

การจัดทำมะถันจากถ่านหินด้วยเมทานอล-น้ำและเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์

นางสาวสุพรรณิ รัตนกานตะดิลก



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-332-752-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

COAL DESULFURIZATION WITH METHANOL-WATER AND
METHANOL- POTASSIUM HYDROXIDE



Miss Supunee Ratanakantadilok

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Graduate School

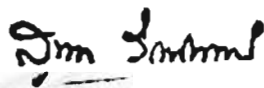
Chulalongkorn University

Academic Year 1999

ISBN 974-332-752-5

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การขจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-น้ำและเมทานอล-โปแตสเซียม
ไฮดรอกไซด์
โดย นางสาวสุพรรณี รัตนกานตะติลก
ภาควิชา เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นักศึกษานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการ
ศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต



.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุชาดา กีระนันท์)

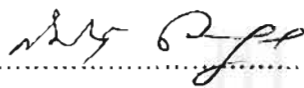
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ กัญญา บุญเกียรติ)



.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)



.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)



.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เลอสรวง เมฆสุต)

สุพรรณีย์ รัตนกานตะดิลก : การกำจัดกำมะถันจากถ่านหินด้วยเมทานอล-น้ำและเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (COAL DESULFURIZATION WITH METHANOL-WATER AND METHANOL-POTASSIUM HYDROXIDE) อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ.ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ ; 104 หน้า, ISBN 974-332-752-5.

การกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้เมทานอล-น้ำและเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ เมทานอลและน้ำเป็นตัวทำละลายที่มีขั้ว จึงมีความสามารถในการละลายโมเลกุลสารอินทรีย์ที่มีขั้วเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนและแรงระหว่างขั้ว ส่วนโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์สามารถทำให้พันธะของคาร์บอนกับกำมะถัน(C-S) ในถ่านหินแตกตัวได้ง่าย เมทานอลจึงเข้าไปทำปฏิกิริยาในโครงสร้างถ่านหินได้เพิ่มขึ้น งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล, ความเข้มข้นของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์, เวลาของปฏิกิริยาในการกำจัดกำมะถัน อุณหภูมิ และขนาดอนุภาคถ่านหินที่มีผลต่อการกำจัดกำมะถัน สภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ คือ เดิม โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน อุณหภูมิ 150^oซ เวลาของปฏิกิริยา 90 นาที ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน- 1 มิลลิเมตร ร้อยละการกำจัดกำมะถันรวมในถ่านหินเป็น 58.17% ร้อยละการกำจัดกำมะถันไพไรต์เป็น 51.29% ร้อยละการกำจัดกำมะถันอินทรีย์เป็น 39.52 %

การศึกษากลศาสตร์การกำจัดกำมะถันไพไรต์ด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์พบว่าปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันไพไรต์ สามารถอธิบายโดยโมเดลปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องได้เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา สามารถเขียนได้เป็น

$$k_2 = 5.120 \exp (-31.94 \times 10^3 / RT)$$

พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา มีค่า 31.94x10³ กิโลจูล/กิโลโมล

ภาควิชาเคมีเทคนิค
สาขาวิชาเคมีเทคนิค
ปีการศึกษา ๒๕๕๒

ลายมือชื่อนิสิต สันพรณี รัตนกานตะดิลก
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4072431823 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: DESULFURIZATION/METHANOL

SUPUNNEE RATANAKANTADILOK : COAL DESULFURIZATION WITH METHANOL-WATER AND POTASSIUM HYDROXIDE. THESIS ADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASSASSARAKICH, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : ASST. PROF. SOMKAIT NGAMPRASERTSIT, Ph.D. 104 pp. ISBN 974-332-752-5.

Methanol-water and methanol-KOH are polar solvents that have high solubility for polar organic molecules such as coal due to the hydrogen bonding and dipole attractive forces. KOH can break C-S bonding in coal, which enables greater penetration of methanol. The removal of sulfur from coal by methanol-water and methanol-KOH was investigated. The effects of methanol concentration, KOH concentration, reaction time, temperature and coal particle size on sulfur removal were studied. The optimum condition for desulfurization with methanol-KOH was at 0.025 KOH g/g coal, 150°C, reaction time of 90 min and coal particle size of 500 micron- 1 mm. The total sulfur reduction was 58.17%. The pyritic sulfur reduction and organic sulfur reduction were 51.29% and 39.52 %, respectively.

The kinetics of desulfurization by pyritic sulfur reaction was investigated. The rate of pyritic sulfur reaction was found to be well represented by a continuous reaction model; it was second order with respect to pyritic sulfur. The rate constant is expressed as follows:

$$k_2 = 5.120 \exp (-31.94 \times 10^3 / RT)$$

where energy of activation is 31.94×10^3 kJ/ kmol.

ภาควิชา เคมีเทคนิค
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา ๒๕๕๖

ลายมือชื่อนิสิต สุพรรณิ โสภณอนันต์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อ. อ. อ.
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม น. น. น.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญรูป.....	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ฐ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 วารสารปริทัศน์.....	3
2.1 ชนิดและคุณสมบัติของถ่านหิน.....	3
2.2 การจำแนกชนิดและลักษณะของกัมมะถันในถ่านหิน.....	5
2.3 การขจัดกัมมะถันในถ่านหิน.....	9
2.4 การขจัดกัมมะถันด้วยเมทานอล-น้ำและเมทานอล- โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์.....	15
2.5 ทฤษฎีกลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดกัมมะถัน.....	17
2.6 ผลงานวิจัยในอดีต.....	26
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	30
3.1 เครื่องมือในการทดลอง.....	30
3.2 ตัวอย่างถ่านหินและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	30
3.3 การดำเนินงานวิจัย.....	32
3.4 ขั้นตอนการทดลอง.....	34
4 ผลการทดลองการวิเคราะห์ และวิจารณ์.....	38
4.1 การวิเคราะห์ถ่านหินและกัมมะถันในถ่านหิน.....	38
4.2 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสม และตัวแปรที่เกี่ยวข้องต่อปฏิกิริยาการ ขจัดกัมมะถันในถ่านหินด้วยสารละลายเมทานอล-น้ำ.....	40
4.2.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย.....	40
4.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินต่อปริมาตร ของสารละลาย.....	45

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.2.3 ผลของอุณหภูมิ.....	47
4.2.4 ผลของเวลาของปฏิกิริยา.....	50
4.3 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสม และตัวแปรที่เกี่ยวข้องต่อปฏิกิริยาการ ขจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียม ไฮดรอกไซด์.....	54
4.3.1 ผลการเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์.....	54
4.3.2 ผลของเวลาของปฏิกิริยา.....	56
4.3.3 ผลของอุณหภูมิ.....	61
4.3.4 ผลของอนุภาคถ่านหินเมื่อใช้สารละลายเมทานอล-น้ำ.....	64
4.3.5 ผลของอนุภาคถ่านหินเมื่อใช้สารละลายเมทานอล-โปแตส เซียมไฮดรอกไซด์.....	64
4.4 การศึกษาจลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน	
4.4.1 แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง.....	74
4.4.2 Shrinking Core Model แบบอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลง.....	82
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	88
รายการอ้างอิง.....	92
ภาคผนวก.....	94
ประวัติผู้เขียน.....	105

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	การแบ่งลำดับถ่านหิน ตามสมบัติถ่านหิน.....	4
4.1ก	การวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านหินแม่เมาะขนาดต่างๆ.....	39
4.1ข	สมบัติของถ่านหินแม่เมาะขนาดต่างๆ.....	39
4.2	สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการ การจัดกำมะถัน ด้วยเมทานอล-น้ำที่อุณหภูมิต่างๆ.....	42
4.3	สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการ การจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-น้ำที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินต่อ ปริมาตรของสารละลายต่างๆ.....	46
4.4	สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการ การจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-น้ำที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล- น้ำและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ.....	51
4.5	สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการ การจัดกำมะถัน ด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น ต่างๆ.....	56
4.6	สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการ การจัดกำมะถัน ด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เวลาในการเกิด ปฏิกิริยาต่างๆ.....	59
4.7	สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการ การจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	62
4.8	สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการ การจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-น้ำที่ขนาดอนุภาคถ่านหินต่างๆ.....	66
4.9	สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการ การจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ขนาดอนุภาคถ่าน หินต่างๆ.....	67
4.10	การเปรียบเทียบกับผลงานวิจัยในอดีต.....	69

สารบัญตาราง(ต่อ)

ตาราง		หน้า
4.11	สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 120 ^o ซ, 150 ^o ซ, 180 ^o ซ.....	71
4.12	ค่าร้อยละกำมะถันไฟไรต์(แบบไม่รวมความชื้นและถ้ำ)ความเข้มข้นของไฟไรต์(Cp) และสัดส่วนการ เปลี่ยน(X) ของถ่านหินแม่เมาะเมื่อใช้สารละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ตามระยะเวลา 15 30 45 60 75 และ 90 นาที.....	76
4.13	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา(k ₂)และค่าคงที่ ln k ₂ ที่อุณหภูมิต่างๆของสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์.....	79
4.14	แสดงจลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินแบบจำลองต่อเนื่อง...	80
4.15	แสดงจลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินโดยใช้แบบจำลองต่อเนื่อง เปรียบเทียบกับผลงานวิจัยในอดีต.....	81
4.16	ร้อยละกำมะถันไฟไรต์ความเข้มข้นของไฟไรต์และสัดส่วนการเปลี่ยน(X) ของถ่านหินเมื่อใช้สารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์.....	84
4.17	ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่พื้นผิว(k _s)และค่าln(k _s) ที่อุณหภูมิต่างๆของสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์.....	86
4.18	แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่พื้นผิวการขจัดกำมะถันไฟไรต์ Shrinking Core Model แบบอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลง.....	87

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ลักษณะต่างๆของไฟไรต์ที่พบในถ่านหินภาคเหนือของประเทศไทย.....	5
2.2	ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์พวก heterocyclic ring.....	7
2.3	ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไดซัลไฟด์ใน โครงสร้างถ่านหิน.....	8
2.4	ความเข้มข้นของสารA ที่จุดต่างๆของอนุภาคของแข็ง.....	21
2.5	อนุภาคที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นชั้นควบคุมอัตราเร็ว.....	21
2.6	อนุภาคที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เป็นชั้นควบคุมอัตรา เร็วและเมื่อการเกิดปฏิกิริยาเป็นชั้นควบคุมอัตราเร็ว.....	25
3.1	เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	31
3.2	ชุดเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	31
3.3	แผนผังขั้นตอนการทดลอง.....	36
4.1ก	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ กับร้อยละ การลดปริมาณกำมะถันรวม และเถ้า.....	43
4.1ข	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ กับร้อยละ การลดปริมาณกำมะถันซัลเฟต กำมะถันไฟไรต์ กำมะถันอินทรีย์ และ เถ้า.....	44
4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินต่อปริมาตรของสาร ละลาย กับร้อยละการลดปริมาณกำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต กำมะถันไฟ ไรต์ กำมะถันอินทรีย์ และเถ้า.....	45
4.3ก	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ ร้อยละการลดปริมาณกำมะถันรวม และ เถ้า.....	48
4.3ข	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ กับร้อยละการลดปริมาณกำมะถันซัลเฟต กำมะถันไฟไรต์ และกำมะถันอินทรีย์.....	49
4.4ก	ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละการลดปริมาณกำมะถันรวม และเถ้า...	52
4.4ข	ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละการลดปริมาณกำมะถันซัลเฟต กำมะถันไฟไรต์ และกำมะถันอินทรีย์.....	53
4.5ก	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์กับร้อยละ การลดปริมาณกำมะถันรวมและเถ้า.....	57

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.5ข	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์กับร้อยละการลดปริมาณกำมะถันซัลเฟต กำมะถันไฟไรต์ และกำมะถันอินทรีย์.....	57
4.6ก	ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละการลดปริมาณกำมะถันรวมและได้.....	60
4.6ข	ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละการลดปริมาณกำมะถันซัลเฟต กำมะถันไฟไรต์ และกำมะถันอินทรีย์.....	60
4.7ก	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับร้อยละการลดปริมาณกำมะถันรวม และได้.....	63
4.7ข	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับร้อยละการลดปริมาณกำมะถันซัลเฟต กำมะถันไฟไรต์ และกำมะถันอินทรีย์.....	63
4.8	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดถ่านหินกับร้อยละการลดปริมาณกำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต กำมะถันไฟไรต์ กำมะถันอินทรีย์ และได้.....	65
4.9ก	การเปรียบเทียบถ่านหินที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายเมทานอล-น้ำและสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์กับร้อยละการลดกำมะถันรวม และกำมะถันไฟไรต์.....	68
4.9ข	การเปรียบเทียบถ่านหินที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายเมทานอล-น้ำและสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์กับร้อยละการลดกำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์.....	68
4.10	ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละการลดกำมะถัน ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	72
4.11	ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C_p$ กับ เวลาที่อุณหภูมิต่างๆกัน.....	77
4.12	ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/(1-X)-1$ กับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	79
4.13	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k_2)$ กับ $1/T$	80
4.14	ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนของไฟไรต์กับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	85
4.15	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k_2)$ กับ $1/T$ ของกำมะถันไฟไรต์.....	86

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

- b = ค่าสัมประสิทธิ์ stoichiometric , เทอมไร้หน่วย
- C_A = ความเข้มข้นของแก๊ส A , โมล/ปริมาตร
- C_{Ac} = ความเข้มข้นของแก๊ส A ที่ผิวแกนใน, โมล/ปริมาตร
- C_{Ao} = ความเข้มข้นของแก๊ส A ในกระแสแก๊ส, โมล/ปริมาตร
- C_{AL} = ความเข้มข้นของแก๊ส A ในวัฏภาคของเหลว, โมล/ปริมาตร
- C_{As} = ความเข้มข้นของแก๊ส A ที่ผิวอนุภาค, โมล/ปริมาตร
- C_B = ความเข้มข้นกัมมะถันในถ่านหิน, กิโลโมล/ m^3
- C_{Bo} = ความเข้มข้นกัมมะถันในถ่านหินเริ่มต้น, กิโลโมล/ m^3
- C_O = ความเข้มข้นกัมมะถันอินทรีย์ในถ่านหิน, กิโลโมล/ m^3
- C_p = ความเข้มข้นกัมมะถันไพไรต์ในถ่านหิน, กิโลโมล/ m^3
- C_{po} = ความเข้มข้นกัมมะถันไพไรต์ในถ่านหินเริ่มต้น, กิโลโมล/ m^3
- D_e = ค่าการแพร่ประสิทธิผล, m^2 /วินาที
- D_{∞} = จุดตัดค่าการแพร่ประสิทธิผล, m^2 /วินาที
- E = ค่าพลังงานกระตุ้น, จูล/กิโลโมล
- K_g = สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลระหว่างแก๊สกับอนุภาค, พื้นที่/เวลา
- K_L = ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาขึ้นกับตัวแปรต่างๆ
- K_n = ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับที่ n
- K_{no} = จุดตัดค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับที่ n
- N_A = จำนวนโมลของสาร A, โมล
- N_B = จำนวนโมลของสาร B, โมล
- 'n = อันดับปฏิกิริยา
- r = รัศมีอนุภาค, เมตร
- r_c = รัศมีของแกนใน, เมตร
- r_B = อัตราเร็วปฏิกิริยาของสาร B, โมล/ปริมาตร เวลา
- r_o = อัตราเร็วปฏิกิริยาของกัมมะถันอินทรีย์, กิโลโมล/ $m^3 \cdot$ เวลา
- r_p = อัตราเร็วปฏิกิริยาของกัมมะถันไพไรต์, กิโลโมล/ $m^3 \cdot$ เวลา
- S = พื้นผิวส่วนนอกของอนุภาค
- T = อุณหภูมิ, องศาเซลเซียส
- 't = เวลาของการเกิดปฏิกิริยา, นาที

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

V = ปริมาตรของอนุภาค

X = สัดส่วนการเปลี่ยน, เทอมไร้หน่วย

X_0 = สัดส่วนการเปลี่ยนของสาร A , เทอมไร้หน่วย

τ = เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์

ρ_0 = ความหนาแน่นโดยโมลของสาร B ในของแข็ง, กิโลโมล/ม³





ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมาใช้ทดแทนน้ำมันในภาคอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น การผลิตกระแสไฟฟ้า อุตสาหกรรมซีเมนต์ และอื่นๆ สำหรับประเทศไทย ถึงแม้จะมีแหล่งถ่านหินไม่มากนัก แต่ก็มีการใช้ประโยชน์จากถ่านหินมานานไม่น้อยกว่า 50 ปี โดยมุ่งเน้นไปที่การใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าเป็นหลัก รองลงมาได้แก่ การใช้ใน อุตสาหกรรมซีเมนต์ ส่วนอุตสาหกรรมอื่น ๆ มีการใช้ถ่านหินบ้างเล็กน้อยเนื่องจากมีขีดจำกัดบางประการ ปัญหาที่พบมากในขณะนี้คือ ปัญหาเกี่ยวกับคุณภาพของถ่านหิน ซึ่งมีคุณภาพค่อนข้างต่ำ เช่น ค่าปริมาณความร้อนต่ำ การมีซัลเฟอร์ในถ่านหิน เมื่อเผาไหม้จะก่อให้เกิดแก๊สมลพิษที่เกิดจากกำมะถัน เช่น แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2), แก๊สซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) เป็นต้น เมื่อปล่อยออกสู่อากาศแก๊สนี้จะรวมตัวกับไอน้ำที่มีในบรรยากาศกลายเป็นกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) และกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ซึ่งมีฤทธิ์ในการกัดกร่อนอุปกรณ์ต่างๆ จึงได้มีการค้นคว้าหาวิธีการขจัดกำมะถันที่สามารถขจัดกำมะถันให้เหลือปริมาณน้อยที่สุดคือ เมื่อนำถ่านหินไปเผาไหม้แล้วไม่เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นได้มีการศึกษาถึงการขจัดกำมะถันและกำในถ่านหิน ทั้งก่อนการเผาไหม้ ระหว่างการเผาไหม้ และหลังการเผาไหม้ ปัจจุบันมลพิษในอากาศเกิดขึ้นมากมาย - ซึ่งเกิดจากความรู้เท่าไม่ถึงการณ์ของผู้ใช้เทคโนโลยี ดังนั้นทางที่ดีที่สุดควรมีการนำวัตถุดิบมาจัดสิ่งที่จะเป็นพิษในอนาคตก่อนนำไปใช้ในกระบวนการผลิต

ปัจจุบันอุตสาหกรรมต่างๆมีการขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้แต่เป็นการแก้ปัญหา การขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้เป็นการป้องกันและไม่ก่อปัญหาในอนาคตมุ่งไปสู่ Clean Energy Technology การศึกษาวิจัยการขจัดกำมะถันและกำก่อนนำถ่านหินไปทำการเผาไหม้เป็นเชื้อเพลิงเป็นวิธีที่น่าสนใจ และเป็นแนวทางที่ดีในการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน การขจัดกำมะถันทางเคมีมีหลายวิธี เช่น วิธีออกซิเดชัน วิธีไฮโดรจิเนชัน การขจัดด้วยวิธีทางเคมีโดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างเมทานอล-น้ำและ เมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นทางเลือกที่น่าสนใจทางหนึ่ง

1.1 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินแม่เมาะโดยใช้เมทานอล-น้ำและเมทานอลโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์

2. หากภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ เวลาที่ทำปฏิกิริยา ขนาดอนุภาคถ่านหิน อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ สารละลาย และความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ และเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์
3. ศึกษาจลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันไพไรต์ โดยใช้แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง เพื่อหาอันดับของปฏิกิริยา (reaction order) ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (rate constant) ค่าพลังงานการกระตุ้น (activation energy) และใช้ Shrinking core model แบบอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลงหาขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา (rate controlling step)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถปรับปรุงคุณภาพของถ่านหินให้ดีขึ้นโดยใช้ต้นทุนต่ำ ยังคงได้สมบัติของถ่านหินที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน
2. ลดปัญหามลพิษทางอากาศและฝนกรดอันเกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน



วารสารปริทัศน์

ถ่านหินคือหินตะกอนชนิดหนึ่งซึ่งสามารถติดไฟได้และมีส่วนประกอบที่เป็นสารประกอบของคาร์บอน (Carbonaceous Material) ไม่น้อยกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนักหรือร้อยละ 70 โดยปริมาตร ถ่านหินมีกำเนิดมาจากการเปลี่ยนแปลงตามธรรมชาติของพืชพันธุ์ไม้ต่างๆที่สลายตัวและสะสมอยู่ในหนองบึงนับเป็นสิบล้านปี เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงของผิวโลกเช่น เกิดแผ่นดินไหว, ภูเขาไฟระเบิด หรือมีการทับถมของตะกอนมากขึ้น ทำให้แหล่งสะสมตัวนั้นได้รับความกดดันและความร้อนที่มีอยู่ภายในโลกเพิ่มขึ้น ซากพืชพันธุ์ไม้เหล่านั้นก็จะเกิดการเปลี่ยนแปลงกลายเป็นถ่านหิน แล้วค่อยๆเปลี่ยนเป็นถ่านหินชนิดต่างๆ โดยมีคาร์บอน (C) เป็นองค์ประกอบหลัก ถ่านหินสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ชั้น(rank) คือ แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพดีที่สุด ปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงกว่าร้อยละ 86 ขึ้นไป บิทูมินัส (Bituminous) มีปริมาณคาร์บอนคงตัวร้อยละ 69-86 ซับบิทูมินัส (Subbituminous) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำกว่าบิทูมินัส และลิกไนต์ เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำที่สุด ให้ค่าความร้อนต่ำ

2.1 ชนิดและสมบัติของถ่านหิน

การจำแนกถ่านหินในระบบของ American Society for Testing and Materials (ASTM) เป็นระบบการจำแนกถ่านหินตามลำดับชั้น ซึ่งมีความชัดเจนและง่ายแก่การใช้งาน จึงเป็นที่นิยมใช้กันมากในหลายประเทศ ระบบนี้ได้จำแนกถ่านหินเป็น 4 ลำดับชั้นคือ แอนทราไซต์, บิทูมินัส, ซับบิทูมินัส และ ลิกไนต์ ซึ่งแต่ละลำดับชั้นถูกแบ่งย่อยลงไปอีก ตามสมบัติทางเคมีและ ค่าพลังงานความร้อนที่แตกต่างกันออกไป

- ก. แอนทราไซต์ เป็นถ่านหินที่มีลักษณะดำเป็นเงามัน มีความวาวสูง มีปริมาณคาร์บอนสูง ถึง 86 % ขึ้นไป มีปริมาณความชื้นต่ำมากและมีค่าความร้อนสูง แต่จุดติดไฟยาก
- ข. บิทูมินัส เป็นถ่านหินเนื้อแน่น มีลักษณะแข็ง และมักจะประกอบด้วยชั้นถ่านหินสีดำสนิทที่มีลักษณะเป็นมันวาว มีปริมาณคาร์บอน 69-86 % และมีความชื้น 1.5-7 % ใช้เป็นถ่านหินเพื่อการถลุงได้
- ค. ซับบิทูมินัส มีลักษณะสีดำคล้ายขี้ผึ้ง มีปริมาณความชื้นประมาณ 10 % ถ่านหินประเภทนี้มีคุณค่ามากสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า

