

จลนพลศาสตร์การสลายตัวของกำมะถันในถ่านหิน
ระหว่างคาร์บอนในเซชัน

นางสาวสมฤดี ริมพะสุต



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมีเทคนิค

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2535

ISBN 974-581-597-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019223; 117158400

KINETICS OF COAL SULPHUR DECOMPOSITION
DURING CARBONIZATION.

Miss Somruedee Rimpasut

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Chemical Technology
Graduate School
Chulalongkorn University

1992

ISBN 974-581-597-7

หัวข้อวิทยานิพนธ์

จลนพลศาสตร์การสลายตัวของกำมะถันในถ่านหิน

ระหว่างคาร์บอนเฮกซีน

โดย

นางสาวสมฤดี ริมพะสุต

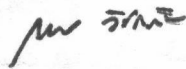
ภาควิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษา

ศาสตราจารย์ ดร. สมชาย โอสุวรรณ

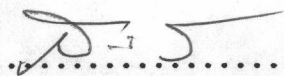
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับเป็น
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต




.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(ศาสตราจารย์ ดร.ถาวร วิชราภิช)

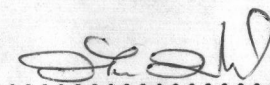
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

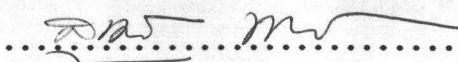
.....ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ)

.....กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.สมชาย โอสุวรรณ)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรหม ประศาสน์สารกิจ)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร.สุเมธ ชวเดช)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว



สมฤดี รีมพะสุต : จลนพลศาสตร์การสลายตัวของกำมะถันในถ่านหินระหว่างคาร์บอนไนเซชัน
(KINETICS OF COAL SULPHUR DECOMPOSITION DURING CARBONIZATION)
อ.ที่ปรึกษา ศ.ดร.สมชาย ไอสวรรณ, 99 หน้า. ISBN 974-581-597-7

อุณหภูมิและเวลาที่คาร์บอนไนซ์ มีผลต่อการสลายตัวของกำมะถันในถ่านหิน โดยทำการทดลองคาร์บอนไนซ์ถ่านหิน 2 แหล่ง คือ แม่เมาะและบางปูดำ อุณหภูมิที่คาร์บอนไนซ์ 400, 450, 500, 600 และ 700 °C เวลาคาร์บอนไนซ์ 0, 10, 20, 30, 60 และ 90 นาที พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาที่คาร์บอนไนซ์ กำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันไพไรต์ในถ่านหินจะสลายตัวได้เพิ่มขึ้น ในถ่านหินแม่เมาะกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟตสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 500 °C เวลา 90 นาที และ 600 °C เวลา 10 นาที ตามลำดับ ส่วนในถ่านหินบางปูดำ กำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟตสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่ 700 °C เวลา 20 และ 10 นาที ตามลำดับ บางส่วนของกำมะถันซัลเฟตและกำมะถันไพไรต์ สลายตัวไปอยู่ในรูปกำมะถันซัลไฟด์ ทำให้พบกำมะถันซัลไฟด์เพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิ และเวลาคาร์บอนไนซ์สูงขึ้น สำหรับการสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์ พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาคาร์บอนไนซ์ให้สูงขึ้น

พบว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันไพไรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง หนึ่ง และหนึ่ง ตามลำดับ สำหรับถ่านหินทั้งสองแหล่ง

ภาควิชา เคมีเทคนิค
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา 2534

ลายมือชื่อนิสิต สมฤดี รีมพะสุต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา น.ย.
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

C125504 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD : KINETICS, SULPHUR DECOMPOSITION, COAL CARBONIZATION

SOMRUEDEE RIMPASUT : KINETICS OF COAL SULPHUR DECOMPOSITION DURING CARBONIZATION. THESIS ADVISOR : PROF.SOMCHAI OSUWAN, 99 PP.

ISBN 974-581-597-7

Temperature and carbonizing time affect the decomposition of sulphur in coals. Experiments were performed on two coal samples from Ma Moh and Pang Pu Dam. Carbonization was carried out at various temperatures; 400, 450, 500, 600 and 700°C and at varied times; 0, 10, 20, 30, 60 and 90 minutes. It was found that total sulphur, sulphate sulphur and pyritic sulphur in coal decomposed more at higher temperature and longer carbonizing time. For Ma Moh coal, pyritic sulphur and sulphate sulphur decomposed completely at 500°C 90 minutes and 600°C 10 minutes respectively, while for Bang Pu Dam coal, the complete decompositions occurred at 700°C 20 minutes and 700°C 10 minutes respectively. It was also found that parts of sulphate sulphur and pyritic sulphur decomposed into sulphide sulphur form as sulphide sulphur was found at higher temperature and longer time. Organic sulphur was almost unaffected in this experiment.

