ้นแต่ละช่วงกับเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่หายไปในช่วงนั้น และเมื่อทำการเปรียบเทียบกับ PT ก็พบว่าผลที่ได้สอดคล้องกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.8 และรูปที่ 2.26 ดังนั้นสามารถใช้ค่า E_m เป็นค่าที่แสดงถึงความว่องไวของเชื้อเพลิงได้ และค่า E_m ควรจะเชื่อถือได้มากกว่าในด้านที่สามารถครอบคลุมกระบวนการเผาไหม้ทั้งหมด

นอกจากนี้ยังมีการนำ TG ไปใช้ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างคักดี และ องค์ประกอบของ Maceral กับความว่องไวของถ่านหิน (34) โดยทำการเปลี่ยนเป็นถ่านชาร์ (Char) ก่อนพบว่า ความว่องไวจะลดลงเมื่อเพิ่มคักดีของถ่านหิน และ องค์ประกอบของ Maceral/Micro lithotype ของถ่านหิน มีผลต่อความว่องไว ทำให้แปรค่าได้ถึง 45 %

ตารางที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง E_m กับ Peak Temperature (12)

Sample No.	Volatile matter (wt%, dal)	Type	Peak temp. (°C)	E_m kJ mol ⁻¹
1	52	Lignite	370	56
2	51.8	Lignite	405	62
3	50.4	Lignite	430	64.7
4	41	High vol. bituminous	530	72
5	40.1	High vol. bituminous	525	113
6	38.5	Bituminous	475	79.2
7	38.4	Bituminous	525	79
8	37	Bituminous	515	86.1
9	34.2	Bituminous	485	107
10	33.5	Bituminous	540	81
11	31.7	Bituminous	560	96.3
12	27.9	Bituminous	560	114
13	19.9	Low vol. bituminous	570	99
14	12.2	Anthracitic	540	124
15	10.0	Anthracitic	625	108
16	9.2	Pet. coke	570	104
17	7.8	Pet. coke anthracite	650	176
18	6.3	Anthracite	650	135
19	6.0	Anthracite	620	147
20	5.5	Anthracite	660	153
21	3.3	Anthracite	675	130
22	1.0	Charcoal	700	190



รูปที่ 2.26 E_m กับ PT ของเชื้อเพลิงแข็ง 22 ตัวอย่าง

สำหรับงานวิจัยในประเทศ ได้มีการศึกษา Burning Profile ของถ่านหิน โดยดูความสัมพันธ์กับ VM/FC, C/H, C+H/O และค่าความร้อนของถ่านหิน ทำการวิจัยโดย ณัฐรินทร์ บุญธรรม และนันทินี ตีรนนท์กุล (35) ได้ผลดังนี้

- เมื่อ VM/FC เพิ่มขึ้น IT, IT_{FC} , PT, BT และอัตราการเผาไหม้สูงสุดลดลง
- เมื่อค่าความร้อนเพิ่มขึ้น IT, IT_{FC} , PT, BT และอัตราการเผาไหม้สูงสุดเพิ่มขึ้น
- เมื่อ C/H เพิ่มขึ้น IT, IT_{FC} , PT, BT และอัตราการเผาไหม้สูงสุดเพิ่มขึ้น
- เมื่อ C+H/O เพิ่มขึ้น IT, IT_{FC} , PT, BT และอัตราการเผาไหม้สูงสุดเพิ่มขึ้น
- เมื่ออัตราการเพิ่มอนุหภูมิเพิ่มขึ้น IT, IT_{FC} , PT, BT และอัตราการเผาไหม้สูงสุดเพิ่มขึ้นเช่นกัน