ง. ลิกไนต์ มีซากพืชเหลือปรากฏอยู่เล็กน้อย มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูงและมีปริมาณความชื้นสูง เป็นถ่านหินที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง

นอกเหนือจากถ่านหินใน 4 ลำดับชั้นดังกล่าวแล้ว นักวิชาการหลายท่านยังได้จัดให้พีต ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นแรกในกระบวนการเกิดถ่านหิน ให้อยู่ในระดับต่ำสุดของระบบการจำแนกด้วย พีตประกอบด้วยซากพืชซึ่งบางส่วนได้สลายตัวไปแล้ว มีปริมาณออกซิเจนและความชื้นสูง สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้เช่นกัน

ตารางที่ 2.1 การจำแนกถ่านหินตามศักดิ์ (ASTM D 388)

Class	Group	Fixed Carbon Limits, % (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Volatile Matter Limits, % (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Gross Calorific Value Limits, Cal/lb (Moist, Mineral-Matter-Free Basis)		Agglomerating Character
		Equal or Greater Than	Less Than	Greater Than	Equal or Less Than	Equal or Greater Than	Less Than	
I. Anthracitic	1. Meta-anthracite	90	2	nonagglomerating
	2. Anthracite	92	98	2	8	
	3. Semianthracite ^c	86	92	8	14	
II. Bituminous	1. Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	commonly agglomerating ^d
	2. Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	
	3. High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	7 777 ^e	...	
	4. High volatile B bituminous coal	7 222 ^e	7 777	
	5. High volatile C bituminous coal ^f	6 249	7 222	agglomerating
III. Subbituminous	4. Subbituminous A coal	5 373	6 249	nonagglomerating
	2. Subbituminous B coal	5 277	5 373	
	3. Subbituminous C coal	4 611	5 277	
IV. Lignite	1. Lignite A	3 500	4 611	nonagglomerating
	2. Lignite B	3 500	

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

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

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

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

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

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 การจำแนกชนิดและลักษณะของกำมะถันในถ่านหิน

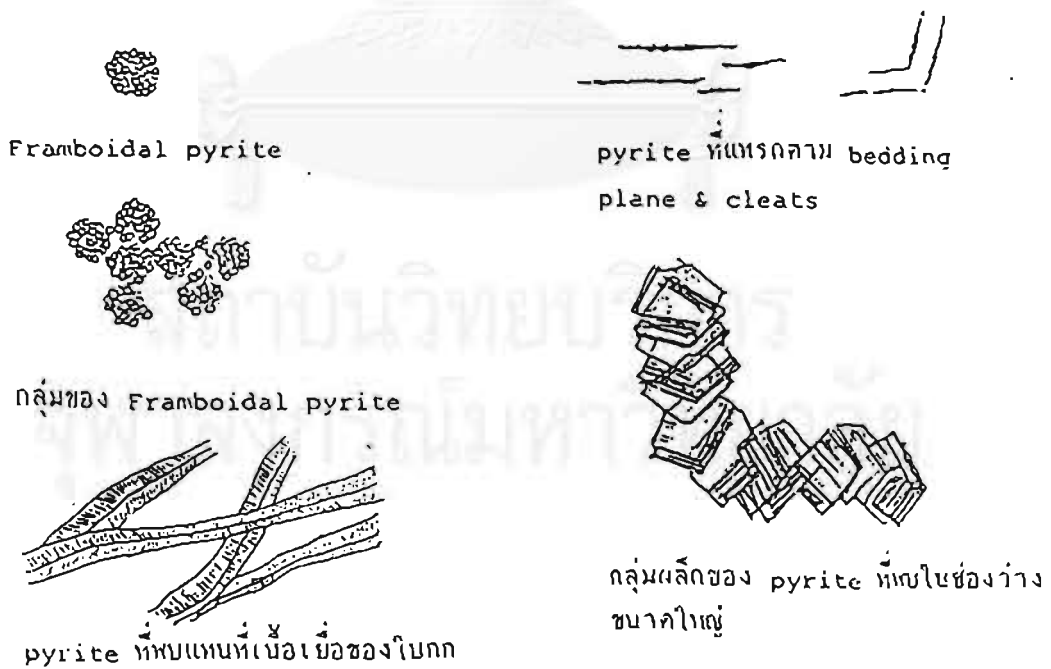
กำมะถัน เป็นธาตุในถ่านหินที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนอุปกรณ์การเผาไหม้ และก่อให้เกิดมลภาวะเป็นพิษภายหลังการเผาไหม้ถ่านหิน ปริมาณกำมะถันรวมที่มีอยู่ในถ่านหิน อาจพบตั้งแต่ 0.1-10 % โดยน้ำหนัก กำมะถันในถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

2.2.1 กำมะถันอนินทรีย์ (Inorganic sulfur)

ก. กำมะถันไพไรต์ (Pyrite sulfur)

กำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน พบในลักษณะของสารประกอบโลหะซัลไฟด์ คือ แร่ไพไรต์ (pyrite) และแร่มาร์คาไซต์ (mercasite) แร่ทั้งสองชนิดนี้มีสูตรเคมีเหมือนกัน คือ FeS_2 ซึ่งแบ่งลักษณะที่พบได้เป็น

- Authigenic primary deposit pyrites เป็นไพไรต์ที่เห็นได้ชัดว่าแทรกอยู่ในเนื้อถ่านหิน โดยทั่วไปมี 2 รูปแบบ คือ แบบที่ 1 Framboidal pyrite ลักษณะเป็นเม็ดกลมๆ เล็กๆ อาจพบกระจายอยู่ทั่วไปหรือเกาะเป็นกลุ่ม แบบที่ 2 เป็นไพไรต์ที่เข้าไปแทนที่ส่วนที่เป็นเนื้อไม้ และเปลือกไม้ของพืช ทำให้เห็นเป็นรูปร่างของพืชนั้น ไพไรต์ทั้ง 2 แบบ แทรกอยู่ในเนื้อไม้ทั่วไป และไม่สามารถแยกหรือขจัดออกจากถ่านหินได้ด้วยวิธีทางกายภาพ



รูปที่ 2.1 ลักษณะต่างๆของไพไรต์ที่พบในถ่านหินภาคเหนือของประเทศไทย (Elliott, 1978)

- Authigenic secondary deposit pyrites เป็นไพไรต์ที่เกิดขึ้นภายหลังจากเกิดกระบวนการเกิดถ่านหิน (coalification) ลักษณะที่พบแทรกอยู่ตามแนวแตกของถ่านหิน ลักษณะประกอบด้วยผลึกเล็กๆ อาจเกาะกันเป็นแผ่น หรือถักรอยแยกนั้นใหญ่อาจพบเกาะกันเป็นก้อนใหญ่ ไพไรต์ชนิดนี้สามารถแยกหรือขจัดออกจากถ่านหินได้ง่ายด้วยวิธีทางกายภาพ เพราะไพไรต์ไม่รวมอยู่กับเนื้อถ่านหิน ขนาดของไพไรต์ปรากฏอยู่ในถ่านหินหลายรูปแบบ คือ แบบที่ 1 Epigenetic ขนาดใหญ่มากกว่า 50 ไมครอน แบบที่ 2 Syngenetic เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กขนาด 5-50 ไมครอน และ แบบที่ 3 Finely intergrown และ Ultrafine pyrite ผลึกขนาดเล็กมากน้อยกว่า 5 ไมครอน การเกิดกำมะถันไพไรต์เกิดจากที่กำมะถันอินทรีย์เกิดการสลายตัว เนื่องจากกระบวนการ Coalification แล้วทำปฏิกิริยากับสารละลายที่มีเหล็กหรือทองแดงตกในช่องว่างหรือรอยแตกในชั้นถ่านหิน

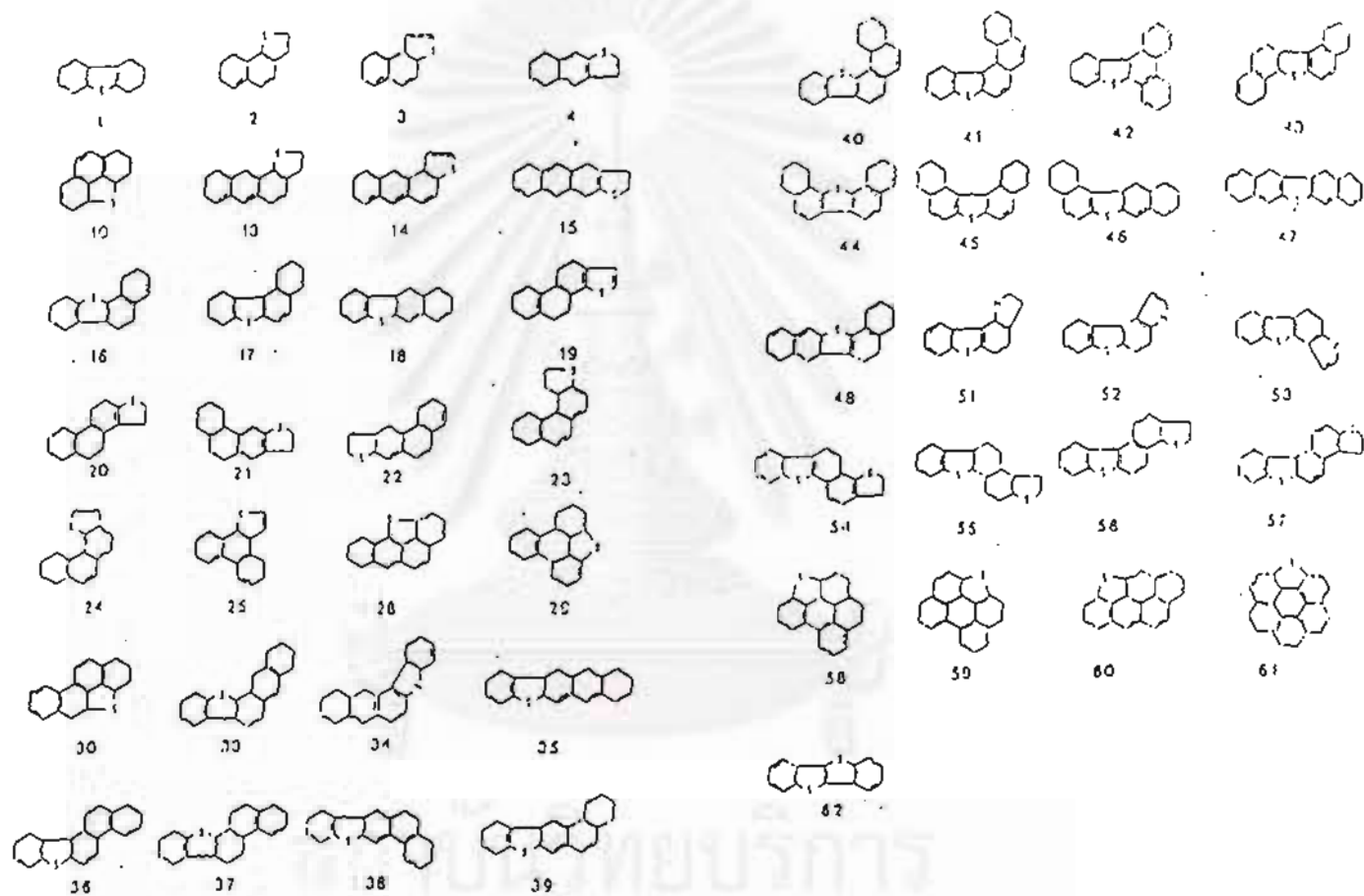
ข. กำมะถันซัลเฟต (Sulfate sulfur)

กำมะถันซัลเฟตจะพบในลักษณะของโลหะซัลเฟต เช่น แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก (FeSO_4) สารประกอบซัลเฟตของทองแดง (CuSO_4) สารประกอบแมกนีเซียมซัลเฟต (MgSO_4) หรืออาจพบในลักษณะของแร่ยิบซัม

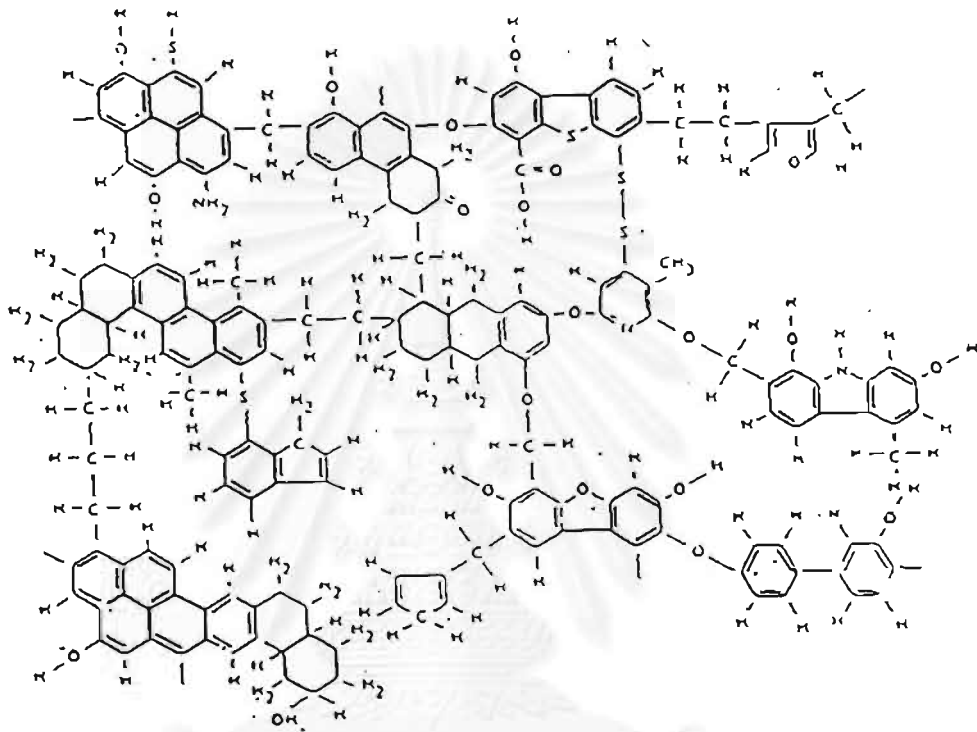
2.2.2 กำมะถันอินทรีย์ (Organic sulfur)

กำมะถันอินทรีย์มีประมาณร้อยละ 30-70 ของปริมาณกำมะถันรวมในถ่านหินพบกระจัดกระจายทั่วไปในถ่านหิน อยู่ในลักษณะโครงสร้างทางเคมีหลายรูปแบบที่ซับซ้อน ส่วนมากเป็นสารประกอบ Heterocyclic ($=\text{CH-S-CH}=\text{}$), Thioether ($\text{R-S-R}'$), Mercaptan (R-S-H), Sulfide ($\text{R-S-R}'$), Disulfide ($\text{R-S-S-R}'$) และ Thiophenol (C-S-H) สารประกอบเหล่านี้มีพันธะที่เสถียรมาก ตัวอย่างลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไดซัลไฟด์ที่ประกอบอยู่ในโครงสร้างของถ่านหิน แสดงในรูปที่ 2.3

เนื่องจากกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่เสถียรมาก จึงไม่สามารถกำจัดด้วยวิธีทางกายภาพได้ ต้องใช้วิธีทางเคมีทำลายพันธะเคมีระหว่างกำมะถันกับคาร์บอน และเนื่องจากกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่ซับซ้อน ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์ปริมาณจึงไม่สามารถทำได้โดยตรง แต่จะสามารถคำนวณได้จากค่ากำมะถันรวมหักออกด้วยกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟต



รูปที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์พวก heterocyclic ring (Elliott, 1978)



รูปที่ 2.3 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไดซัลไฟด์ในโครงสร้างถ่านหิน (Elliott, 1978)

2.3 การขจัดกำมะถันในถ่านหิน

การขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินแบ่งเป็น 3 วิธี โดยแบ่งตามช่วงเวลาที่ทำกรขจัด คือ

- การขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้ เป็นการลดปริมาณกำมะถันในถ่านหิน ก่อนนำถ่านหินไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ โดยอาจใช้วิธีทางกายภาพหรือวิธีทางเคมีก็ได้ วิธีทางกายภาพขจัดได้เฉพาะกำมะถันไพไรต์เท่านั้น หลักการขจัดอาศัยความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะของถ่านหินและกำมะถันไพไรต์ วิธีการนี้ไม่สามารถขจัดส่วนกำมะถันอินทรีย์ได้เพราะอยู่ในโครงสร้างถ่านหิน ตัวอย่างวิธีทางกายภาพ ได้แก่ Froth flotation การขจัดกำมะถันทางกายภาพมีการลงทุนค่อนข้างต่ำ แต่ขจัดได้เฉพาะกำมะถันและเถ้าที่จับหลวมๆอยู่กับถ่านหินเท่านั้น วิธีทางเคมีเป็นวิธีการขจัดกำมะถันโดยให้ถ่านหินทำปฏิกิริยากับสารเคมีภายใต้ความร้อนและความดันที่เหมาะสม ปฏิกิริยาที่ใช้ต้องเลือกทำปฏิกิริยาเฉพาะกับกำมะถันเท่านั้น และความร้อนที่ใช้ในกระบวนการต้องไม่ทำลายโครงสร้างอินทรีย์ในถ่านหิน ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการขจัดกำมะถัน ได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน, ไฮโดรจิเนชัน และปฏิกิริยาการสลายตัว เป็นต้น

- การขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้ โดยการใช้สารเคมีจับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกมาที่ปลูแก๊ส หลังการเผาไหม้ ประสิทธิภาพในการจับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเคมีที่ใช้ เช่น Wet Scrubbing Process สารเคมีที่ใช้คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีประสิทธิภาพสูงถึง 95%

- การขจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้ โดยการเติมสารเคมีบางชนิดลงไปในช่วงเกิดการเผาไหม้ สารเคมีที่เติมลงไปนี้จะรวมกับกำมะถันที่สลายตัวจากการเผาไหม้เป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่ที่สามารถแยกจากการเผาไหม้ได้ เช่น ปูนขาว (CaO) หินปูน (CaCO₃) ปูนขาวและหินปูนที่เติมลงไปจะทำหน้าที่สองประการ คือประการแรกเป็นตัวดูดจับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ที่ได้จากการเผาไหม้ถ่านหินเกิดเป็นแคลเซียมซัลเฟตซึ่งจะอยู่ในเถ้าที่คงรูปของถ่านหิน และไม่ก่อให้เกิดปัญหาในการขจัด ประการที่สองทำหน้าที่เป็นตัวประสานเพื่อสามารถนำถ่านหินไปอัดเป็นรูปแบบต่างๆ

2.3.1 วิธีทางกายภาพในการขจัดกำมะถัน

เป็นการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน โดยอาศัยสมบัติทางกายภาพขจัดกำมะถันไพไรต์ และเถ้าออกจากถ่านหิน สมบัติทางกายภาพ อาทิเช่น ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity) ถ่านหินมีความถ่วงจำเพาะระหว่าง 1.2-1.7 เมื่อเทียบกับกำมะถันไพไรต์ที่มีค่าความถ่วงจำเพาะอยู่ในช่วง 4.9-5.0 และ Noncombustible ash มีค่าความถ่วงจำเพาะอยู่ระหว่าง 2.0-2.6 (Khoury, 1981) จากค่าความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะระหว่างถ่านหินกับกำมะถันไพไรต์

และถ่านหิน นำไปใช้เป็นประโยชน์ในกระบวนการแยกกำมะถันไพไรต์และถ่านออกจากถ่านหินได้ Surface properties เป็นสมบัติทางกายภาพอีกอย่างหนึ่งที่ใช้ในกระบวนการ Froth flotation เพื่อแยกถ่านหินและถ่านออกจากกัน โดยอาศัยสมบัติความแตกต่างกันในด้านความเป็น hydrophilic ของถ่านหินและถ่าน

กระบวนการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้วิธีทางกายภาพ ซึ่งอาศัยสมบัติทางกายภาพดังที่กล่าวมาแล้วนั้น แบ่งได้เป็น 2 กระบวนการ คือ (Khoury, 1981)

ก. Dry Mechanical Separation Process

ตัวอย่างของกระบวนการนี้คือ Magness process เป็นกระบวนการที่อาศัยเทคนิค Dry low intensity magnetic โดยใช้ไอออนเพนตะคาร์บอนิล (Ironpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$) ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 170°C ไอออนคาร์บอนิลสลายตัว เกิดเป็นสารที่มีสมบัติทางแม่เหล็กและกำมะถันไพไรต์เท่านั้น ถ่านหินถูกแยกจากกำมะถันไพไรต์และถ่านในเครื่อง Magnetic separator

ข. Wet Mechanical Separation Process

ตัวอย่างของกระบวนการนี้ ได้แก่ Froth flotation ซึ่งใช้ในการแยกกำมะถันไพไรต์และถ่านออกจากถ่านหินบดละเอียด โดยผ่าน Air bubble ไปใน Coal slurry อาศัยสมบัติการเป็น Hydrophobic ของถ่านหิน และสมบัติการเป็น Hydrophilic ของพวกแร่ธาตุต่างๆ Oil agglomeration หรือ Spherical agglomeration process ก็เป็นอีกตัวอย่างหนึ่งของกระบวนการแบบนี้ ใช้ได้ดีกับถ่านหินที่มีขนาดเล็กกว่า 200 เมช (mesh) อาศัยหลักการแขวนลอยของถ่านหินในสารละลาย โดยเติม Agglomeration oil ซึ่งไม่ละลายน้ำ ลงไปในน้ำที่มีถ่านหินแขวนลอยอยู่ น้ำมันที่เติมลงไปจับตัวกับอนุภาคถ่านหินที่มีสมบัติเป็น Hydrophobic รวมตัวเป็นกลุ่มลอยตัวอยู่บนน้ำ ในขณะที่ส่วนที่เป็นแร่ธาตุและไพไรต์มีสมบัติเป็นพวก Hydrophilic จะจมสู่ด้านล่าง จึงสามารถขจัดกำมะถันไพไรต์และถ่านออกจากถ่านหินได้

กระบวนการขจัดกำมะถันโดยวิธีทางกายภาพทั้ง Dry และ Wet Mechanical Separation Process นี้ ไม่สามารถขจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ ขจัดได้เฉพาะกำมะถันไพไรต์และถ่านเท่านั้น เนื่องจากกำมะถันอินทรีย์แทรกตัวอยู่ในส่วน Coal matrix ในโครงสร้างของถ่านหิน ซึ่งอาจใช้วิธีทางเคมีในการขจัดได้

2.3.2 วิธีทางเคมีในการขจัดกำมะถัน

เป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน โดยอาศัยสารเคมีนำมาทำปฏิกิริยากับถ่านหินภายใต้ภาวะที่เหมาะสม อาจทำร่วมกับวิธีทางกายภาพได้ วิธีทางเคมีนี้สามารถขจัดได้ทั้งกำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์ ปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญในการขจัดกำมะถัน ได้แก่ ปฏิกิริยา

ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ปฏิกริยารีดักชัน (Reduction) ปฏิกริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ปฏิกริยากับสารละลายเบส เป็นต้น

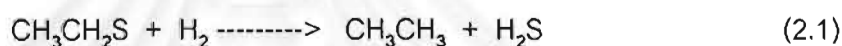
ก. ปฏิกริยาเคมีที่ใช้ในการขจัดกำมะถันอินทรีย์