Reaction rates for the decomposition of total sulphur, sulphate sulphur and pyritic sulphur were found to be represented by second order, first order and first order respectively for both coal samples.

ภาควิชา เคมีเทคนิค
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา 2534

ลายมือชื่อนิสิต สมศักดิ์ ร่มพาสุต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *mf*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องจลนพลศาสตร์การสลายตัวของกำมะถันในถ่านหินระหว่าง
คาร์บอนไนเซชันสำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณท่านศาสตราจารย์ ดร. สมชาย
โอสุวรรณ ที่ได้คำปรึกษา แนะนำ รวมทั้งอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในงาน
วิจัย

ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณท่านศาสตราจารย์ ดร. สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ ที่กรุณา
สละเวลาเรียบเป็นประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. สุเมธ
ชวเดช รองศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรหม ประศาสน์สารกิจ ที่กรุณาให้คำปรึกษาแก้ไขและรับ
เป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และขอบคุณพี่ ๆ น้อง ๆ และเพื่อน ๆ ที่
เป็นกำลังใจผู้เขียนเสมอมา

วิทยานิพนธ์นี้หากปรากฏคุณค่าและประโยชน์ในทางวิชาการอยู่บ้าง ผู้เขียนขอโน้ม
อุทิศแด่ผู้มีพระคุณกับผู้เขียนทุกท่าน

สมฤดี วิมพะสุต

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูป	ฉ
บทที่	
1 บทนำ	1
2 ทฤษฎีและผลงานวิจัยในอดีต	3
2.1 ถ่านหินและกำเนิดของถ่านหิน	3
2.1.1 การเปลี่ยนแปลงทางเคมี	3
2.1.2 การเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์	3
2.2 การจัดลำดับชั้นของถ่านหิน	4
2.3 องค์ประกอบและโครงสร้างของถ่านหิน	6
2.3.1 โครงสร้างอินทรีย์	7
2.3.2 สารประกอบแร่ธาตุ	8
2.4 การจำแนกชนิดและลักษณะของกัมมะถันในถ่านหิน	8
2.4.1 กัมมะถันอินทรีย์	12
2.4.2 กัมมะถันอินทรีย์	13
2.5 การวิเคราะห์ถ่านหิน	16
2.5.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ	16
2.5.2 การวิเคราะห์ในขั้นสุดท้าย	16
2.5.3 การทดลองเพิ่มเติม	16

สารบัญ (ต่อ)

บทที่		หน้า
2.6	การแปรรูปถ่านหิน	18
2.6.1	กระบวนการคาร์บอไนเซชัน	19
2.6.2	กระบวนการทำให้เป็นก๊าซ	19
2.6.3	กระบวนการทำให้เป็นของเหลว	19
2.6.4	การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของถ่านหินระหว่างการ คาร์บอไนเซชัน	23
2.7	การจัดกำมะถันในถ่านหิน	25
2.7.1	การจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้	25
2.7.2	การจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้	26
2.8	กลไกการจัดกำมะถันในถ่านหินระหว่างการคาร์บอไนเซชัน.....	27
2.9	การศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถัน	34
2.10	ผลงานวิจัยในอดีต	36
3	เครื่องมือและวิธีการทดลอง	40
3.1	เครื่องมือทดลอง	40
3.1.1	เครื่องปฏิกรณ์	40
3.1.2	เตาเผาแบบท่อ	40
3.1.3	เครื่องบันทึกกราฟ	40
3.2	ตัวอย่างถ่านหินที่ใช้ในการทดลอง	43
3.3	การดำเนินงานวิจัย	43
3.4	ขั้นตอนการทดลอง	43

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	47
4.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาต่อการสลายตัวของกัมมะถันในถ่านหิน ระหว่างคาร์บอนไอเซชัน	49
4.2 ผลการศึกษาอัตราเร็วการสลายตัวของกัมมะถันในถ่านหิน ระหว่างคาร์บอนไอเซชัน	61
5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	73
เอกสารอ้างอิง.....	76
ภาคผนวก	80
ประวัติผู้เขียน	99