กำมะถันอินทรีย์ในรูปต่างๆ สามารถทำปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน ดีคอมโพสิชัน ออกซิเดชัน หรือทำปฏิกริยากับสารละลายเบส

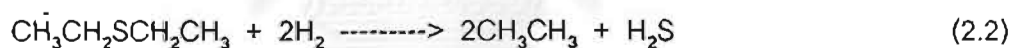
- ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน (Elliott, 1978)

เป็นปฏิกริยาที่กำมะถันอินทรีย์ที่อยู่ในรูปสารประกอบ Thiols, sulfides, disulfides และ Thiophene ในถ่านหินทำกับแก๊สไฮโดรเจน แล้วให้ผลออกมาเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวกับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังปฏิกริยา

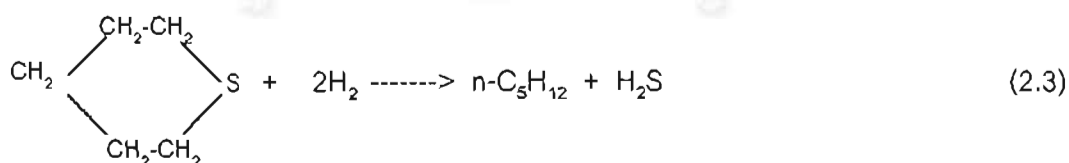
Ethanethiol



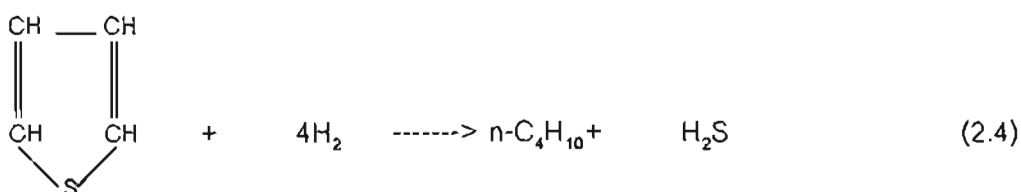
3-thiapentane



Thiacyclohexane



Thiophene

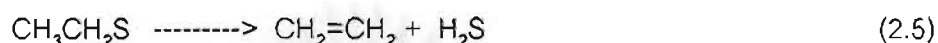


ซึ่งพบว่า ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันของกำมะถันอินทรีย์ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

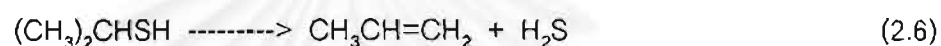
- ปฏิกริยาดีคอมโพสิชัน (Elliott, 1978)

เป็นปฏิกริยาการสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์จำพวก Thiols, Sulfides และ Disulfides โดยอาศัยความร้อนที่อุณหภูมิสูง แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวกับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังปฏิกริยา

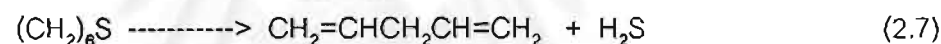
Ethanethiol



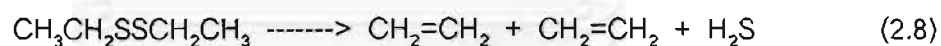
2-propanethiol



Thiacyclohexane



3,4-dithiahexane



- ปฏิกริยาออกซิเดชัน (Elliott, 1978)

เป็นปฏิกริยาที่ใช้ตัวออกซิไดส์ทำกับสารประกอบของกำมะถันอินทรีย์ แล้วให้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นสารประกอบพวกซัลโฟนิก (Sulfonic acid) ดังปฏิกริยา

สารประกอบพวก mercaptan



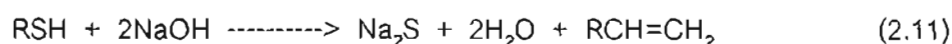
สารประกอบพวกซัลไฟด์



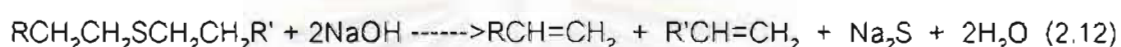
- ปฏิกริยากับสารละลายเบส (Elliott, 1978)

กำมะถันอินทรีย์ในถ่านหิน อาทิเช่น สารประกอบ Mercaptan และสารประกอบซัลไฟด์ ทำปฏิกริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการ

สารประกอบพวก mercaptan



สารประกอบพวกซัลไฟด์



ข. ปฏิกริยาเคมีที่ใช้ในการขจัดกำมะถันไพไรต์

กำมะถันไพไรต์ สามารถเกิดปฏิกริยาเคมีเช่นปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน ออกซิเดชัน ปฏิกริยากับสารละลายเบสได้เช่นเดียวกับกำมะถันอินทรีย์ แต่จะให้ผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน

- ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน (Elliott, 1978)

เป็นปฏิกริยาที่แก๊สไฮโดรเจนทำปฏิกริยากับกำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นพวกสารประกอบเหล็กซัลไฟด์ กับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์



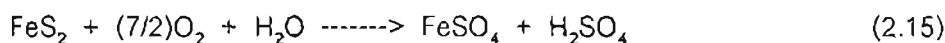
ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 230 °ซ ปฏิกริยาสามารถดำเนินต่อไปได้



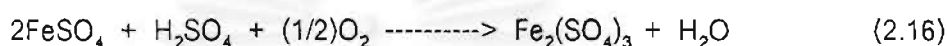
- ปฏิกริยาออกซิเดชัน

เป็นปฏิกริยาที่ใช้สารเคมีที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ เช่น สารประกอบพวกสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl_3) แก๊สออกซิเจน (O_2) สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) สารละลายคอปเปอร์คลอไรด์ (CuCl_2) สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต (CuSO_4) เป็นต้น เข้าทำปฏิกริยากับกำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน

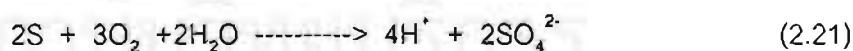
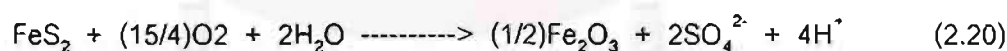
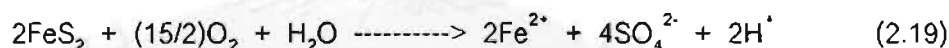
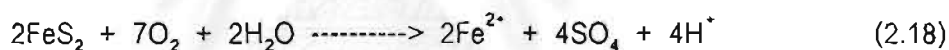
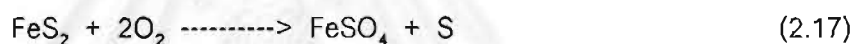
เมื่อใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



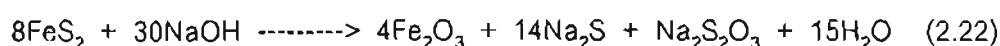
นอกจากนี้ ในการใช้ออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหิน จะเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญอีกประการหนึ่งคือ ปฏิกิริยาที่ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับสารละลายของเกลือเฟอร์รัส (Fe^{2+}) แล้วให้สารละลายเกลือเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ ดังนั้น ปฏิกิริยานี้จึงมีประโยชน์อย่างมากในการนำสารละลายกลับมาใช้ประโยชน์ได้อย่างต่อเนื่อง ปฏิกิริยา Regeneration



เมื่อใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ จะแตกตัวให้แก๊สออกซิเจนออกมาทำปฏิกิริยา ดังสมการ

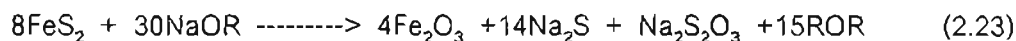


- ปฏิกิริยากับสารละลายเบส
ปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แยกกำมะถันออกมาในรูปของผลิตภัณฑ์เกลือโซเดียม ดังปฏิกิริยา



- ปฏิกริยากับสารประกอบโลหะอินทรีย์

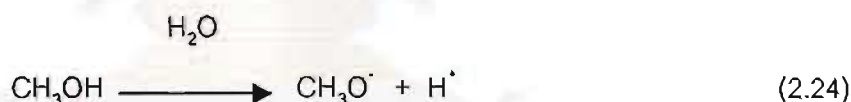
เมื่อใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์เช่น สารละลายโซเดียมเบนซอไซด์ โซเดียมบิวทอไซด์ และโซเดียมเมทอไซด์ กำมะถันไฟไรต์ถูกขจัดได้ดังปฏิกิริยา



เมื่อ R = methyl, n-butyl, benzyl

2.4 การขจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-น้ำ และ เมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์

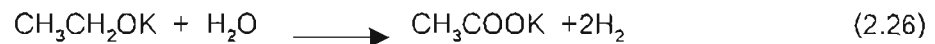
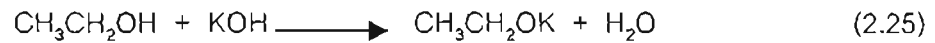
การขจัดกำมะถันโดยใช้เมทานอล-น้ำ (S.Meffe, 1996) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน ก่อนนำไปเผาไหม้เป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากเมทานอลและน้ำเป็นตัวทำละลายที่มีขั้ว (polar-solvent) เมทานอลมีความสามารถในการละลายโมเลกุลสารอินทรีย์ที่มีขั้ว (polar organic molecule) เนื่องจากพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) และ แรงระหว่างขั้ว (dipole attractive forces) นอกจากนี้ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างการสกัด เนื่องจากออกซิเจนของเมทานอลเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (nucleophilicity) และกระทำตัวเป็นตัวให้ไฮโดรเจน (hydrogen donor)



เนื่องจากเมทานอลมีความสามารถในการแทรกผ่านโครงสร้างทั้งภายในและภายนอก รวมทั้งพื้นที่ผิวของถ่านหินได้ดี เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเมทานอลจะเกิดการแตกตัวให้แก๊สไฮโดรเจน และอนุมูลอิสระอื่นๆ ซึ่งทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟไรต์และกำมะถันอินทรีย์ในถ่านหิน และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสารละลายมีค่าความหนืดลดลงและความสามารถการแพร่สูงขึ้น (diffusivity) สมบัติทั้งสองอย่างนี้ ทำให้เกิดการถ่ายโอน (transport) ของสารละลายและตัวถูกละลายผ่านโครงสร้างของถ่านหินได้ง่ายขึ้น สารประกอบอินทรีย์ ในถ่านหินทำปฏิกิริยากับเมทานอล ทำให้เกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และสารประกอบใหม่ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาถูกขจัดออกจากถ่านหิน กำมะถันไฟไรต์ถูกขจัดในรูปของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์นั้นถูกขจัดออกมาก่อนกำมะถันอินทรีย์ เพราะกำมะถันไฟไรต์ไม่ได้มีพันธะกับโครงสร้างของถ่านหินเหมือนกับกำมะถันอินทรีย์

การขจัดกำมะถันโดยใช้แอลกอฮอล์-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (Wen Li, 1996) เนื่องจากโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์สามารถดีโพลีเมอไรซ์โครงสร้างพอลิเมอร์ในถ่านหิน (Depolymerization

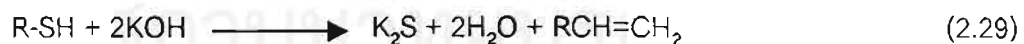
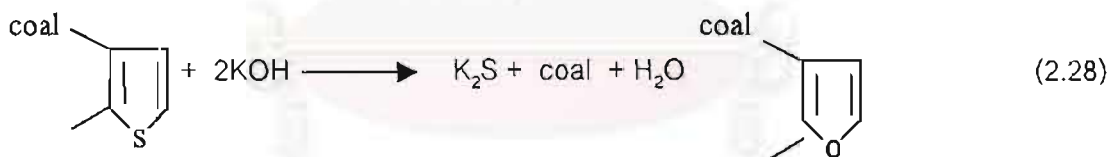
of coal structure) รวมทั้งเกิดภาวะ Reductive ทำให้พันธะของคาร์บอนกับกำมะถัน (C-S) ที่อ่อนแอในถ่านหินแตกจากกันได้ง่าย และทำให้แอลกอฮอล์สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาในโครงสร้างถ่านหินได้เพิ่มขึ้น



หรือ

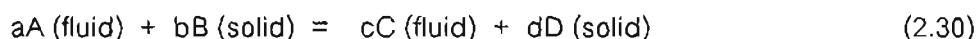


โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์สามารถช่วยลดปริมาณของกำมะถันอินทรีย์และกำมะถันอนินทรีย์ เพราะโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ทำให้การแตกของพันธะได้ดีขึ้น พันธะระหว่างคาร์บอนและกำมะถัน(C-S) ถูกทำลาย กำมะถันอินทรีย์ถูกเปลี่ยนเป็นสารพวกซัลไฟด์และ/หรือ ซัลไฟด์ ส่วนกำมะถันไพไรต์ทำปฏิกิริยากับโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารพวกซัลไฟด์อย่างรวดเร็ว เนื่องจากกำมะถันไพไรต์แทรกอยู่ในเนื้อถ่านหินซึ่งสามารถขจัดได้ง่ายกว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการขจัดกำมะถันจากถ่านหิน เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ (Displacement of sulfur) สามารถแสดงได้ดังนี้ (IEA Coal Research, 1987)



2.5 ทฤษฎีกลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันไฟโรต์ด้วยแบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง

ปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยทั่วไป เป็นปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous reaction) คือแบบ liquid-solid noncatalytic reaction แสดงได้ดังสมการ



สมการอัตราเร็วต้องพิจารณาการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer) พร้อมทั้งจลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics) ด้วย ใช้อธิบายลักษณะอัตราเร็วของปฏิกิริยา รูปแบบของสมการที่ได้อาจมาจากการทดลองหรือได้จากทฤษฎี อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่อัตราเร็ว, k_2 ต้องได้มาจากการทดลองเท่านั้น เพราะปัจจุบันยังไม่มีทฤษฎีที่ใช้ทำนายค่าดังกล่าวได้ดีพอ

แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง (Continuous reaction model)

สมมติฐานที่ใช้ในการอธิบายกลไกของปฏิกิริยา คือ การเกิดปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์โดยกำมะถันกระจายอยู่ทั่วไปในถ่านหิน และสมมติว่าระบบนี้มีสภาพเป็นสารละลาย

อัตราการหายไปของสาร B = อัตราการเปลี่ยนแปลงของโมล B ต่อหน่วยปริมาตร

$$-r_B = (-1/V)(dN_B/dt) \quad (2.31)$$

เมื่อปริมาตรคงที่ จะได้ $-r_B = (-dC_B/dt) \quad (2.32)$

สมการอัตราเร็วเขียนในเทอมความเข้มข้นและอุณหภูมิได้ดังนี้

$$-r_B = k_n C_B^n = (k_{n0} e^{-E/RT}) C_B^n \quad (2.33)$$

สมการ (2.33) เขียนในเทอมลอการิทึม ได้เป็น

$$\ln(-r_B) = \ln(k_n) + n \ln(C_B) \quad (2.34)$$

จากสมการ (2.34) ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\ln(-r_B)$ กับ $\ln(C_B)$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ n และกราฟตัดแกน y ที่ $\ln(k_n)$

เมื่อปริมาตรคงที่ ได้ความสัมพันธ์ของ C_B และ X_B คือ

$$X_B = 1 - (C_B/C_{B0}) \quad (2.35)$$

และ $dC_B = -C_{B0}dX_B$ (2.36)

จากสมการ (2.32) และสมการ (2.36) นำมาอินทิเกรต

$$\int_0^t dt = - \int_{C_{B0}}^{C_B} dC_B / (-r_B) = C_{B0} \int_0^{X_B} dX_B / (-r_B) \quad (2.37)$$

ดังนั้นเวลาของการเกิดปฏิกิริยา คือ

$$t = - \int_{C_{B0}}^{C_B} dC_B / (-r_B) = C_{B0} \int_0^{X_B} dX_B / (-r_B) \quad (2.38)$$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero order reaction) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง อัตราเร็วปฏิกิริยา ($-r_B$) กับความเข้มข้นก่ามะถัน (C_B) ตามสมการที่ (2.33) คือ

$$(-dC_B/dt) = k_0 \quad (2.39)$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง C_B กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ k_0

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first order reaction) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง อัตราเร็วปฏิกิริยา ($-r_B$) กับความเข้มข้นก่ามะถัน (C_B) ตามสมการที่ (2.33) คือ

$$(-dC_B/dt) = k_1 C_B \quad (2.40)$$

$$- \int_{C_B}^{C_{B0}} dC_B / C_B = k_1 \int_0^t dt \quad (2.41)$$

$$\ln(C_B) - \ln(C_{B0}) = -k_1 t$$

$$\ln(C_B) = \ln(C_{B0}) - k_1 t \quad (2.42)$$

ถ้าเขียนกราฟของ $\ln(C_B)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $-k_1$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง(second order reaction) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วปฏิกิริยา($-r_B$) กับความเข้มข้นก้ำมะถัน(C_B) ตามสมการที่ (2.33) คือ

$$(-dC_B/dt) = k_2 C_B^2 \quad (2.43)$$

$$-\int_{C_{B0}}^{C_B} dC_B / C_B^2 = k_2 \int_0^{t_B} dt \quad (2.44)$$

$$(1/C_B) - (1/C_{B0}) = k_2 t$$

$$(1/C_B) = (1/C_{B0}) + k_2 t \quad (2.45)$$

ถ้าเขียนกราฟของ $1/C_B$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ k_2

เมื่อพิจารณาถึงค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี(rate constant) และค่าพลังงานกระตุ้น(activation energy) ตามสมการ Arrhenius คือ

$$k_n = k_{(n0)} e^{(-E/RT)} \quad (2.46)$$

สมการ (2.46) เขียนในเทอมลอการิทึมได้เป็น

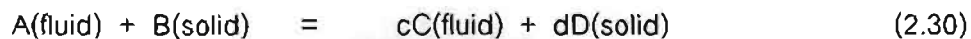
$$\ln(k_n) = \ln(k_{n0}) - (E/R)/T \quad (2.47)$$

ถ้าเขียนกราฟของ $\ln(k_n)$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $(-E/R)$ และจุดตัดแกนเท่ากับ $\ln(k_{n0})$ ซึ่งจะนำมาคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นและค่า $\ln(k_{n0})$ ได้

2.5.2 Shrinking Core model แบบขนาดอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลง

เป็นโมเดลที่อธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างของไหลกับของแข็ง เมื่อสมมติอนุภาคของแข็งเป็นทรงกลม ขนาดของอนุภาคไม่เปลี่ยน ส่วนที่เคยเป็นสารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ หรือเป็นแก้วที่ยังคงขนาดเดิมอยู่

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยา



ในกรณีที่ไม่มีสารผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซเกิดขึ้น สามารถแสดงขั้นตอนที่เกิดขึ้นต่อเนื่องระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเป็น 3 ขั้นตอนคือ

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นฟิล์มที่อยู่รอบอนุภาคไปยังพื้นผิวของของแข็ง

ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าไปยังพื้นผิวของแกนที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 3 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น A กับของแข็ง B ที่พื้นผิว

รูปที่ 2.4 แสดงความเข้มข้นของสาร A ที่จุดต่างๆของอนุภาคของแข็ง

จากขั้นตอนต่างๆที่กล่าวมา พบว่าความต้านทานในแต่ละขั้นตอนมีค่าแตกต่างกัน ขั้นตอนที่มีค่าความต้านทานสูงสุดจะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็ว (rate controlling step)

ถ้าสมมติให้ขั้นตอนที่ 1 คือ การแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นฟิล์มที่อยู่รอบอนุภาคไปยังพื้นผิวของของแข็ง B เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว ในรูปที่ 2.5 แสดงความเข้มข้นกับขนาดของอนุภาคในกรณีดังกล่าว

จากสมการมวลสารของสมการ(2.48) และนิยามของการถ่ายโอนมวลเขียนได้เป็น

$$\frac{-1}{S} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} \quad (2.48ก)$$

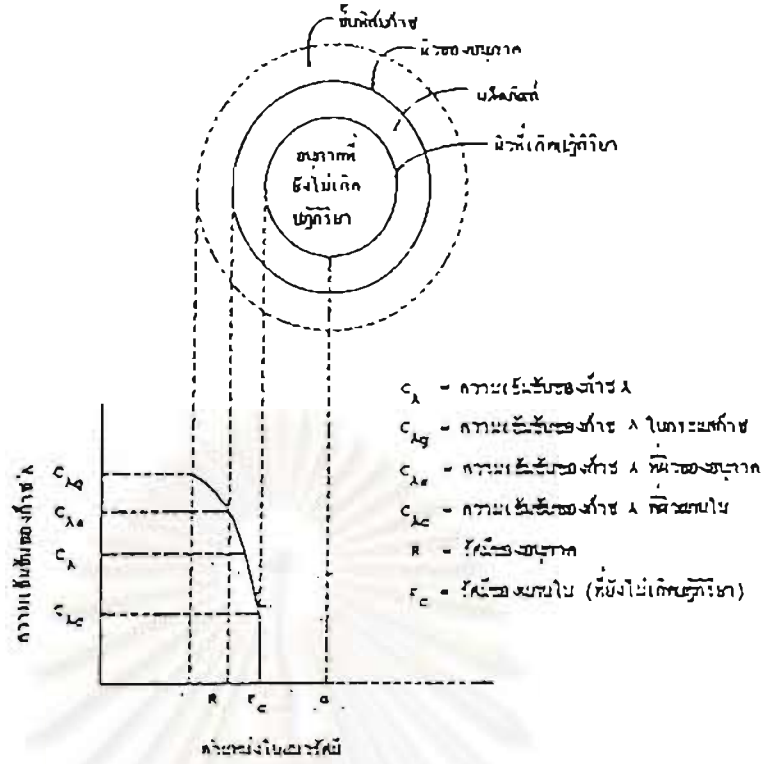
$$= bk_g(C_{A0} - C_{As}) \quad (2.48ข)$$

$$= bk_g C_{A0} = \text{ค่าคงที่}$$

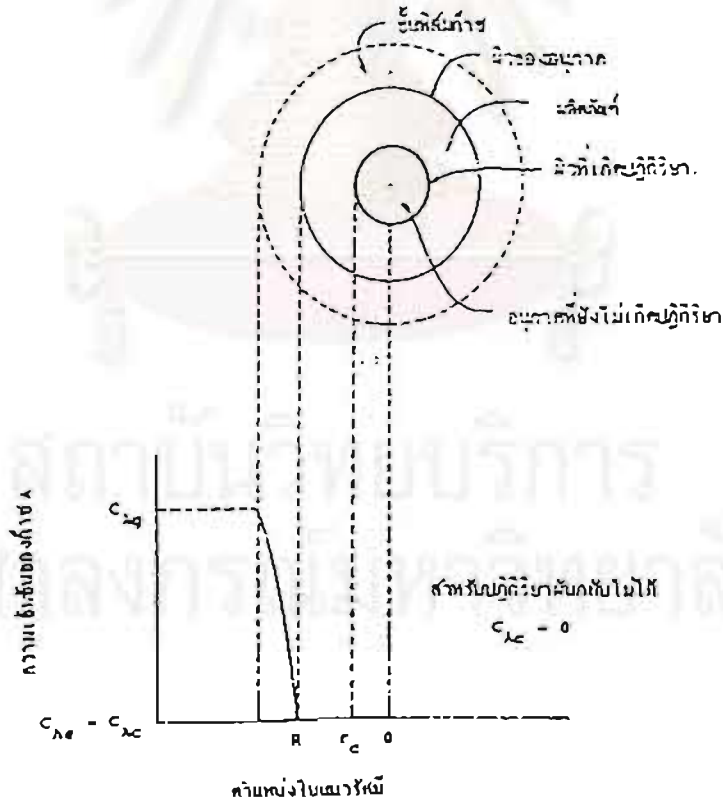
เมื่อ S คือ พื้นผิวส่วนนอกของอนุภาค

R คือ รัศมีของอนุภาค

N_A, N_B คือ จำนวนโมลของสาร A และ B ตามลำดับ



รูปที่ 2.4 ความเข้มข้นของสาร A ที่จุดต่างๆของอนุภาคของแข็ง(Levenspiel,1972)



รูปที่ 2.5 อนุภาคที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นขั้นควบคุมอัตราเร็ว (Levenspiel,1972)

- k_o คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลระหว่างของไหลกับอนุภาค
 C_{Ag} คือ ความเข้มข้นของสาร A ในกระแสก๊าซ
 C_{As} คือ ความเข้มข้นของสาร A ที่พื้นผิวของแข็ง

ถ้าให้ ρ_B เป็นความหนาแน่นโดยโมลของสาร B ในของแข็ง และ V เป็นปริมาตรของอนุภาค
 ดังนั้น

$$N_B = \rho_B V = \frac{\text{โมลของสาร B}}{(\text{cm}^3 \text{ ของแข็ง})} \quad (2.49)$$

การลดลงของปริมาตรหรือรัศมีของแกนในเนื่องจากการหายไปของสาร B หรือ A เขียนได้เป็น

$$\begin{aligned}
 -dN_B &= -bdN_A = \rho_B dV \\
 -dN_B &= -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) \\
 &= -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c
 \end{aligned} \quad (2.50)$$

เมื่อ r_c คือรัศมีของแกนใน

แทนค่าสมการ (2.50) ในสมการ (2.48n) จะได้

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_g C_{Ag} \quad (2.51)$$

จัดรูปใหม่แล้วอินทิเกรตจะทราบว่าแกนในลดลงกับเวลาอย่างไร เขียนได้เป็น

$$\begin{aligned}
 \left(-\rho_B/R^2\right) \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c &= bk_g C_{Ag} \int_0^t dt \\
 t &= \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} (1-(r_c/R)^3)
 \end{aligned} \quad (2.52)$$

ให้ τ เป็นเวลาที่ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ นั่นคือ $r_c = 0$ สมการ (2.52) เขียนได้เป็น

$$\tau = \frac{\rho_b R}{3bk_g C_{Ag}} \quad (2.53)$$

รัศมีของแกนในที่เหลืออยู่ เขียนในเทอมของเศษส่วนเวลาที่การเปลี่ยนอย่างสมบูรณ์ โดยหารสมการ (2.52) ด้วยสมการ (2.53) เป็น

$$r/R = (1 - (r_c/R)^3)^{1/3} \quad (2.54)$$

ซึ่งเขียนในเทอมเศษส่วนการเปลี่ยน (fractional conversion) ได้เป็น

$$\begin{aligned} 1 - X_B &= \frac{\text{ปริมาตรของแกนในที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา}}{\text{ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค}} \\ &= \frac{(4/3) \pi r_c^3}{(4/3) \pi R^3} \\ &= (r_c/R)^3 \end{aligned} \quad (2.55)$$

นั่นคือ

$$r/R = (1 - X_B)^{1/3} = X_B \quad (2.56)$$

ถ้าขั้นตอนที่ 2 คือ การแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าไปยังพื้นผิวของแกนที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็ว หรือถ้าขั้นตอนที่ 3 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น A กับของแข็ง B ที่พื้นผิว เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็ว สามารถวิเคราะห์โดยทำนองเดียวกันโดยพิจารณาจากรูปที่ 2.6 ได้เป็นสมการที่นำมาใช้งาน ดังนี้

สำหรับการแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าไปยังพื้นผิวของแกนที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็ว มีสมการเป็น

$$V\tau = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (2.57)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{(6bDeC_{Ag})} \quad (2.58)$$

เมื่อ De คือสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (effective diffusion coefficient) ของสารตั้งต้นในชั้นผลิตภัณฑ์

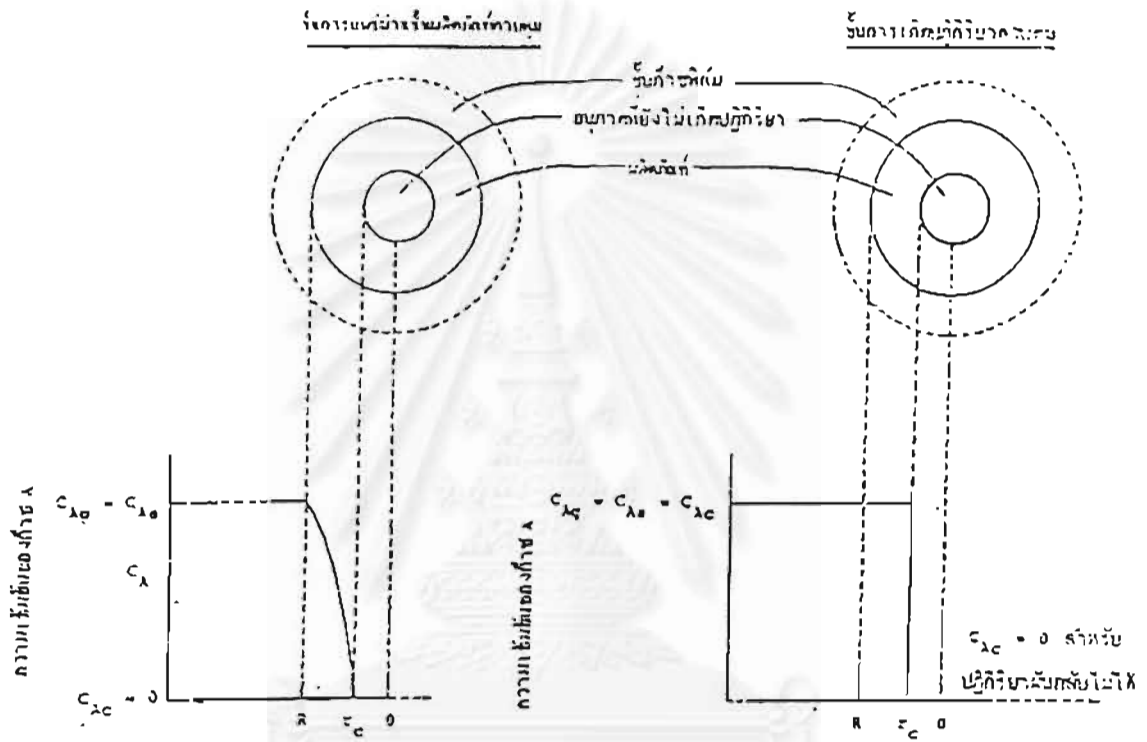
สำหรับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น A กับของแข็ง B ที่พื้นผิว เป็นชั้นควบคุมอัตราเร็ว มีสมการเป็น

$$V\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (2.59)$$

และ

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}} \quad (2.60)$$

เมื่อ k_s คือค่าคงที่อัตราเร็วสำหรับปฏิกิริยาที่พื้นผิว



รูปที่ 2.6 อนุภาคที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วและเมื่อการเกิดปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว (Levenspiel, 1972)

2.6 ผลงานวิจัยในอดีต

C. R. Porter (1982) ศึกษาการขจัดกำมะถันอินทรีย์ออกจากถ่านหินโดยให้ถ่านหินทำปฏิกิริยากับสารประกอบพวก Metal carbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) และน้ำภายใต้ภาวะที่เป็นต่างปานกลาง ($\text{pH} = 7.5-10.7$) โดยใช้ถ่านหิน No.6 seam, Ohio ขนาด 200 เมช อุณหภูมิ $55-120^\circ\text{C}$ เวลา 4-72 ชม. ปริมาณถ่านหิน 100 กรัม ผสมกับสารละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์แล้วเติม 75 % เมทานอล 600 มิลลิลิตร กวนให้เข้ากันผ่านแก๊สไนโตรเจนลงไปแล้วเติมไฮรอนเพนตาคาร์บอนิว 61.1 กรัม หลังปฏิกิริยาล้างด้วย 75% เมทานอล แล้วจึงอบให้แห้ง ผลที่ได้สามารถลดปริมาณกำมะถันอินทรีย์ได้ร้อยละ 90

Charles B. Muchmore, Albert C. Kent and Ta – Chang Lin (1985) ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการขจัดกำมะถันจากถ่านหินที่มีปริมาณกำมะถันสูงด้วยแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ที่อุณหภูมิ 300°C ความดัน 83 บรรยากาศ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 3 ชนิด ได้แก่ ถ่านหินที่มีปริมาณกำมะถันลดลงประมาณ 21 % , ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว และแก๊สที่มีค่าความร้อนสูงซึ่งมีปริมาณไม่มากนักเมื่อเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะและแบบกึ่งต่อเนื่อง เนื่องจากการแตกตัวของแอลกอฮอล์เกิดขึ้นน้อย ทำให้สามารถนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่ได้หลังจากทำการแยกเอาของเหลวที่เป็นอนุพันธ์ของถ่านหินออกแล้ว

กัณจิม่า ศิริจิรัชย์ (1985) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินแหล่งแม่ตึบด้วยสารละลายไฮเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.2 M ถ่านหินขนาด 150-250 ไมครอน ปริมาณถ่านหิน 100 กรัมต่อสารละลาย 500 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ $100-120^\circ\text{C}$ เวลา 1 ชม. ลดปริมาณกำมะถันรวมได้ร้อยละ 32.75 ลดปริมาณกำมะถันไพไรต์ได้ร้อยละ 60.56 ลดปริมาณกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 85.33 เมื่อใช้ออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยาด้วย โดยใช้ความดัน 1.44-3.85 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร สามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ร้อยละ 66.20 และลดปริมาณกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 85.33

P. Prasassarakich, E. Anonkichpanich (1987) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินเหมืองแม่เมาะ ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้น 10-15% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ใน 0.1 นอร์มัลกรดซัลฟูริก ใช้ถ่านหินขนาดต่ำกว่า 250 ไมครอน ปริมาณถ่านหิน 30 กรัมต่อสารละลาย 300 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ $25-30^\circ\text{C}$ เวลา 1-1.5 ชม. สามารถลดกำมะถันรวมได้

ร้อยละ 48.82 กำมะถันไฟไรต์ได้ร้อยละ 97.30 ลดกำมะถันอินทรีย์ได้ร้อยละ 9.50 ลดปริมาณแก้วได้ร้อยละ 68.81 และค่าปริมาณความร้อนเพิ่มขึ้นร้อยละ 11.69 อัตราเร็วปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันไฟไรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ขั้นตอนการควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นการควบคุมโดยการแพร่ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาของไฟไรต์ (k_2) และค่าการแพร่ประสิทธิผล (De) คือ

$$\text{สำหรับถ่านหินเหมืองแม่เมาะ} \quad k_2 = 12.02 \times 10^6 \exp(-52.61 \times 10^6 / RT)$$

$$De = 1.78 \times 10^{-5} \exp(-33.22 \times 10^6 / RT)$$

$$\text{สำหรับถ่านหินเหมืองป่าคา} \quad k_2 = 3.88 \times 10^6 \exp(-49.71 \times 10^6 / RT)$$

$$De = 1.15 \times 10^{-5} \exp(-33.09 \times 10^6 / RT)$$

B.Mazumder, P.C. Saikia, B. Sain, B.P. Varuah and C.S. Bordoloi (1989) ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์ คือ โซเดียมเบนซอไซด์ โซเดียมบิวทอไซด์ และโซเดียมเมทอไซด์ ผลการทดลองพบว่า ที่ความดันปรกติและอุณหภูมิในการทดลองแปรตามจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ กำมะถันไฟไรต์และกำมะถันซัลเฟตถูกขจัดได้ถึงประมาณร้อยละ 90 และกำมะถันรวมถูกขจัดได้ประมาณร้อยละ 50 การขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดถ่านหินลดลง นอกจากนี้ตัวทำละลายยังสามารถนำกลับมาใช้ได้อีก โดยกลั่นได้มากกว่าร้อยละ 80

K.Kusakabe, M. Orita, K. Kato, S. Morooka, Y. Kato and K. Kusunoki (1989) ศึกษาการขจัดกำมะถันและสารอินทรีย์ในถ่านหินก่อนการเผาไหม้โดยใช้อัลคาไลหลอมเหลว การทดลองแบ่งเป็น 2 วิธี คือ วิธี Molten alkali bath และ วิธี Alkali impregnation หรือ Alkali Solution วิธีแรกนั้นใช้ถ่านหินขนาดต่ำกว่า 200 ไมโครเมตร สารเคมีที่ใช้คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (ความเข้มข้น 2% โดยน้ำหนัก) และโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (ความเข้มข้น 15% โดยน้ำหนัก) สัดส่วนของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ใน Molten bath คือ 46 % โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 623 เคลวิน ผลการทดลองพบว่า กำมะถันรวมและแก้วถูกขจัดได้มากกว่าร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง ส่วนวิธีที่สองนั้น อัลคาไลมีสัดส่วนโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 52% โดยน้ำหนัก ถ่านหินจะถูกเคลือบด้วยอัลคาไล เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นคอลัมน์ควอตซ์ ไปรงไล บรรจุลูกปัดแก้ว (glass beads) เต็มครึ่งล่างของคอลัมน์และวางถ่านหินที่เคลือบแล้วบนผิวของเบด ผ่านแก๊สไนโตรเจนในทิศทางสวนขึ้น อุณหภูมิ 648 เคลวิน ผลพบว่า สามารถขจัดกำมะถันไฟไรต์ได้

ร้อยละ 99 ขจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ร้อยละ 82 ขจัดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 87 และขจัดเก่าได้ร้อยละ 94

กฤษดา พลาฤทธิ์ (1989) ศึกษาการขจัดกำมะถันและเก่าโดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบดของเหลว ใช้ถ่านหินแม่เมาะขนาด 0.5-1.0 และ 1.0-2.0 มม. ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารละลายกรด ซัลฟูริก 0.05 M เป็น 4, 5, 7 และ 10% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อัตราการไหลของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1.06, 1.25 และ 1.49 ลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 10, 20 และ 30 °C ปริมาณถ่านหิน 150 กรัม ต่อสารละลาย 10 ลิตร ระยะเวลา 90 นาที ผลการทดลองพบว่า ภาวะที่เหมาะสม คือความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 7% โดยน้ำหนักต่อปริมาตรในกรดซัลฟูริก 0.05 M อัตราการไหลของสารละลาย 1.25 ลิตรต่อนาที ขนาดถ่านหิน 0.5-1.0 มม. อุณหภูมิ 20 °C ระยะเวลา 60 นาที โดยลดเก่าได้ร้อยละ 68.93 และลดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 36.12 อัตราเร็วปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันไพไรต์กับแก๊สออกซิเจนในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นอันดับสอง และขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วการเข้าทำปฏิกิริยา สอดคล้องกับการแพร่ของแก๊สออกซิเจนผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าสู่แกนกลางที่ยังไม่ทำปฏิกิริยา (diffusion through products layer control)

P. Prasassarakich, T. Tauveesri (1994) ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินแม่เมาะโดยใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์ คือ โซเดียมเบนซอกไซด์และโซเดียมบิวทอกไซด์ เป็นการศึกษาผลของเวลา อุณหภูมิ และขนาดอนุภาคถ่านหินที่มีต่อการขจัดกำมะถัน ภาวะที่เหมาะสมในการขจัดกำมะถันในถ่านหินแม่เมาะ (ขนาดถ่านหิน 75-250 ไมครอน) ด้วยสารละลายโซเดียมเบนซอกไซด์ คือ อุณหภูมิ 205 °C เวลา 10 นาที กำมะถันในถ่านหินลดลงจาก 3.15 % เป็น 1.65 % หรือ ลดลงร้อยละ 47.6 ร้อยละการลดกำมะถันไพไรต์เป็น 63.2% หรือลดลงจาก 0.57 % เป็น 0.21 % และร้อยละการลดกำมะถันอินทรีย์เป็น 35.3 % หรือลดลงจาก 2.18 % เป็น 1.41 %

การศึกษาจลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันไพไรต์พบว่า ปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันไพไรต์สามารถอธิบายโดยแบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องได้เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง สัดส่วนการเปลี่ยนของกำมะถันไพไรต์ในเทอมของเวลา อุณหภูมิ และขนาดอนุภาคถ่านหิน สามารถเขียนได้เป็น

$$(1/(1-X))^{-1} = 2.08 r^{-0.41} \exp(-3783/T)t \text{ สำหรับโซเดียมเบนซอกไซด์}$$

$$(1/(1-X))^{-1} = 702 r^{-0.34} \exp(-5279/T)t \text{ สำหรับโซเดียมบิวทอกไซด์}$$

พลังงานกระตุ้นสำหรับโซเดียมเบนซอกไซด์ เท่ากับ 31.5×10^6 จูล/กิโลโมล

พลังงานกระตุ้นสำหรับโซเดียมบิวทอกไซด์ เท่ากับ 43.9×10^6 จูล/กิโลโมล

ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์สามารถอธิบาย โดยแบบจำลองแกนกลางที่ไม่เกิดปฏิกิริยาหดตัว ซึ่งพบว่า ปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันควบคุมด้วยขั้นตอนการแพร่ ค่าการแพร่ประสิทธิผล (De) สำหรับปฏิกิริยากำมะถันไพไรต์ คือ

$$De = 3.67 \times 10^{-9} \exp(-34.9 \times 10^5 / RT) \text{ สำหรับโซเดียมเบนซอไซด์}$$

$$De = 0.03 \exp(-58.5 \times 10^6 / RT) \text{ สำหรับโซเดียมบิวทอกไซด์}$$

พลังงานกระตุ้นสำหรับโซเดียมเบนซอไซด์ เท่ากับ 34.9×10^5 จูล/กิโลโมล

พลังงานกระตุ้นสำหรับโซเดียมบิวทอกไซด์ เท่ากับ 58.5×10^6 จูล/กิโลโมล

S. Meffe, A. Perkson and O. Trass (1996) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยใช้ supercritical methanol เพราะเมทานอลมีความสามารถในการแทรกตัวผ่านโครงสร้างของถ่านหิน ทั้งภายในและภายนอก รวมทั้งพื้นที่ผิวของถ่านหินได้ดี เมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้นเกิดกระบวนการ 2 ขั้นตอนคือ เมทานอลที่อุณหภูมิวิกฤต 239°C กำมะถันอินทรีย์บางส่วนถูกขจัดออกมาเนื่องจาก solvent action เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง 400°C เมทานอลแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ และเข้าไปจับกำมะถันอินทรีย์ภายในโครงสร้างถ่านหิน พบว่าภาวะที่ดีที่สุดคือ reaction time ที่ 15 นาที อุณหภูมิที่ 400°C องศาเซลเซียส สามารถขจัดกำมะถันรวมได้ 40-50 % กำมะถันไพไรต์ 45 % กำมะถันอินทรีย์ 52 % และพบว่า การขจัดกำมะถันไม่ขึ้นกับความหนาแน่นของสารละลาย ส่วนอัตราส่วนระหว่างสารละลายกับถ่านหินไม่มีผลกระทบต่อที่แน่นอน

Wen Li, Shucui Guo (1996) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินด้วย แอลกอฮอล์-น้ำ และแอลกอฮอล์-โพลีเอทิลีนไกลคอล ในภาวะ supercritical พบว่าใน semi-continuous reactor แอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 95 % สามารถขจัดกำมะถันได้ดีที่สุด ขจัดกำมะถันรวมได้ 9.8-33.1 % เมื่อใช้แอลกอฮอล์-โพลีเอทิลีนไกลคอล สามารถลดกำมะถันอินทรีย์ลง 23.6 % และลดกำมะถันอินทรีย์ได้ 61.8 % ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่อุณหภูมิ 400°C องศาเซลเซียส ใช้แอลกอฮอล์-น้ำ ลดกำมะถันรวมได้ 40-48.7 % ใช้ แอลกอฮอล์-โพลีเอทิลีนไกลคอล ลดกำมะถันรวมได้ 47- 58.5 %

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือในการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ทำการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนไม่ต่อเนื่อง(batch stirred)

ก. เครื่องปฏิกรณ์

ชุดเครื่องปฏิกรณ์ แสดงดังรูปที่ 3.1 และ รูปที่ 3.2 ซึ่งประกอบด้วยสเตนเลสทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 เซนติเมตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ใช้แมกเนติกสเตอโรร์ ทางด้านล่างเพื่อกวนให้สารละลายกับถ่านหินรวมเป็นเนื้อเดียวกันอย่างดีตลอดเวลา มีเทอร์โมมิเตอร์ติดตั้งทางด้านบนเพื่ออ่านอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ขณะทำการทดลอง และมี pressure gauge วัดความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์ โดยที่เครื่องปฏิกรณ์ถูกให้ความร้อนด้วยเครื่องให้ความร้อนแบบเป็นเส้นลวดกำลัง 1000 วัตต์ ซึ่งมีเครื่องควบคุมแบบดิจิทัลเป็นตัวควบคุมอุณหภูมิ

ข. เครื่องบดถ่านหินชนิด Cross beater mill

ประกอบด้วยตะแกรงขนาดต่างๆ คือ 1.0, 0.75 และ 0.25 มิลลิเมตร และสามารถเปลี่ยนขนาด เพื่อบดถ่านหินให้มีขนาดเล็กตามต้องการได้

ค. ตะแกรงร้อนถ่านหินและเครื่องร่อนแยก

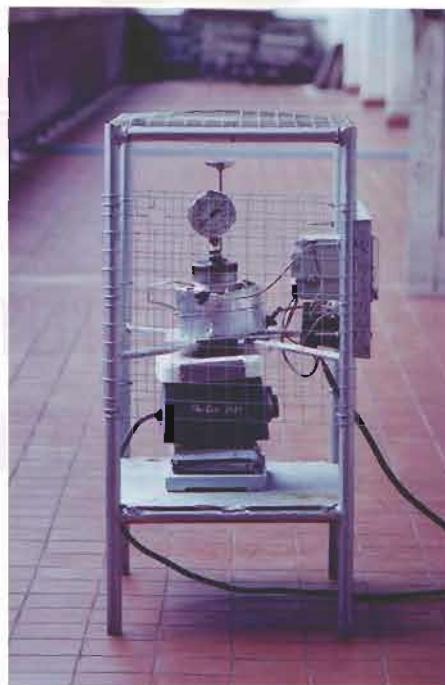
ตะแกรงที่ใช้มีขนาดต่างๆ คือ ขนาด 100 ไมครอน, ขนาด 500 ไมครอน และขนาด 1 มิลลิเมตร

3.2 ตัวอย่างถ่านหินและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ถ่านหินเหมืองแม่เมาะ จ.ลำปาง
2. เมทานอล (Methanol)
3. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide)
4. สารเคมีที่จำเป็นในการวิเคราะห์ถ่านหิน



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.3 การดำเนินงานวิจัย

3.3.1 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่มีผลต่อการขจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-น้ำ