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงการจัดแบ่งถ่านหินตามศักดิ์ โดยวิธี ASTM D.388	5
2.2 แสดงปริมาณธาตุต่าง ๆ ในถ่านหินโดยไม่คิดความชื้น	9
2.3 แสดงอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของธาตุในถ่านหินลำดับต่าง ๆ....	9
2.4 แสดงแร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน	11
4.1 แสดงการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ใน ถ่านหินตัวอย่าง	48
4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปูค่าอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 400°C	50
4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปูค่าอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 450°C	51
4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปูค่าอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 500°C	52
4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปูค่าอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 600°C	53
4.6 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปูค่าอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 700°C	54
4.7 แสดงจุดตัดและค่าความชัน กราฟ $-\ln C/C_0$ กับ t และ $1/C - 1/C_0$ กับ t ของกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ.....	63
4.8 แสดงจุดตัดและค่าความชัน กราฟ $-\ln C/C_0$ กับ t และ $1/C - 1/C_0$ กับ t ของกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองบางปูค่า.....	64
4.9 แสดงค่าอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันรูปต่าง ๆ ใน ถ่านหินเหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปูค่าตามสมการ Arrhenius ...	70

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหิน	8
2.2 แสดงสารประกอบอินทรีย์ที่มีอยู่ในถ่านหิน	10
2.3 แสดงโครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหิน Scale - bar 7 A°	10
2.4 แสดง Coal Organic Crystalline Structure Scale - bar 7 A°	11
2.5 แสดงโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ ซึ่งมีสารประกอบพวก mercaptan, sulfide และ heterocyclic ring	15
2.6 แสดงโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ซึ่งมีสารประกอบ disulfide ใน โครงสร้างถ่านหิน	16
2.7 แสดงการแตกตัวของโมเลกุลสมมติของถ่านหินและเกิดการสลายตัวเมื่อได้รับ ความร้อน	22
2.8 แสดงขั้นตอนการเกิดถ่านโค้ก	24
3.1 เครื่องปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองพร้อมฝาปิด	41
3.2 เตาเผาแบบท่อ (Tubular Furnace)	41
3.3 เครื่องบันทึกกราฟ(Recorder)	42
3.4 การจัดวางเครื่องมือทดลองการคาร์บอนไนซ์ถ่านหิน	42
4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันรวมกับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ต่าง ๆ ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ	56
4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันรวมกับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ต่าง ๆ ของถ่านหินเหมืองบางปูค่า	56
4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันซัลเฟตกับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ต่าง ๆ ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ	57

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันซัลเฟตกับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ ของถ่านหินเหมืองบางปูดำ	57
4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันไนไตรต์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ	58
4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันไนไตรต์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ ของถ่านหินเหมืองบางปูดำ	58
4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันอินทรีย์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ	59
4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันอินทรีย์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ ของถ่านหินเหมืองบางปูดำ	59
4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันซัลไฟด์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ	60
4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันซัลไฟด์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ ของถ่านหินเหมืองบางปูดำ	60
4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C - 1/C_0$ กับ t ของกำมะถันรวม ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ	65
4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C - 1/C_0$ กับ t ของกำมะถันรวม ของถ่านหินเหมืองบางปูดำ ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ	65
4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-ln C/C_0$ กับ t ของกำมะถันซัลเฟต ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ	66
4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-ln C/C_0$ กับ t ของกำมะถันซัลเฟต ของถ่านหินเหมืองบางปูดำ ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ	66

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
4.15	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln C/C_0$ กับ t ของกำมะถันไฟไรต์ ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ ที่อุณหภูมิคาร์บอนได้ออกไซด์ต่าง ๆ 67
4.16	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln C/C_0$ กับ t ของกำมะถันไฟไรต์ ของถ่านหินเหมืองบางปุดำ ที่อุณหภูมิคาร์บอนได้ออกไซด์ต่าง ๆ 67
4.17	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ของกำมะถันรวมของถ่านหิน เหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปุดำ ที่อุณหภูมิคาร์บอนได้ออกไซด์ต่าง ๆ 69
4.18	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ของกำมะถันซัลเฟตของถ่านหิน เหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปุดำ ที่อุณหภูมิคาร์บอนได้ออกไซด์ต่าง ๆ 69
4.19	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ของกำมะถันไฟไรต์ของถ่านหิน เหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปุดำ ที่อุณหภูมิคาร์บอนได้ออกไซด์ต่าง ๆ 72