ก. การทดลองหาผลของความเข้มข้นของเมทานอล-น้ำ ที่มีต่อการขจัดกำมะถันในถ่านหิน โดยแปรค่าของอุณหภูมิเป็น 120, 150, 180 °ซ ดังนี้

น้ำกลั่น อุณหภูมิ 120, 150 และ 180 °ซ

เมทานอล - น้ำ ความเข้มข้น 2 % อุณหภูมิ 120, 150 และ 180 °ซ

เมทานอล - น้ำ ความเข้มข้น 5 % อุณหภูมิ 120, 150 และ 180 °ซ

เมทานอล - น้ำ ความเข้มข้น 10 % อุณหภูมิ 120, 150 และ 180 °ซ

และแปรค่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 30, 60, 90 นาที เมื่อใช้ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน-1 มิลลิลิตร อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินและสารละลาย 1: 1.5

ข. การทดลองหาผลของขนาดอนุภาคถ่านหิน ที่มีต่อการขจัดกำมะถันในถ่านหิน โดยแปรค่าขนาดถ่านหิน < 100 ไมครอน, 100 – 500 ไมครอน, 500 ไมครอน – 1 มิลลิเมตร ความเข้มข้นเมทานอล-น้ำ 2 % โดยปริมาตร อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินและสารละลาย 1:1.5 อุณหภูมิ 150 °ซ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที

ค. การทดลองหาผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินและสารละลาย โดยแปรค่าเป็น 1: 2.5, 1: 1.5 และ 1: 1 ความเข้มข้นเมทานอล-น้ำ 2 % โดยปริมาตร อุณหภูมิ 150 °ซ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที ขนาดอนุภาคถ่านหิน 100 – 500 ไมครอน

3.3.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่มีผลต่อการขจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์

ก. การทดลองหาผลของความเข้มข้นของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่มีต่อการขจัดกำมะถันในถ่านหิน โดยแปรค่าความเข้มข้นของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.025, 0.05, 0.1 และ 0.15 กรัม/กรัมของถ่านหิน ตามลำดับ เมื่อใช้สารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที อุณหภูมิ 150 °ซ ขนาดอนุภาคถ่านหิน 100 – 500 ไมครอน อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินและสารละลาย 1 : 1.5

ข. การหาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ที่มีต่อการขจัดกัมมันต์ในถ่านหิน โดยแปรค่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 30, 60 และ 90 นาที ตามลำดับ เมื่อใช้สารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร เติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม / กรัมของถ่านหิน อุณหภูมิ 150 °ซ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที ขนาดอนุภาคถ่านหิน 100 – 500 ไมครอน อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินและสารละลาย 1: 1.5

ค. การหาผลของอุณหภูมิ ที่มีต่อการขจัดกัมมันต์ในถ่านหิน โดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น 120, 150 และ 180 °ซ ตามลำดับ เมื่อใช้สารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร เติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม / กรัมของถ่านหิน เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที ขนาดอนุภาคถ่านหิน 100 – 500 ไมครอน อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินและสารละลาย 1: 1.5

ง. การหาผลของขนาดอนุภาคถ่านหิน ที่มีผลต่อการขจัดกัมมันต์ในถ่านหิน โดยแปรค่าขนาดถ่านหิน <100 ไมครอน, 100- 500 ไมครอน และ 500 ไมครอน – 1 มิลลิเมตร เมื่อใช้สารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร เติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม / กรัมของถ่านหิน อุณหภูมิ 150 °ซ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินและสารละลาย 1: 1.5

3.3.3 ศึกษาจลนพลศาสตร์การขจัดกัมมันต์ไฟไรต์และกัมมันต์อินทรีย์

ใช้สารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินและสารละลาย 1 : 1.5 ใช้สารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร เติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม / กรัมของถ่านหิน ขนาดอนุภาคถ่านหิน 500 ไมครอน – 1 มิลลิเมตร โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ คือ 120, 150, 180 °ซ ตามระยะเวลาคือ 15, 30, 45, 60, 75 และ 90 นาที

3.3.4 การศึกษาอัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีของกัมมันต์ไฟไรต์และกัมมันต์อินทรีย์โดยใช้แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง

- การทดลองหาอันดับปฏิกิริยา (reaction order)
- การคำนวณหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate constant) ค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy)

- 3.3.5 การศึกษาอัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีของกำมะถันไฟไรต์ โดยใช้ Shrinkage core model แบบอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลง
- หาขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา (rate controlling step) เป็นการเปรียบเทียบอิทธิพลของการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม (diffusion through film) กับการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ (diffusion through product layer) และการเข้าทำปฏิกิริยาเคมี (chemical reaction)

3.4 ขั้นตอนการวิจัย

แผนผังขั้นตอนการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.3

ก. การเตรียมตัวอย่างถ่านหิน

ทำได้โดยนำถ่านหินมาบดด้วยเครื่อง Cross beater mill จนมีขนาดเล็กลงแล้วนำไปร่อนแยกขนาดโดยใช้ตะแกรงร่อนแยกขนาดและเครื่องร่อนแยก เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคตามต้องการ ผึ่งถ่านหินจนมีความชื้นสมดุลกับอากาศนาน 3 วัน (air dried) ก่อนนำถ่านหินไปวิเคราะห์

ข. วิเคราะห์ตัวอย่างถ่านหินก่อนทำการทดลอง

ค. การทำปฏิกิริยาถ่านหินกับสารละลายเมทานอล-น้ำ

- ชั่งน้ำหนักตัวอย่างถ่านหินที่มีขนาดตามต้องการ 40 กรัม และเติมสารละลายปริมาตรที่กำหนด ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ ประกอบส่วนให้ความร้อนกับเครื่องปฏิกรณ์ แล้วจัดอุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 3.2

- ทำการทดลองตามเวลาที่กำหนด เมื่อครบกำหนดแล้วปิดเครื่องกวนและเครื่องให้ความร้อน

- นำตัวอย่างถ่านหินที่เก็บจากเครื่องปฏิกรณ์ ไปกรองแยกถ่านหินออกจากสารละลาย นำถ่านหินที่กรองได้มาล้างด้วยน้ำจนเป็นกลาง

- อบถ่านหินให้แห้งในเตาอบ (drying oven) ที่อุณหภูมิประมาณ 110 °ซ บันทึกน้ำหนักถ่านหิน

- ผึ่งถ่านหินจนมีความชื้นสมดุลกับอากาศนาน 3 วัน แล้วนำถ่านหินไปวิเคราะห์

ง. การวิเคราะห์ถ่านหิน

ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างถ่านหินดังนี้

- การวิเคราะห์ปริมาณความชื้น (ASTM D 3173)

- การวิเคราะห์ปริมาณเถ้า (ASTM D 3174)

- การวิเคราะห์ปริมาณสารระเหย (ASTM D 3175)
- การวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนคงตัว (คำนวณ)
- การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D 3177)
- การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันซัลเฟต (ASTM D 2492)
- การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันไฟโรต์ (ASTM D 2492)
- การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ (คำนวณ)





รูปที่ 3.3 แผนผังขั้นตอนการทดลอง

จ. การคำนวณร้อยละการขจัดของกำมะถันและการลดกำ

$$\text{ร้อยละการขจัดกำมะถัน} = \frac{[\text{ร้อยละกำมะถันก่อนขจัด} - (\text{ร้อยละกำมะถันหลังขจัด} \times \text{ร้อยละผลได้})]}{\text{ร้อยละกำมะถันก่อนขจัด}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละการขจัดกำ} = \frac{[\text{ร้อยละกำก่อนขจัด} - (\text{ร้อยละกำหลังขจัด} \times \text{ร้อยละผลได้})]}{\text{ร้อยละกำก่อนขจัด}} \times 100$$



บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินแม่เมาะโดยใช้สารละลายเมทานอล-น้ำและเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ งานวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ตอน คือ ตอนที่ 1 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่เกี่ยวข้องต่อปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันโดยสารละลายเมทานอล-น้ำ ซึ่งพิจารณา ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ อุณหภูมิ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินต่อสารละลาย และขนาดถ่านหิน ตอนที่ 2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่เกี่ยวข้องต่อปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันโดยสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งพิจารณา การเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินต่อปริมาตรของสารละลาย และขนาดถ่านหิน ส่วนตอนที่ 3 เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันไพไรต์เพื่อหา อันดับปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ค่าพลังงานกระตุ้น

4.1 การวิเคราะห์ถ่านหินและกำมะถันในถ่านหิน

ในงานวิจัยนี้ใช้ถ่านหินแม่เมาะซึ่งต้องศึกษาสมบัติในการวิเคราะห์แบบประมาณ ตามมาตรฐาน ASTM D 3173-3175 ได้แก่ ความชื้น สารระเหย เถ้า และคาร์บอนคงตัวแสดงดังตารางที่ 4.1 ตารางนี้ยังแสดงผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ(C,H,O,N,S elemental analysis) และการวิเคราะห์กำมะถันรวมตามมาตรฐาน ASTM D3177 และรูปแบบกำมะถันตามมาตรฐาน ASTM D2492 คือ กำมะถันอินทรีย์ กำมะถันไพไรต์ และกำมะถันซัลเฟต จากผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวอย่างถ่านหินแม่เมาะแยกตามขนาดถ่านหิน พบว่าเป็นถ่านหินมีคุณภาพต่ำ มีปริมาณคาร์บอนคงตัวน้อย มีปริมาณสารระเหยและเถ้าสูง เนื่องจากตัวอย่างถ่านหินนำมาจากเหมืองแม่เมาะโดยไม่ผ่านขั้นตอนการทำความสะอาดใดๆ นอกจากนี้ยังมีปริมาณกำมะถันโดยเฉพาะกำมะถันอินทรีย์สูง จึงเป็นตัวอย่างที่เหมาะสมในการนำมาวิจัยเพื่อปรับปรุงคุณภาพ

ตารางที่ 4.1ก การวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านหินแม่เมาะขนาดต่างๆ

การวิเคราะห์แบบประมาณ(%)	ขนาดถ่านหิน		
	<100ไมครอน	100-500ไมครอน	500ไมครอน-1มิลลิเมตร
ความชื้น			
เถ้า	25.03	16.88	14.69
สารระเหย	45.91	47.59	45.50
คาร์บอนคงตัว	29.06	35.53	39.80

ตารางที่ 4.1ข สมบัติของถ่านหินแม่เมาะขนาดต่างๆ

รายการที่ทำการวิเคราะห์ (แบบไม่รวมความชื้น)	ขนาดถ่านหิน		
	<100ไมครอน	100-500ไมครอน	500ไมครอน-1มิลลิเมตร
การวิเคราะห์แบบประมาณ(%)			
เถ้า	25.03	16.88	14.69
สารระเหย	45.91	47.59	45.50
คาร์บอนคงตัว	29.06	35.53	39.80
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ(%)			
-คาร์บอน	42.34	47.40	49.29
ไฮโดรเจน	3.77	3.79	3.95
กำมะถัน	5.52	5.12	4.22
ไนโตรเจน	1.31	1.49	1.54
ออกซิเจน	22.02	25.31	26.30
เถ้า	25.03	16.88	14.69
รูปแบบกำมะถัน(%)			
กำมะถันไพไรต์	0.51	0.42	0.31
กำมะถันซัลเฟต	2.55	2.23	1.68
กำมะถันอินทรีย์	2.45	2.47	2.23

4.2 การศึกษาภาวะที่เหมาะสม และตัวแปรที่เกี่ยวข้องต่อปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันใน ถ่านหินด้วยสารละลายเมทานอล-น้ำ

4.2.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย

สมบัติถ่านหินแม่เกาะก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน แปรค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ 2%, 5% และ 10% โดยปริมาตร อุณหภูมิที่ 120, 150 และ 180 °C ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน-1 มิลลิเมตร ปริมาณถ่านหิน 40 กรัม ต่อสารละลาย 60 มิลลิลิตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที แสดงไว้ในตารางที่ 4.2

รูปที่ 4.1ก แสดงผลความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำที่มีต่อร้อยละการขจัดปริมาณกำมะถันรวมและกำมะถันที่อุณหภูมิ 120, 150, 180°C เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ จะทำให้อัตราการขจัดกำมะถันรวม และกำมะถันลดลง จากผลการทดลองภาวะที่ดีที่สุดคือ อุณหภูมิ 150°C ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ 2% ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมเป็น 62.58 และร้อยละการขจัดของกำมะถันเป็น 45.43

รูปที่ 4.1ข แสดงผลความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำที่มีต่อร้อยละการขจัดปริมาณกำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำที่อุณหภูมิ 120, 150, 180°C ทำให้อัตราการขจัดกำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์ลดลง จากผลการทดลองภาวะที่ดีที่สุดคือ อุณหภูมิ 150°C ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ 2% ร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์เป็น 52.64 ร้อยละการขจัดกำมะถันซัลเฟตเป็น 90.28 และร้อยละการขจัดของกำมะถันอินทรีย์เป็น 47.33 จากการทดลองความสามารถในการขจัดกำมะถันในถ่านหินลดลง เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำเพิ่มขึ้น

เนื่องจากเมทานอลเป็นตัวทำละลายที่มีขั้ว มีพันธะไฮโดรเจนและแรงระหว่างขั้ว ดังนั้นเมทานอลจึงมีความสามารถในการละลายโมเลกุลสารประกอบอินทรีย์ที่มีขั้วในถ่านหิน ทำให้เกิดโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการสกัด เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เมทานอลจะเกิดการแตกตัวให้ไฮโดรเจนและอนุมูลอิสระอื่นๆ ซึ่งทำตัวเป็นตัวให้ไฮโดรเจน (Hydrogen donor) สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอินทรีย์ในถ่านหิน พันธะในโครงสร้างถ่านหินแตกออกเนื่องจากการเข้าไปของตัวทำละลาย (Solvent attack) ตัวทำละลายทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นต่ำลงปฏิกิริยาจึงเกิดได้ง่ายขึ้น ในการทดลองนี้ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร ให้ผลในการลดปริมาณกำมะถันและกำมะถันได้ดีกว่าความเข้มข้นของสารละลายที่สูงขึ้น เพราะที่ความเข้มข้น 2% ของสารละลายเข้าทำปฏิกิริยาพอดีกำมะถันในถ่านหิน ในขณะที่

ความเข้มข้น 10% ของสารละลายเมทานอลมีความเข้มข้นมากเกินไป เมทานอลจึงเข้าไปทำปฏิกิริยากับพันธะอื่นๆในโครงสร้างถ่านหิน ทำให้โครงสร้างของถ่านหินเปลี่ยนไปทำให้เกิดปฏิกิริยาน้อยลงและการลดถ่านน้อยลง

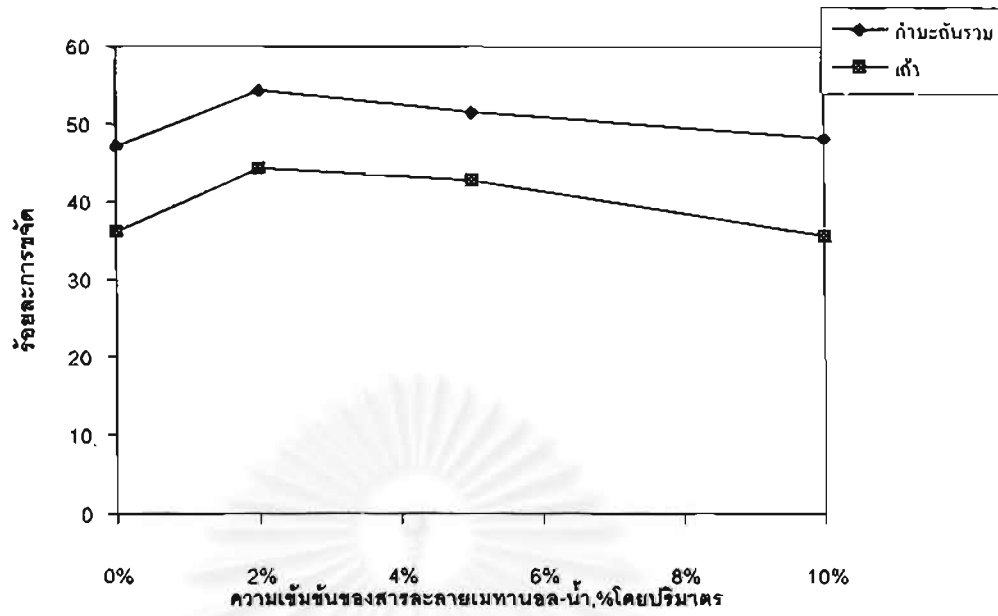
กระบวนการขจัดกำมะถันจะเกิดการสกัดขึ้นก่อน แล้วจึงเกิดปฏิกิริยา ในการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาระหว่างเมทานอล-น้ำสำคัญกว่าการสกัด เพราะถ้าเกิดการสกัดมากกว่าจะต้องมีการขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น



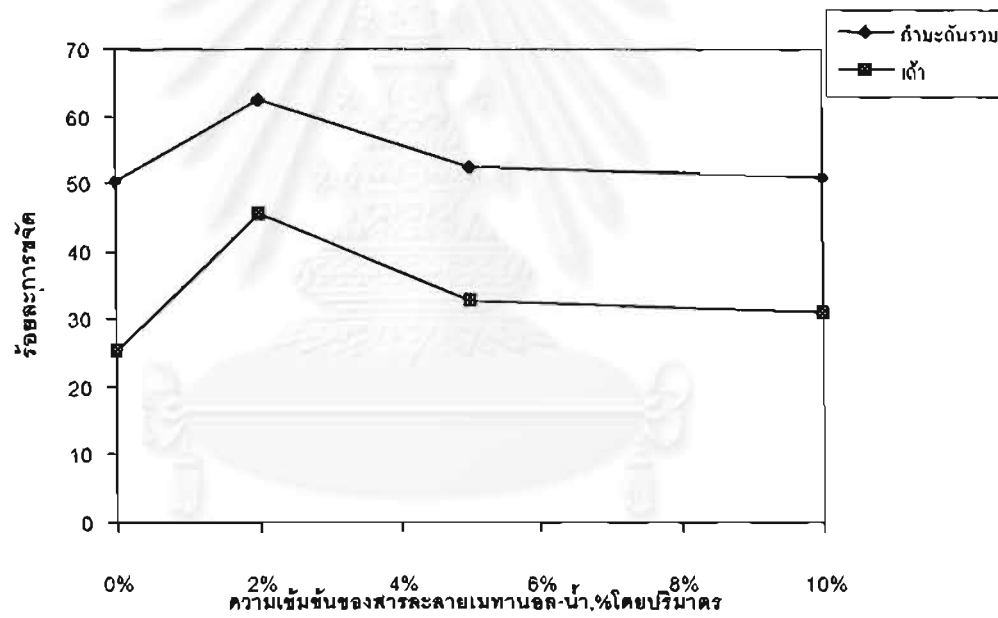
ตารางที่ 4.2 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-น้ำ ที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ และอุณหภูมิต่างๆ (ถ่านหิน 40 กรัม สารละลาย 60 มิลลิลิตร เวลาของปฏิกิริยา 60 นาที ขนาดถ่านหิน 500 ไมโครเมตร-1 มิลลิเมตร)

สารละลายเมทานอล-น้ำ (% โดยปริมาตร)	อุณหภูมิ (^o ซ)	ร้อยละของเถ้า	ร้อยละกำมะถัน				ร้อยละการขจัดกำมะถัน				ร้อยละการขจัดของเถ้า	ร้อยละผลได้
			รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์	รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์		
	เริ่มต้น	14.69 ± 0.02	4.22 ± 0.02	1.68 ± 0.02	0.31 ± 0.03	2.23	-	-	-	-	-	
0%	120	10.76 ± 0.05	2.71 ± 0.03	0.39 ± 0.03	0.33 ± 0.01	1.99	47.2	82.4	21.8	19.4	36.2	90.0 ± 2.3
	150	12.59 ± 0.03	2.55 ± 0.04	0.43 ± 0.06	0.29 ± 0.02	1.83	50.3	80.9	31.0	25.9	25.4	91.0 ± 4.1
	180	13.16 ± 0.06	2.75 ± 0.05	0.95 ± 0.02	0.35 ± 0.01	1.45	46.3	57.3	16.7	41.3	22.0	92.0 ± 5.2
2%	120	9.38 ± 0.02	2.33 ± 0.03	0.52 ± 0.08	0.11 ± 0.03	1.70	54.4	76.6	74.0	31.2	44.4	86.9 ± 2.0
	150	9.21 ± 0.01	1.92 ± 0.05	0.22 ± 0.01	0.20 ± 0.01	1.30	62.6	90.3	52.6	47.3	45.4	86.2 ± 3.5
	180	13.4 ± 0.08	3.03 ± 0.06	1.08 ± 0.07	0.25 ± 0.01	1.69	40.8	51.4	39.4	31.5	20.6	86.7 ± 4.7
5%	120	9.66 ± 0.08	2.48 ± 0.01	0.29 ± 0.02	0.11 ± 0.01	1.02	51.6	86.8	74.1	16.2	42.7	87.1 ± 3.0
	150	11.36 ± 0.06	2.44 ± 0.02	0.68 ± 0.03	0.22 ± 0.01	1.53	52.3	69.4	46.5	37.9	32.6	89.2 ± 7.0
	180	13.49 ± 0.08	3.09 ± 0.05	1.13 ± 0.03	0.27 ± 0.03	1.68	39.7	49.2	36.2	31.8	20.0	88.7 ± 6.9
10%	120	10.85 ± 0.04	2.65 ± 0.01	0.53 ± 0.01	0.17 ± 0.01	1.95	48.2	76.0	60.1	21.2	35.7	88.3 ± 5.5
	150	11.63 ± 0.01	2.51 ± 0.05	0.81 ± 0.06	0.25 ± 0.01	1.45	51.0	63.8	41.4	41.2	31.1	87.6 ± 4.8
	180	12.63 ± 0.06	2.86 ± 0.06	1.16 ± 0.07	0.24 ± 0.01	1.44	44.4	47.9	42.8	41.5	25.1	89.2 ± 2.0

หมายเหตุ ความดันที่ 120,150 และ 180 ซ เป็น 3.2-4, 5.5-7 และ 11.5-14 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ



ก. อุณหภูมิ 120 °ซ

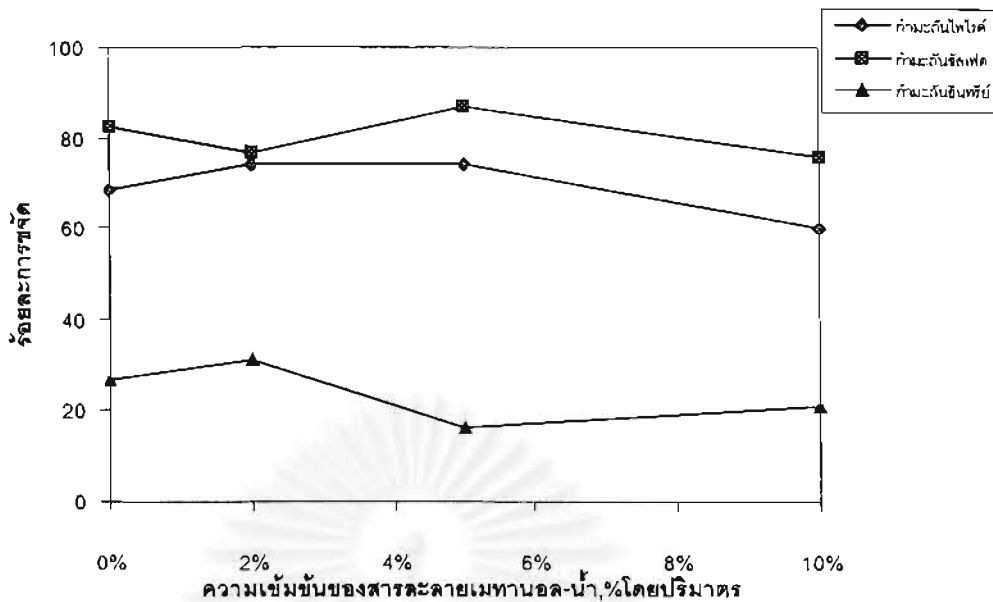


ข. อุณหภูมิ 150 °ซ

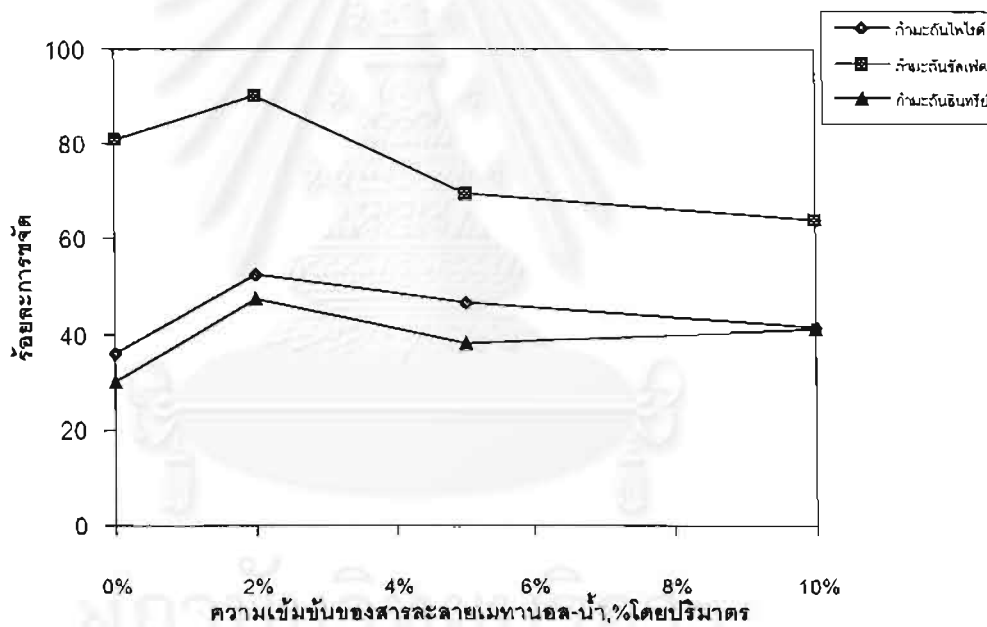
รูปที่ 4.1ก ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ กับ ร้อยละการขจัด ปริมาณค่ามะถันรวม และเด้า

ก. อุณหภูมิ 120 °ซ

ข. อุณหภูมิ 150 °ซ



ก. อุณหภูมิ 120 °ซ



ข. อุณหภูมิ 150 °ซ

รูปที่ 4.1ข ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ กับ ร้อยละการขจัด ปริมาณกำมะถันไฟไรต์ กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์

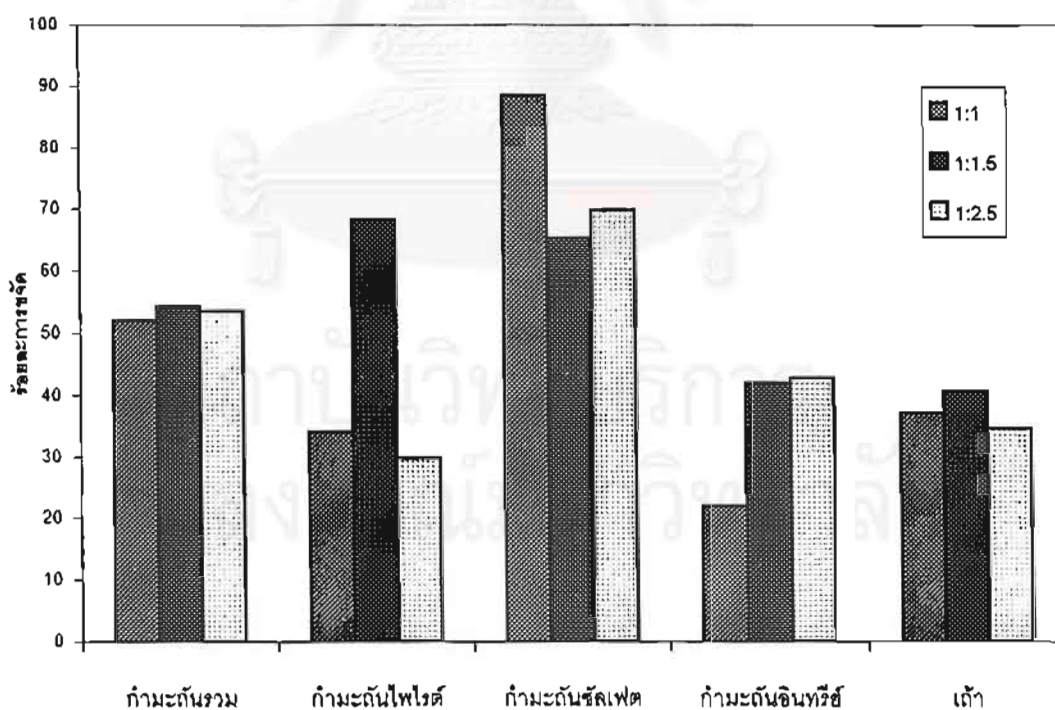
ก. อุณหภูมิ 120 °ซ

ข. อุณหภูมิ 150 °ซ

4.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินต่อปริมาณของสารละลาย

สมบัติถ่านหินแม่เมาะก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน ที่แปรค่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินต่อปริมาณของสารละลายเมทานอล-น้ำ 1:1, 1:1.5 และ 1:2.5 ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร อุณหภูมิ 150 °ซ ขนาดถ่านหิน 100-500 ไมครอน เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที ได้แสดงในตารางที่ 4.3

รูปที่ 4.2 แสดงผลอัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินต่อปริมาณของสารละลาย ที่มีต่อร้อยละการขจัดปริมาณกำมะถันและเถ้า พบว่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินต่อปริมาณของสารละลายที่เหมาะสมในการทดลองนี้คือ 1:1.5 สามารถขจัดกำมะถันไฟไรต์ได้มากที่สุด ทั้งนี้เพราะเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมกับเครื่องปฏิกรณ์ ปริมาณของถ่านหินและสารละลายควรจะให้เหมาะสมกันไม่มากหรือน้อยเกินไป หากปริมาณสารละลายน้อยเกินไปการทำปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ไม่เต็มที่ เพราะปริมาณเมทานอลมีน้อย การกระจายตัวของเมทานอลไปสู่ชั้นฟิล์มของอนุภาคถ่านหินมีน้อยและไม่เพียงพอกับจำนวนอนุภาคถ่านหิน ปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันที่เกิดขึ้นจึงเกิดไม่ทั่วถึงและไม่สมบูรณ์ ความสามารถขจัดกำมะถันจึงน้อยลง หรือถ้าสารละลายมากจนเกินไปก็ไม่ทำให้ขจัดกำมะถันได้เพิ่มขึ้น เป็นการสิ้นเปลืองสารเคมี



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินต่อปริมาณของสารละลาย กับ ร้อยละการขจัดปริมาณกำมะถันรวม กำมะถันไฟไรต์ กำมะถันซัลเฟต กำมะถันอินทรีย์ และเถ้า

ตารางที่ 4.3 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน ด้วยเมทานอล-น้ำ ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินและสารละลายต่างๆ

(ถ่านหิน 40 กรัม สารละลายเมทานอล 2 % อุณหภูมิ 150 °ซ ขนาดถ่านหิน 100-500 ไมครอน เวลาของปฏิกิริยา 90 นาที)

อัตราส่วนโดยน้ำหนัก	ร้อยละของเถ้า	ร้อยละกำมะถัน				ร้อยละการขจัดกำมะถัน				ร้อยละการขจัดของเถ้า	ร้อยละผลได้
		รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์	รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์		
1:1	10.61 ± 0.18	2.46 ± 0.02	0.26 ± 0.00	0.28 ± 0.01	1.92	52.03	88.49	34.19	22.03	37.14	89.9 ± 5.5
1:1.5	10.00 ± 0.18	2.34 ± 0.01	0.77 ± 0.00	0.13 ± 0.02	1.43	54.26	65.26	68.3	42.01	40.75	90.0 ± 4.9
1:2.5	11.03 ± 0.25	2.38 ± 0.01	0.67 ± 0.04	0.29 ± 0.01	1.41	53.52	69.87	29.87	42.77	34.65	91.1 ± 5.0

หมายเหตุ ความดันที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านหินต่อปริมาตรของสารละลาย 1:1, 1:1.5 และ 1: 2.5 เป็น 7, 7.2-8 และ 9-9.3 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร

4.2.3 ผลของอุณหภูมิ

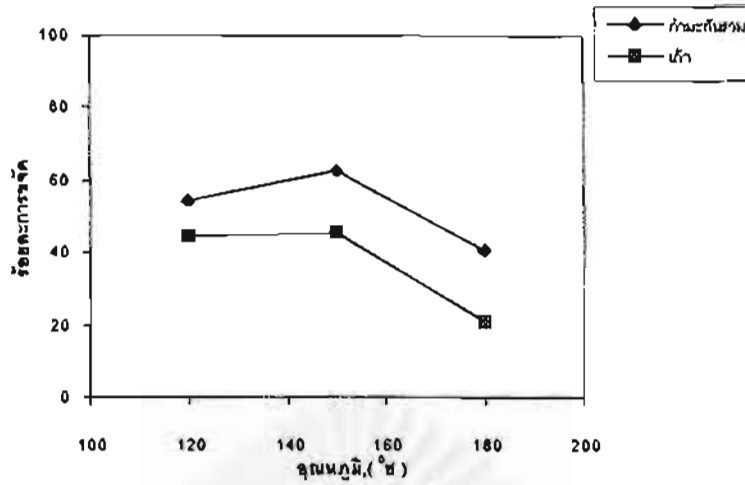
สมบัติถ่านหินแม่เมาก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน แปรค่าอุณหภูมิ 120,150 และ 180 °ซ ความเข้มข้นของเมทานอล 2%, 5% และ 10% โดยปริมาตร ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน-1 มิลลิเมตร ปริมาณถ่านหิน 40 กรัม ต่อสารละลาย 60 มิลลิลิตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที แสดงไว้ในตารางที่ 4.2

รูปที่ 4.3ก แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการขจัดปริมาณกำมะถันรวมและกำมะถันการทดลอง พบว่าที่อุณหภูมิ 120 °ซ และ 150 °ซ ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและกำมะถันจะเพิ่มขึ้น แต่จะลดลงที่อุณหภูมิ 180 °ซ ที่อุณหภูมิ 150 °ซ จะให้ผลร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและกำมะถันสูงสุด

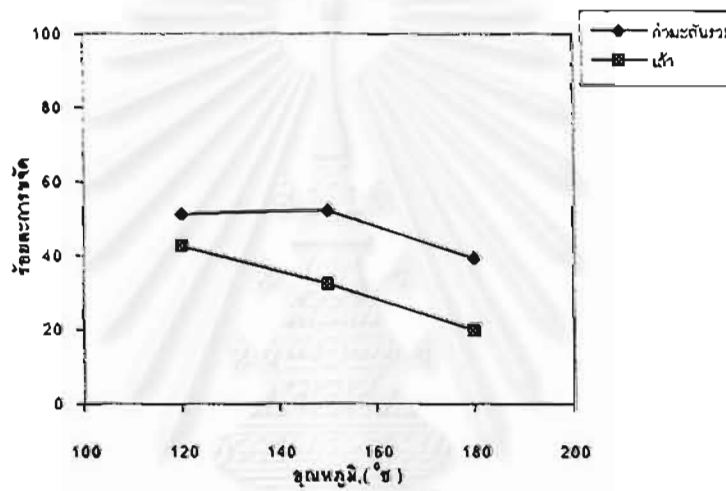
รูปที่ 4.3ข แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการขจัดปริมาณกำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์ พบว่าแนวโน้มของร้อยละการขจัดรูปแบบกำมะถันเหมือนกับรูปที่ 4.3ก นั่นคือ การขจัดลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ร้อยละการขจัดของรูปแบบกำมะถันลดลง ที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล 5% และ 10% โดยปริมาตร กำมะถันซัลเฟตถูกขจัดออกไปได้ดีที่อุณหภูมิ 120°ซ เนื่องจากกำมะถันซัลเฟตนั้นถูกขจัดออกไปโดยถูกสกัดไปกับสารละลาย

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในช่วง 120-150 °ซ สารละลายจะมีค่าความหนืดลดลงและมีความสามารถในการแพร่สูงขึ้น สมบัติทั้งสองนี้ทำให้เกิดการถ่ายโอนของสารละลายและตัวถูกละลายผ่านโครงสร้างถ่านหินได้ง่ายขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเมทานอลเกิดการแตกตัวให้ไฮโดรเจนและอนุมูลอิสระอื่นๆแพร่เข้าโครงสร้างถ่านหิน Wen Li และ Shucaí Guo, 1996 ได้ให้เหตุผลว่าจะเกิดการสกัดโมเลกุลสารอินทรีย์ที่มีขั้วและทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอินทรีย์ในถ่านหิน ซึ่งเป็นผลมาจากการพองตัวของ cross-linked net work ในถ่านหิน กำมะถันจึงถูกขจัดออกได้เพิ่มขึ้นในรูปของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และสารประกอบใหม่ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา

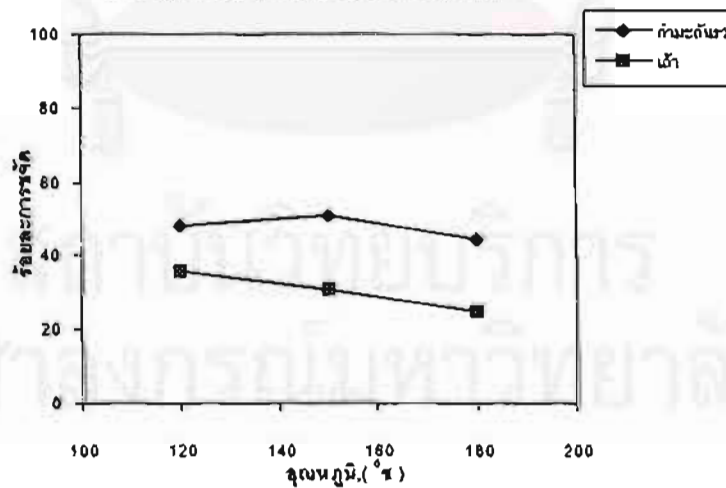
ที่อุณหภูมิสูงความดันของระบบสูงขึ้นด้วย ภาวะที่รุนแรงนี้ การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ถ่านหินเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมี การสูญเสียน้ำหนักนี้เนื่องจากคาร์บอนคงตัวบางส่วนที่มีพันธะอ่อนแอเกิดการสลายตัวได้ง่าย เมื่อได้รับความร้อนจากอุณหภูมิที่สูงขึ้น



ก. สารละลายเมทานอล 2% โดยปริมาตร



ข. สารละลายเมทานอล 5% โดยปริมาตร



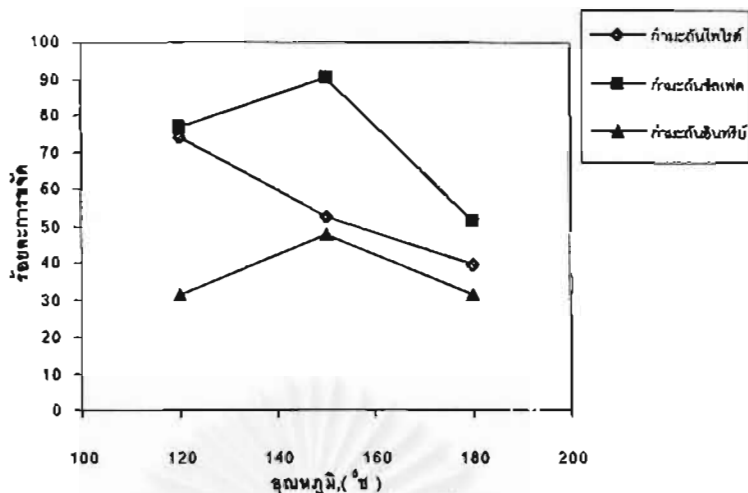
ค. สารละลายเมทานอล 10% โดยปริมาตร

รูปที่ 4.3ก ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ กับร้อยละการกำจัดปริมาณค่าเฉลี่ยรวม และน้ำ

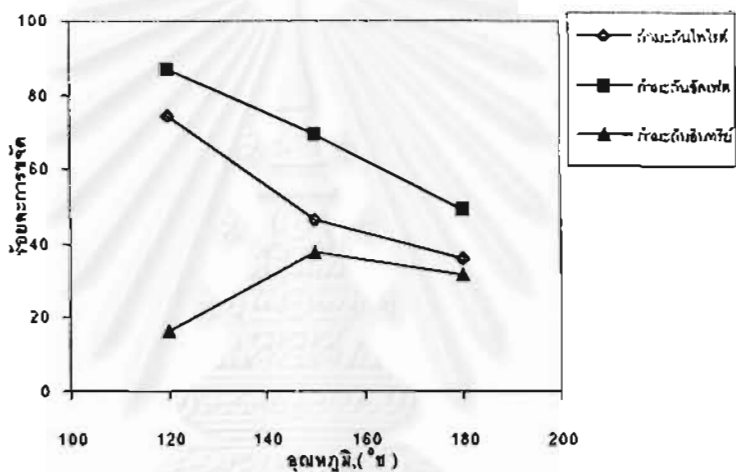
ก. สารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร

ข. สารละลายเมทานอล-น้ำ 5% โดยปริมาตร

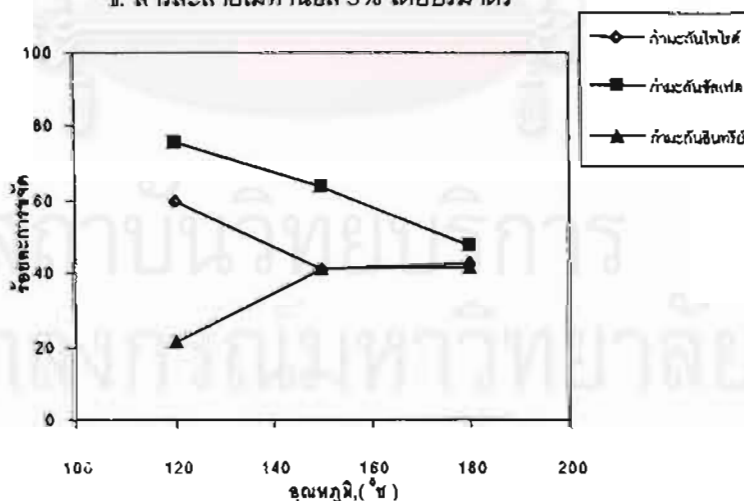
ค. สารละลายเมทานอล-น้ำ 10% โดยปริมาตร



ก. สารละลายเมทานอล 2% โดยปริมาตร



ข. สารละลายเมทานอล 5% โดยปริมาตร



ค. สารละลายเมทานอล 10% โดยปริมาตร

รูปที่ 4.3ข ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ กับร้อยละการขจัดปริมาณกำมะถันไฟไรต์ กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์

ก. สารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร

ข. สารละลายเมทานอล-น้ำ 5% โดยปริมาตร

ค. สารละลายเมทานอล-น้ำ 10% โดยปริมาตร

4.2.4 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

สมบัติถ่านหินแม่เมาะก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถันเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30, 60 และ 90 นาที ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ 2%, 5% และ 10% โดยปริมาตร อุณหภูมิ 150°C ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน-1 มิลลิเมตร ปริมาณถ่านหิน 40 กรัม ต่อสารละลาย 60 มิลลิลิตร ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.4ก และ 4.4ข

ผลของเวลาต่อการลดปริมาณกำมะถันรวม, กำมะถันไพไรต์, กำมะถันซัลเฟต, กำมะถันอินทรีย์และเถ้า พบว่า เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นร้อยละการขจัดกำมะถันรวม, กำมะถันไพไรต์, กำมะถันซัลเฟต, กำมะถันอินทรีย์ และเถ้าจะเพิ่มขึ้น จากผลการทดลองเห็นว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และ 90 นาที ค่าร้อยละการขจัดกำมะถันรวมที่ใกล้เคียงกัน เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันจะเสร็จสมบูรณ์เมื่อเวลามากกว่า 60 นาทีขึ้นไป

รูปที่ 4.4ก แสดงผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการขจัดของกำมะถันรวมและเถ้า เห็นได้ว่า เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที มีร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและเถ้ามากที่สุด เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 90 นาที ในช่วงแรกความเข้มข้นของเมทานอลสูง อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นสูง เป็นผลให้การขจัดกำมะถันสูง ต่อมาเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของเมทานอลที่เหลืออยู่น้อยลง อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ร้อยละการขจัดจึงลดลง

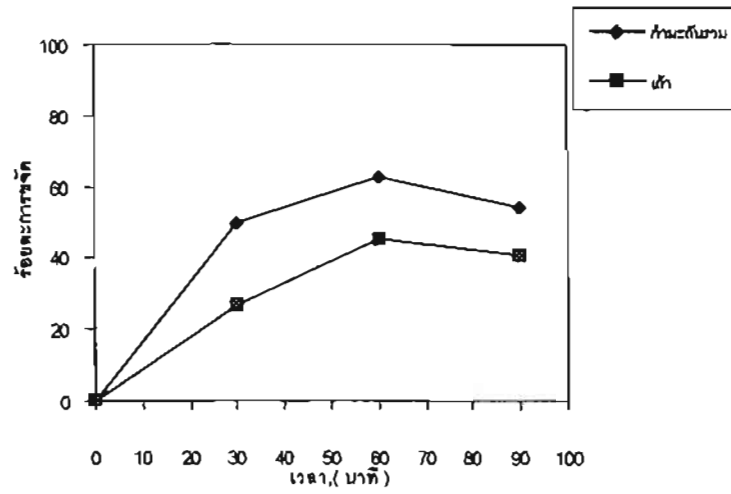
รูปที่ 4.4ข แสดงผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการขจัดของกำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์ พบว่า ช่วงแรกความเข้มข้นของเมทานอลสูงมากจึงเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟตได้ดี ส่วนกำมะถันอินทรีย์มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะในโมเลกุลถ่านหินมากกว่า ปฏิกิริยาการขจัดจึงเกิดได้น้อยกว่า หลังจากช่วง 60 นาที กำมะถันซัลเฟตเหลือน้อย ดังนั้นการลดกำมะถันซัลเฟตจึงดำเนินไปอย่างช้า ส่วนกำมะถันอินทรีย์ค่อนข้างคงที่ หลังจากช่วง 60 นาที ปริมาณการขจัดกำมะถันจะลดลงเนื่องจากความเข้มข้นของเมทานอลที่น้อยลงนั่นเอง

ความสามารถในการขจัดกำมะถันและเถ้าจะเกิดได้ดีในช่วงแรก หรือกล่าวได้ว่าการขจัดกำมะถันจะเกิดสมบูรณ์ในช่วงแรกและเกิดช้าลงในช่วงหลัง เนื่องจากในช่วงแรกยังมีปริมาณกำมะถันมากอยู่และชั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยายังมีอยู่น้อย จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดี ต่อมาในช่วงหลังปริมาณกำมะถันเหลือน้อยลง (แกนกลางที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาเล็กลง) และเกิดขึ้นผลิตภัณฑ์หนาขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาน้อยลง

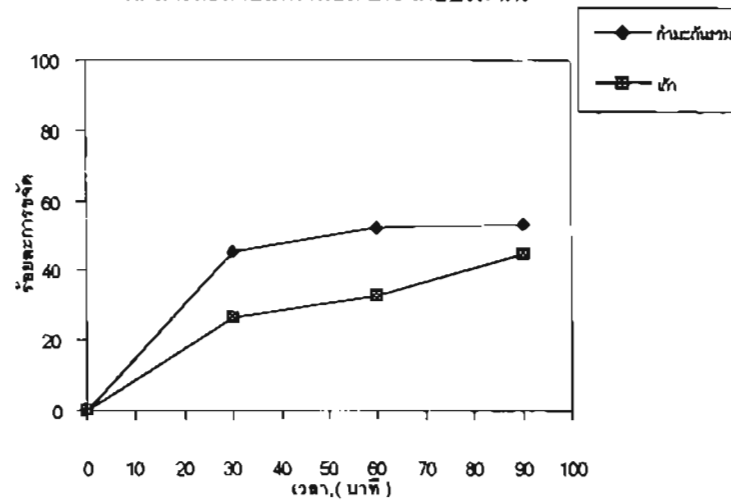
ตารางที่ 4.4 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-น้ำ
 ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆของถ่านหิน
 (ถ่านหิน 40 กรัม สารละลาย 60 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 150 °ซ ขนาดถ่านหิน 500 ไมโครเมตร-1 มิลลิเมตร)

สารละลายเมทานอล-น้ำ (% โดยปริมาตร)	เวลาของปฏิกิริยา (นาที)	ร้อยละของเถ้า	ร้อยละกำมะถัน				ร้อยละการขจัดกำมะถัน				ร้อยละการขจัดของเถ้า	ร้อยละผลได้ (%)
			รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์	รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์		
	เริ่มต้น	14.69 ± 0.02	4.22 ± 0.02	1.68 ± 0.02	0.31 ± 0.02	2.23	-	-	-	-	-	-
2%	30	12.36 ± 0.09	2.58 ± 0.02	0.49 ± 0.01	0.19 ± 0.01	1.90	49.5	87.6	53.6	23.3	26.7	87.4 ± 2.2
	60	9.21 ± 0.01	1.92 ± 0.05	0.22 ± 0.01	0.20 ± 0.00	1.30	62.6	90.3	52.6	47.3	45.4	86.2 ± 3.5
	90	9.87 ± 0.1	2.21 ± 0.07	0.77 ± 0.05	0.13 ± 0.04	1.86	56.9	89.4	44.5	24.9	40.7	86.3 ± 5.9
5%	30	12.43 ± 0.03	2.78 ± 0.02	0.65 ± 0.07	0.19 ± 0.00	1.94	45.7	78.2	55.0	21.6	26.3	88.3 ± 5.6
	60	11.36 ± 0.06	2.44 ± 0.02	0.68 ± 0.03	0.22 ± 0.01	1.53	52.3	69.4	46.5	37.9	32.6	89.2 ± 7.0
	90	9.30 ± 0.1	2.38 ± 0.06	0.73 ± 0.05	0.13 ± 0.01	1.51	53.5	67.1	68.7	38.7	44.9	86.5 ± 4.6
10%	30	12.29 ± 0.04	2.58 ± 0.03	0.58 ± 0.04	0.17 ± 0.01	1.83	49.7	82.8	60.0	26.0	27.1	87.2 ± 3.7
	60	11.63 ± 0.01	2.51 ± 0.05	0.81 ± 0.06	0.25 ± 0.01	1.45	51.0	63.8	41.4	41.2	31.1	87.6 ± 4.8
	90	12.91 ± 0.1	2.66 ± 0.09	1.07 ± 0.01	0.14 ± 0.01	1.45	48.0	51.9	66.2	41.4	23.5	86.8 ± 5.0

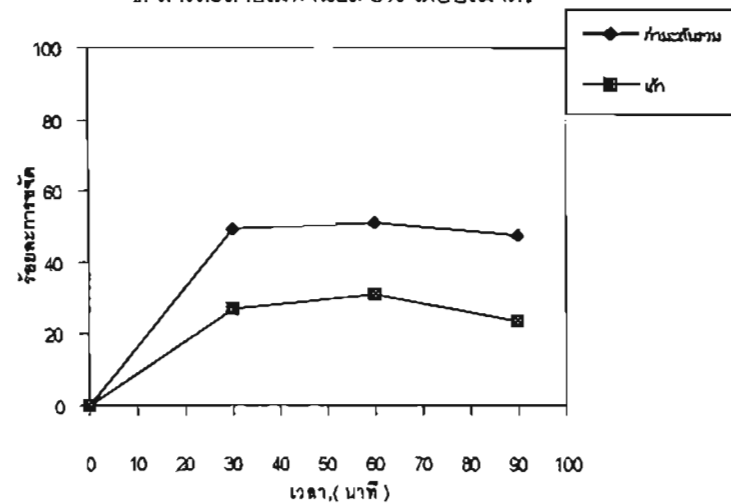
หมายเหตุ ความดันของสารละลายเมทานอล-น้ำที่ 2%,5% และ 10% เป็น 5.5-7, 6.2-6.5 และ 6.6-7 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร



ก. สารละลายเมทานอล 2% โดยปริมาตร



ข. สารละลายเมทานอล 5% โดยปริมาตร

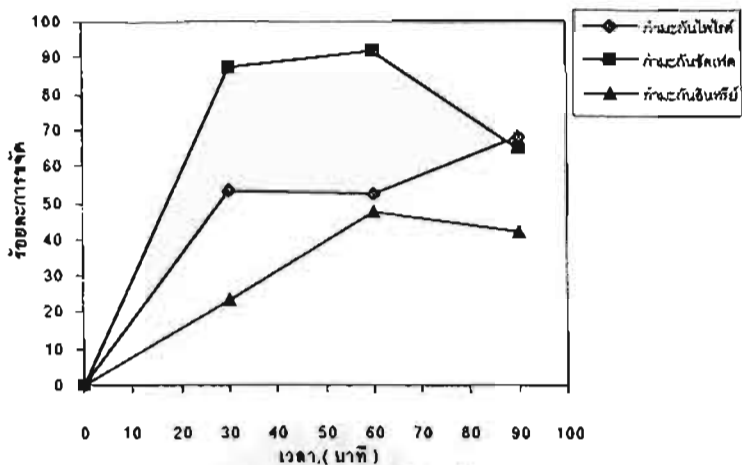


ค. สารละลายเมทานอล 10% โดยปริมาตร

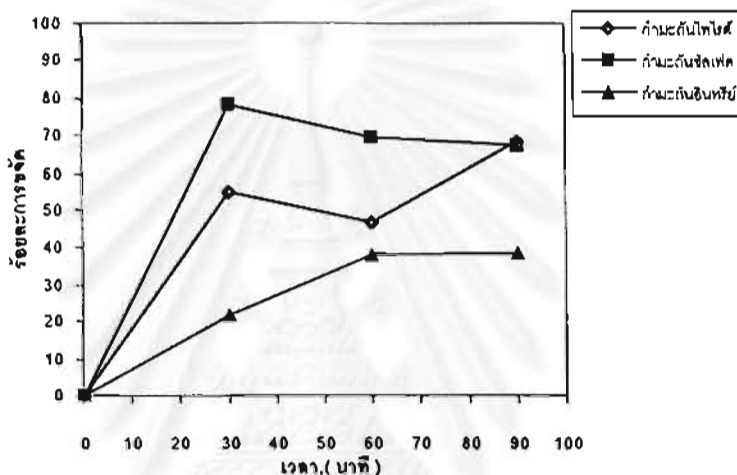
รูปที่ 4.4ก ความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับร้อยละการขจัดปริมาณกัมมะถันรวม และกัมมะถันดำ

ก. สารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร ข. สารละลายเมทานอล-น้ำ 5% โดยปริมาตร

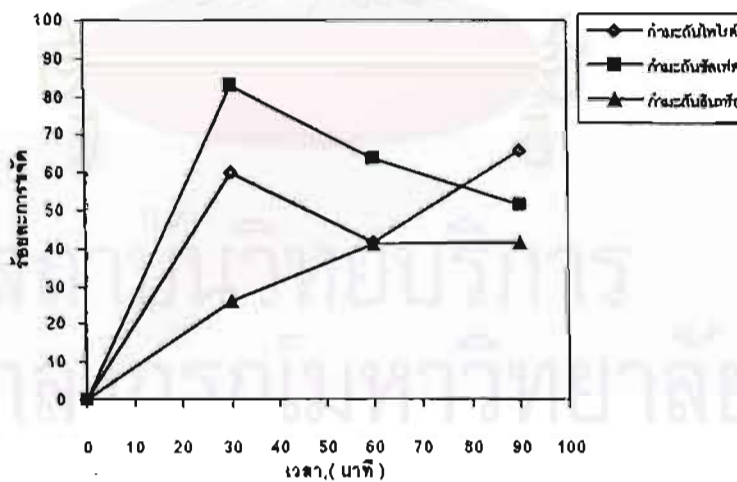
ค. สารละลายเมทานอล-น้ำ 10% โดยปริมาตร



ก. สารละลายเมทานอล 2% โดยปริมาตร



ข. สารละลายเมทานอล 5% โดยปริมาตร



ค. สารละลายเมทานอล 10% โดยปริมาตร

รูปที่ 4.4ข ความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับร้อยละการขจัดปริมาณก้ำมะถันไฟโพรต ก้ำมะถันซัลเฟต และก้ำมะถันอินทรีย์
 ก. สารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร ข. สารละลายเมทานอล-น้ำ 5% โดยปริมาตร
 ค. สารละลายเมทานอล-น้ำ 10 %โดยปริมาตร

4.3 การศึกษาภาวะที่เหมาะสม และตัวแปรที่เกี่ยวข้องต่อปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันใน ถ่านหินด้วยสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์

4.3.1 ผลของการเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์

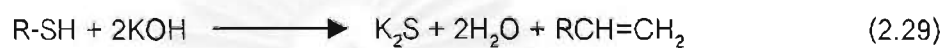
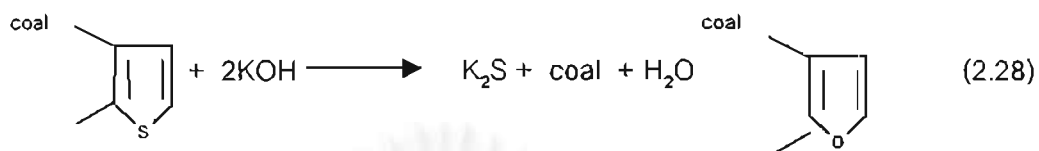
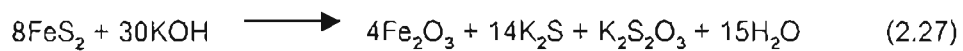
สมบัติของถ่านหินแม่เมาะก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน แปรค่าการเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025, 0.05, 0.1 และ 0.15 กรัม/กรัมของถ่านหิน ใช้ถ่านหิน 40 กรัมต่อสารละลาย 60 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 150 ° C ขนาดถ่านหิน 100-500 ไมครอน เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที ความเข้มข้นของเมทานอล-น้ำ 2 % โดยปริมาตร แสดงดังตาราง 4.5

รูปที่ 4.5ก แสดงผลการเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อการลดปริมาณกำมะถันรวมและกำมะถันกรด ผลจากตารางและรูปพบว่า ในช่วงแรกของการเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์จะให้ค่าการขจัดกำมะถันสูง และคงที่เมื่อเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ มากกว่า 0.1 กรัม/กรัมของถ่านหิน แต่จะไม่สามารถเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ได้มากกว่า 0.15 กรัม/กรัมของถ่านหิน เพราะทำให้ถ่านหินเกิดการเสียรูปไม่สามารถนำถ่านหินมาวิเคราะห์ได้

IEA, Coal Research, 1989 พบว่าโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์สามารถดีฟอลิเมอไรซ์โครงสร้างพอลิเมอร์ในถ่านหินและทำให้เกิดภาวะ reductive พันธะคาร์บอนและกำมะถันที่อ่อนแอในถ่านหินแตกจากกันได้ง่าย จึงทำให้เมทานอลเข้าทำปฏิกิริยาได้เพิ่มขึ้น จากการทดลองพบว่า การเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ทำให้เกิดกำมะถันเพิ่มขึ้น เมื่อเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.15 กรัม/กรัมของถ่านหิน ทำให้กำมะถันเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 36.87 จากเดิมร้อยละ 16.87 Wen Li และ Shuca Guo, 1996 ให้นิยามว่า เนื่องจากความเข้มข้นของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มากเกินไป จะทำให้เกิดการ cross-linked ระหว่างโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์และพันธะอินทรีย์ในถ่านหิน ทำให้โครงสร้างของถ่านหินเปลี่ยนรูปไป นอกจากนี้พบว่าถ่านหินเกิดการสูญเสียน้ำหนัก เนื่องจากคาร์บอนคงตัวบางส่วนที่มีพันธะอ่อนแอเกิดการสลายตัวได้ง่าย เมื่อทำปฏิกิริยากับโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ ภาวะที่ดีที่สุดในการเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ คือ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน ให้ร้อยละการขจัดกำมะถันรวม, กำมะถันไพไรต์, กำมะถันซัลเฟต, กำมะถันอินทรีย์และกำมะถันกรด เป็น 57.80, 47.40, 77.26, 42.03 และ 24.07 ตามลำดับ

รูปที่ 4.5ข แสดงผลการเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อการลดปริมาณกำมะถันไพไรต์, กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์ พบว่าร้อยละการขจัดกำมะถันซัลเฟตเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์สูงขึ้น แสดงว่ากำมะถันซัลเฟตสามารถละลายได้ดีในสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ ส่วนการขจัดกำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์มีค่าลดลง การเติมของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่สูงขึ้น ทำให้เกิดการสูญเสียน้ำหนักของถ่านหิน จากผลการ

ทดลองพบว่า ร้อยละผลได้ลดลงเมื่อเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์มากเกินไป ปฏิกริยาข้างต้นที่เกิดขึ้นคือ



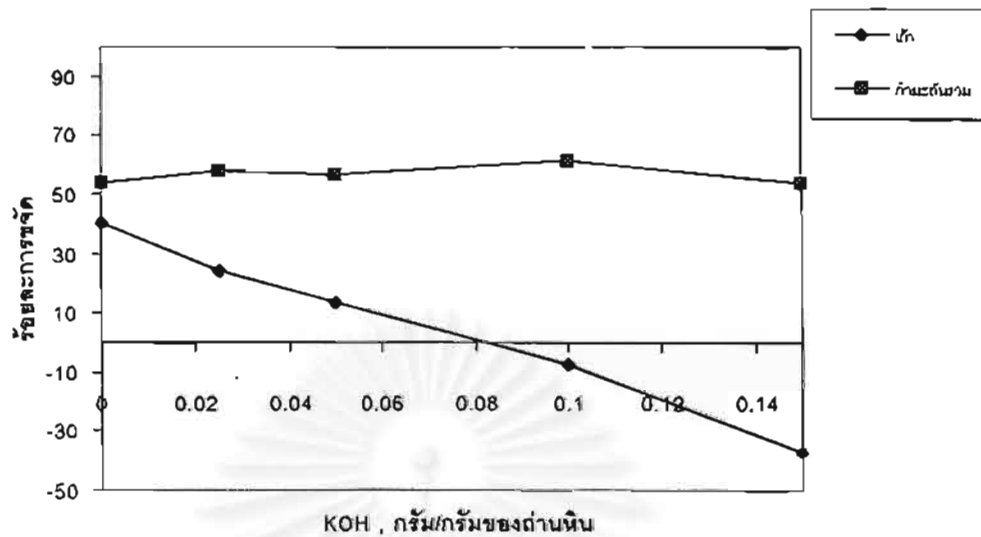
ตารางที่ 4.5 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน

ด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

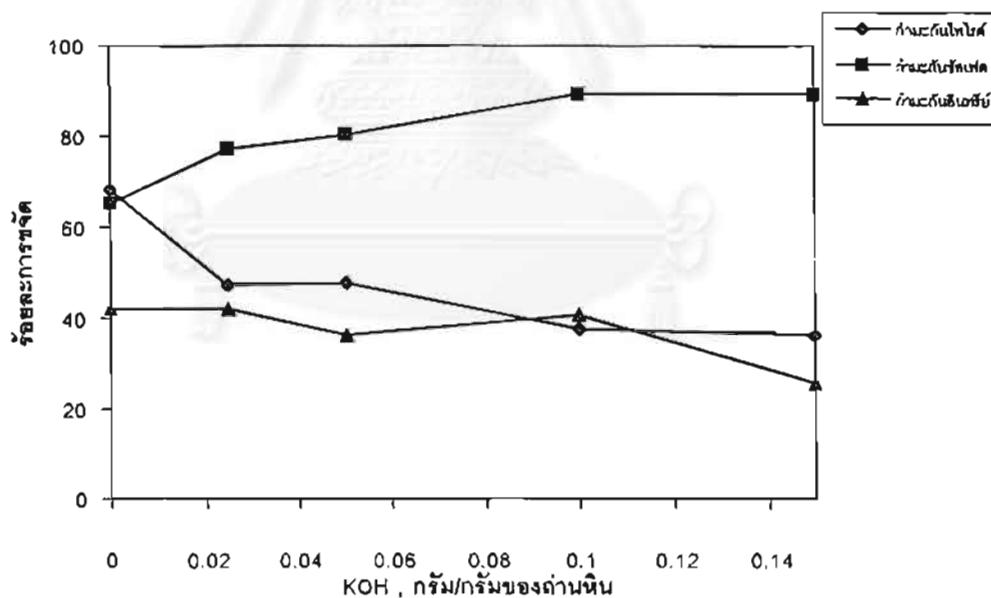
(ถ่านหิน 40 กรัม สารละลาย 60 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 150 °ซ ขนาดถ่านหิน 100-500 ไมโครเมตร เวลาของปฏิกิริยา 90 นาที)

KOH (g/g coal)	ร้อยละของเถ้า	ร้อยละกำมะถัน				ร้อยละการขจัดกำมะถัน				ร้อยละการขจัดของเถ้า	ร้อยละผลได้
		รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์	รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์		
0	10.00 ± 0.18	2.34 ± 0.01	0.77 ± 0.00	0.13 ± 0.02	1.43	54.3	65.3	68.3	42.0	40.8	90.0 ± 2.9
0.025	12.82 ± 0.05	2.16 ± 0.01	0.51 ± 0.03	0.22 ± 0.01	1.43	57.8	77.3	47.4	42.0	24.0	89.5 ± 4.4
0.05	14.60 ± 0.03	2.22 ± 0.05	0.44 ± 0.01	0.22 ± 0.02	1.56	56.6	80.5	48.0	36.6	13.5	87.9 ± 6.2
0.1	18.17 ± 0.08	1.96 ± 0.03	0.24 ± 0.01	0.26 ± 0.01	1.46	61.8	89.4	37.6	41.0	-7.67	83.0 ± 4.6
0.15	23.10 ± 0.01	2.35 ± 0.06	0.24 ± 0.01	0.28 ± 0.06	1.84	54.0	89.4	49.4	25.6	-36.88	77.85 ± 3.3

หมายเหตุ ความดันเมื่อเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025, 0.05, 0.1 และ 0.15 กรัม/กรัมของถ่านหิน เป็น 6.5-7.5, 7, 8.2-9.2 และ 6.8-7.5 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.5ก ความสัมพันธ์ระหว่างการเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ กับ ร้อยละการขจัด
ก้ามกุ้งรวม และถ้ำ (อุณหภูมิ 150^oซ, เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที, ขนาด
ถ่านหิน 100 – 500 ไมโครเมตร)



รูปที่ 4.5ข ความสัมพันธ์ระหว่างการเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ กับ ร้อยละการขจัดก้ามกุ้งไฟไรต์
ก้ามกุ้งซัลเฟต ก้ามกุ้งอินทรีย์ (อุณหภูมิ 150^oซ, เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที, ขนาด
ถ่านหิน 100 – 500 ไมโครเมตร)

4.3.2 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

สมบัติของถ่านหินแม่เมาะก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน แปรค่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เป็น 30, 60 และ 90 นาที ถ่านหิน 40 กรัมต่อสารละลาย 60 มิลลิลิตร ความเข้มข้นของเมทานอล-น้ำ 2 % โดยปริมาตร เติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน อุณหภูมิ 150 °ซ ขนาดถ่านหิน 100-500 ไมครอน แสดงดังตาราง 4.6

รูปที่ 4.6ก แสดงผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อการลดปริมาณกำมะถันรวม และเถ้า จากรูปและตาราง พบว่า การขจัดเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบร้อยละการขจัดที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30, 60 และ 90 นาที มีค่าที่ไม่ต่างกันมากนักเนื่องจากที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาทีก็สามารถขจัดกำมะถันรวมได้ถึง 52.06% เพราะ โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ช่วยให้พันธะระหว่างคาร์บอนกับกำมะถันในถ่านหินแตกตัวได้ง่ายขึ้น เมทานอลจึงเข้าทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นการขจัดกำมะถันจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จะให้ค่าร้อยละการขจัดกำมะถันรวมสูงสุดเป็น 57.80 ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที

รูปที่ 4.6ข แสดงผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการขจัดของกำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์ พบว่า ความสามารถในการขจัดกำมะถันในช่วง 30 นาทีแรกมีค่าสูงมาก เนื่องจากมีความเข้มข้นของเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์สูง อัตราเร็วในการขจัดจึงเกิดได้ดี ต่อมาในช่วงเวลา 60-90 นาที ความเข้มข้นของเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เหลืออยู่มีค่าน้อยลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง ร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์ และกำมะถันอินทรีย์จึงค่อนข้างคงที่ ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที ร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์ เป็น 47.40 ร้อยละการขจัดกำมะถันซัลเฟต 77.26 ร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์ เป็น 42.03

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

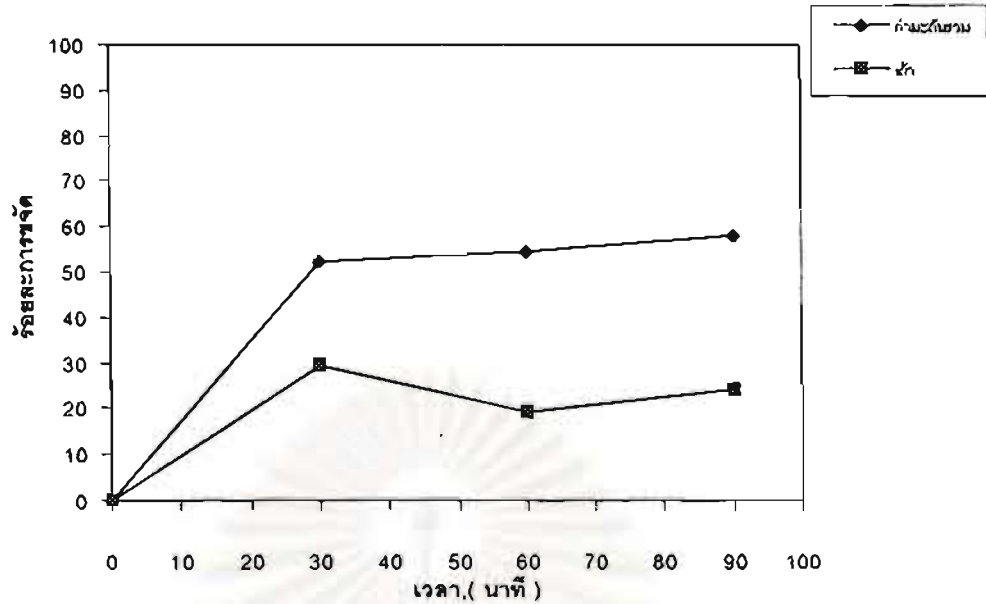
ตารางที่ 4.6 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน

ด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่เวลาของปฏิกิริยาต่างๆ

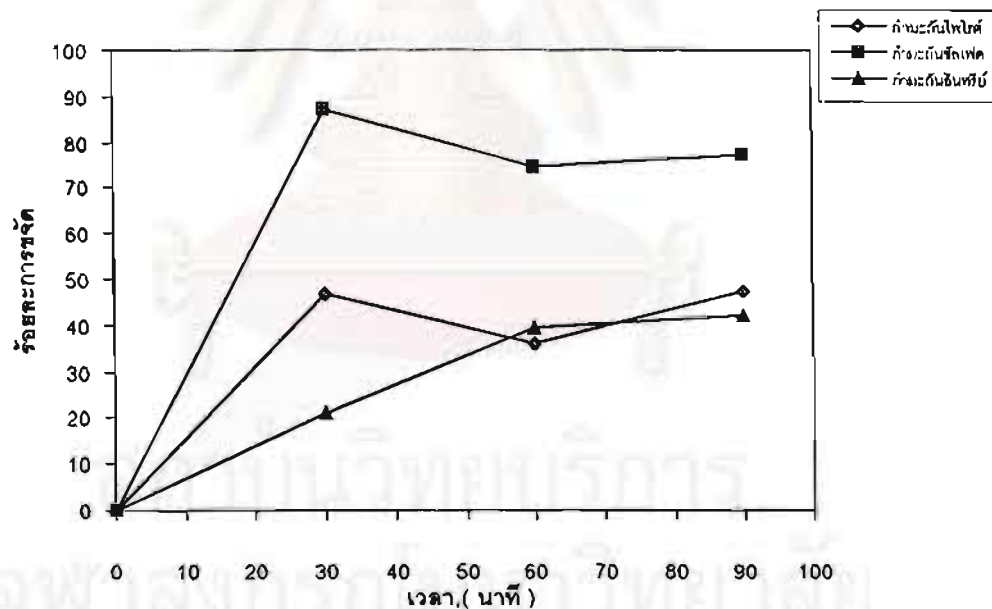
(ถ่านหิน 40 กรัม สารละลายเมทานอล 2 % โดยปริมาตร 60 มิลลิลิตร เต็ม KOH 0.025 กรัม/กรัมถ่านหินอุณหภูมิ 150 °ซ
ขนาดถ่านหิน 100-500 ไมโครเมตร)

เวลาของปฏิกิริยา (นาท)	ร้อยละของเถ้า	ร้อยละกำมะถัน				ร้อยละการขจัดกำมะถัน				ร้อยละการขจัดของเถ้า	ร้อยละผลได้
		รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์	รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์		
30	11.92 ± 0.15	2.45 ± 0.05	0.28 ± 0.00	0.22 ± 0.02	1.95	52.1	87.4	46.8	21.2	29.4	89.5 ± 5.3
60	13.60 ± 0.18	2.33 ± 0.02	0.56 ± 0.05	0.27 ± 0.01	1.50	54.5	74.8	36.2	39.4	19.4	89.2 ± 3.6
90	12.82 ± 0.05	2.16 ± 0.01	0.51 ± 0.03	0.22 ± 0.00	1.43	57.8	77.3	47.4	42.0	24.1	89.5 ± 4.4

หมายเหตุ ความดัน 7-7.5 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.6ก ความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับ ร้อยละการขจัดกัมมะถันรวม และแก้ (อุณหภูมิ 150^oซ, เต็มโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน, ขนาดถ่านหิน 100 - 500 ไมโครเมตร)



รูปที่ 4.6ข ความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับ ร้อยละการขจัดกัมมะถันไฟไรต์ กัมมะถันซีลเฟต และกัมมะถันอินทรีรี่ (อุณหภูมิ 150^oซ, เต็มโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน, ขนาดถ่านหิน 100 - 500 ไมโครเมตร)

4.3.3 ผลของอุณหภูมิ

สมบัติของถ่านหินแม่เมาะก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน แปรค่าอุณหภูมิ 120, 150 และ 180 °ซ ถ่านหิน 40 กรัมต่อสารละลาย 60 มิลลิลิตร ความเข้มข้นของเมทานอล-น้ำ 2 % โดยปริมาตร เติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที ขนาดถ่านหิน 100-500 ไมครอน แสดงดังตาราง 4.7

รูปที่ 4.7ก แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวม และแก้ พบว่าที่อุณหภูมิ 120 °ซ และ 150 °ซ ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมเพิ่มขึ้น แต่ที่อุณหภูมิ 180 °ซ ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมลดลง จากผลการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 150 °ซ ให้ผลร้อยละการขจัดกำมะถันรวมสูงที่สุด ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมเป็น 57.80 และร้อยละการขจัดของแก้ เป็น 24.07

รูปที่ 4.7ข แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการขจัดปริมาณกำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์ พบว่าแนวโน้มของร้อยละการขจัดรูปแบบกำมะถันเหมือนกับรูปที่ 4.7ก นั่นคือที่ อุณหภูมิ 180 °ซ ร้อยละการขจัดของรูปแบบกำมะถันลดลง จากผลการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 150 °ซ สามารถขจัดกำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์เป็น 47.40%, 77.26% และ 42.03% ตามลำดับ

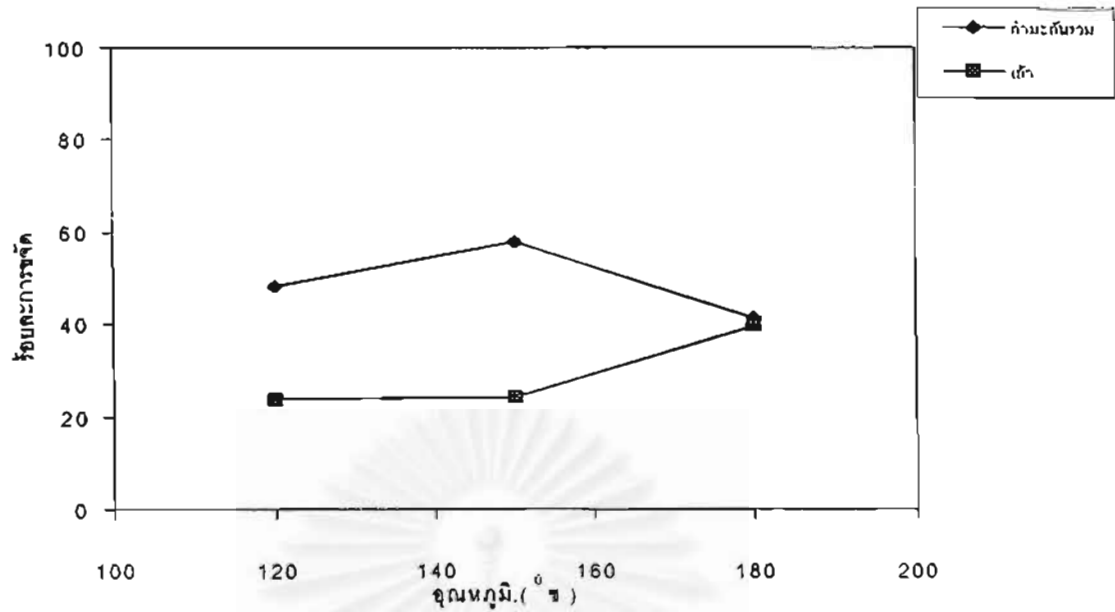
เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในช่วง 120-150 °ซ สารละลายจะมีค่าความหนืดลดลงและมีความสามารถในการแพร่สูงขึ้น สมบัติทั้งสองนี้ทำให้เกิดการถ่ายโอนของสารละลายและตัวถูกละลายผ่านโครงสร้างถ่านหินได้ง่ายขึ้น โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ทำให้พันธะระหว่างคาร์บอนกับกำมะถันแตกออกจากกัน ส่งผลให้เมทานอลแพร่เข้าสู่โครงสร้างถ่านหินได้เพิ่มขึ้น และทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอินทรีย์ในถ่านหิน กำมะถันถูกเปลี่ยนเป็นสารพวกซัลไฟด์และซัลไฟต์

ตารางที่ 4.7 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน ด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิต่างๆ

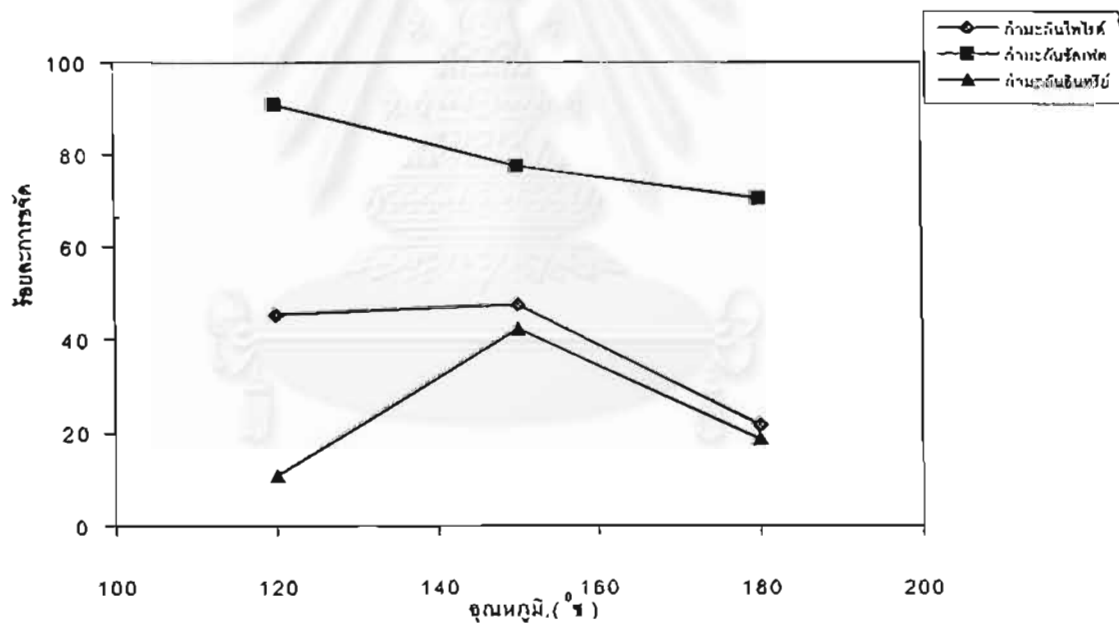
(ถ่านหิน 40 กรัม สารละลายเมทานอล 2 % โดยปริมาตร 60 มิลลิลิตร เติม KOH 0.025 กรัม/กรัมถ่านหิน ขนาดถ่านหิน 100-500 ไมโครเมตร เวลาของปฏิกิริยา 90 นาที)

อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละของเถ้า	ร้อยละกำมะถัน				ร้อยละการขจัดกำมะถัน				ร้อยละการขจัดของเถ้า	ร้อยละผลได้
		รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์	รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์		
120	12.84 ± 0.35	2.64 ± 0.07	0.21 ± 0.01	0.23 ± 0.01	2.20	48.4	90.8	45.2	10.9	23.9	86.7 ± 7.1
150	12.82 ± 0.05	2.16 ± 0.01	0.51 ± 0.03	0.22 ± 0.00	1.43	57.8	77.3	47.4	42.0	24.1	89.5 ± 4.4
180	10.15 ± 0.14	3.00 ± 0.05	0.66 ± 0.09	0.33 ± 0.01	2.01	41.3	70.4	21.9	18.6	39.9	83.0 ± 5.6

หมายเหตุ ความดันที่อุณหภูมิ 120, 150 และ 180 °C เป็น 3.5-4, 6.2-7.8 และ 16.5-17 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.7 ก ความสัมพันธ์ระหว่างมุมหนุมิ กับ ร้อยละการขจัดกำมะถันรวม และเถ้า(เติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน, เวลา 90 นาที, ขนาดถ่านหิน 100 - 500 ไมโครเมตร)



รูปที่ 4.7 ข ความสัมพันธ์ระหว่างมุมหนุมิ กับร้อยละการขจัดกำมะถันไฟโสด กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์ (เติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน, เวลา 90 นาที, ขนาดถ่านหิน 100 - 500 ไมโครเมตร)

4.3.4 ผลของอนุภาคถ่านหินเมื่อใช้สารละลายเมทานอล-น้ำ

สมบัติถ่านหินแม่เมาะก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน ที่แปรค่าของขนาดถ่านหิน <100 ไมครอน, 100-500 ไมครอน และ 500 ไมครอน- 1 มิลลิเมตร ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ 2% อุณหภูมิ 150^oซ ปริมาณถ่านหิน 40 กรัม ต่อสารละลาย 60 มิลลิลิตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.8

รูปที่ 4.8 แสดงผลของขนาดถ่านหินที่มีต่อการลดปริมาณกำมะถัน ผลพบว่า เมื่อขนาดถ่านหินลดลง ส่งผลร้อยละการขจัดกำมะถันรวมลดลงด้วย ขนาดถ่านหิน 100 – 500 ไมครอน และ 500 ไมครอน – 1 มิลลิเมตร ให้ผลการขจัดกำมะถันรวมใกล้เคียงกัน คือ ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมเป็น 54.26 และ 56.86 ตามลำดับ ในขณะที่ขนาดอนุภาคถ่านหิน 100 – 500 ไมครอน จะให้ร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์และกำมะถัน อินทรีย์ มากกว่าขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน – 1 มิลลิเมตร โดยร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์เป็น 68.3 และ 44.46 ตามลำดับ และร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์เป็น 42.01 และ 24.89 ตามลำดับ

จากผลการทดลอง ความสามารถในการขจัดกำมะถันในถ่านหินลดลงมาก เมื่อขนาดถ่านหิน <100 ไมครอน เป็นผลมาจากเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองไม่เหมาะสมกับขนาดถ่านหินที่เล็กมากๆ เพราะภายในเครื่องปฏิกรณ์จะทำการกวาดโดยใช้ magnetic bar ซึ่งกำลังไม่แรงพอทำให้ถ่านหินขนาด < 100 ไมครอน ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน เนื้อถ่านหินจะฟุ้งกระจาย เมื่อขนาดถ่านหินใหญ่ขึ้นจะสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายได้ดีกว่า นอกจากนี้เมื่ออนุภาคถ่านหินมีขนาดใหญขึ้น ซึ่งเป็นส่วน maceral คือ ส่วนเนื้อถ่านหิน มีกำมะถันอินทรีย์ จึงส่งผลให้สามารถขจัดกำมะถันได้มากกว่า

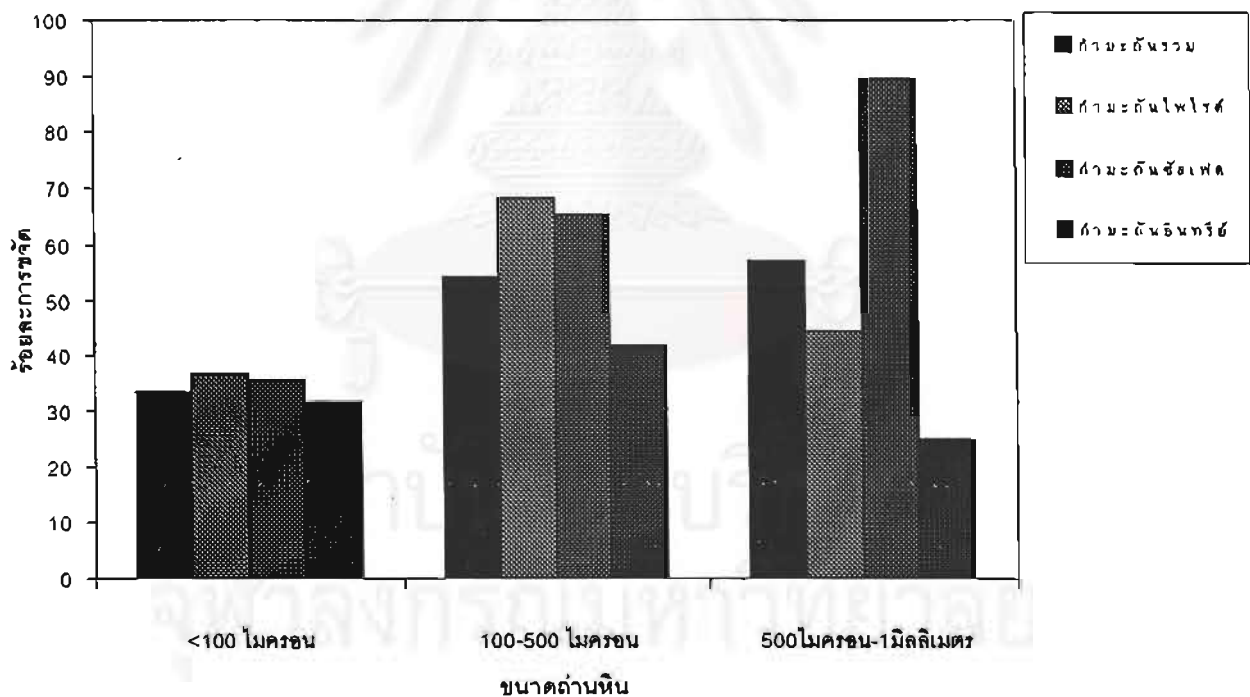
4.3.5 ผลของอนุภาคถ่านหินเมื่อใช้สารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์

สมบัติของถ่านหินแม่เมาะก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน แปรค่าขนาดอนุภาคถ่านหินเป็น <100 ไมครอน, 100 - 500 ไมครอน และ 500 ไมครอน – 1 มิลลิเมตร ถ่านหิน 40 กรัมต่อสารละลาย 60 มิลลิลิตร ความเข้มข้นของเมทานอล-น้ำ 2 % โดยปริมาตร เติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน อุณหภูมิ 150^oซ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที แสดงดังตาราง 4.9

จากรูปที่ 4.9ก และ 4.9ข แสดงผลของขนาดถ่านหินที่มีต่อการลดกำมะถันรวม กำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต กำมะถันอินทรีย์และเถ้า พบว่า เมื่อขนาดของถ่านหินมีอนุภาคใหญ่ขึ้น ร้อยละการขจัดกำมะถันจะเพิ่มขึ้น ซึ่งมีเหตุผลเดียวกันคือ กำมะถันจะอยู่ในเนื้อถ่านหิน เมื่อ

อนุภาคด้านหินใหญ่ขึ้น ปริมาณกำมะถันในถ่านหินมากขึ้น จึงสามารถขจัดกำมะถันได้มากกว่า เมื่อพิจารณาร้อยละการขจัดกำมะถันรวม พบว่า เมื่อใช้ถ่านหินขนาด <100 ไมครอน, 100 - 500 ไมครอน และ 500 ไมครอน - 1 มิลลิเมตร เป็น 39.63, 57.808 และ 58.17 ตามลำดับ ร้อยละการขจัดกำมะถันไพไรต์ เป็น 33.23, 47.403 และ 51.29 ตามลำดับ ร้อยละการขจัดกำมะถันซัลเฟต เป็น 41.816, 77.263 และ 67.89 ตามลำดับ ร้อยละการขจัดกำมะถันอินทรีย์เป็น 38.67, 42.03 และ 39.52 ตามลำดับ

จากผลการทดลองจะเห็นว่า ขนาดอนุภาคถ่านหิน 100 - 500 ไมครอน และ 500 ไมครอน - 1 มิลลิเมตร ให้ผลการขจัดกำมะถันใกล้เคียงกัน แต่ขนาด <100 ไมครอน ให้ผลที่แตกต่างอย่างมาก เพราะขนาดอนุภาคถ่านหินไม่เหมาะสมกับเครื่องมือที่ใช้ นอกจากจะลดกำมะถันได้น้อยแล้วยังทำให้ปริมาณเถ้าเพิ่มขึ้น 25.276 % ด้วย ดังนั้นในการทดลองนี้ ขนาดถ่านหินที่มีการขจัดกำมะถันที่ดีที่สุดคือ ขนาด 500 ไมครอน - 1 มิลลิเมตร



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดถ่านหินก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับเมทานอล-น้ำ กับ ปริมาณกำมะถันรวม กำมะถันไพไรต์ กำมะถันซัลเฟต กำมะถันอินทรีย์และเถ้า(ความเข้มข้นของเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร, เวลา 90 นาที, อุณหภูมิ 150°ซ)

ตารางที่ 4.8 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถันด้วยเมทานอล-น้ำ ที่ขนาดของถ่านหินต่างๆ

(ถ่านหิน 40 กรัม สารละลายสารละลายมีความเข้มข้น 2% โดยปริมาตร 60 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 150⁰ ระยะเวลาของปฏิกิริยา 90 นาที)

ขนาดถ่านหิน	ร้อยละของเถ้า	ร้อยละกำมะถัน				ร้อยละการขจัดกำมะถัน				ร้อยละการขจัดของเถ้า	ร้อยละผลได้
		รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์	รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์		
เริ่มต้น	25.03 ± 0.3	5.52 ± 0.03	2.55 ± 0.01	0.51 ± 0.00	2.45	-	-	-	-	-	-
< 100 μm	20.52 ± 0.07	3.67 ± 0.02	1.64 ± 0.01	0.36 ± 0.01	1.67	33.5	35.8	36.9	31.9	18.0	94.5 ± 3.6
เริ่มต้น	16.87 ± 0.5	5.12 ± 0.01	2.23 ± 0.02	0.42 ± 0.01	2.47	-	-	-	-	-	-
100 - 500 μm	10.00 ± 0.18	2.34 ± 0.01	0.77 ± 0.00	0.13 ± 0.02	1.43	54.3	65.3	68.3	42.0	40.8	90.0 ± 2.9
เริ่มต้น	14.69 ± 0.2	4.22 ± 0.05	1.68 ± 0.02	0.31 ± 0.00	2.23	-	-	-	-	-	-
500 μm - 1 mm	9.87 ± 0.14	2.21 ± 0.07	0.18 ± 0.00	0.17 ± 0.40	1.86	56.9	89.4	44.5	24.9	32.8	90.5 ± 5.9

หมายเหตุ ความดัน 7-7.5 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร

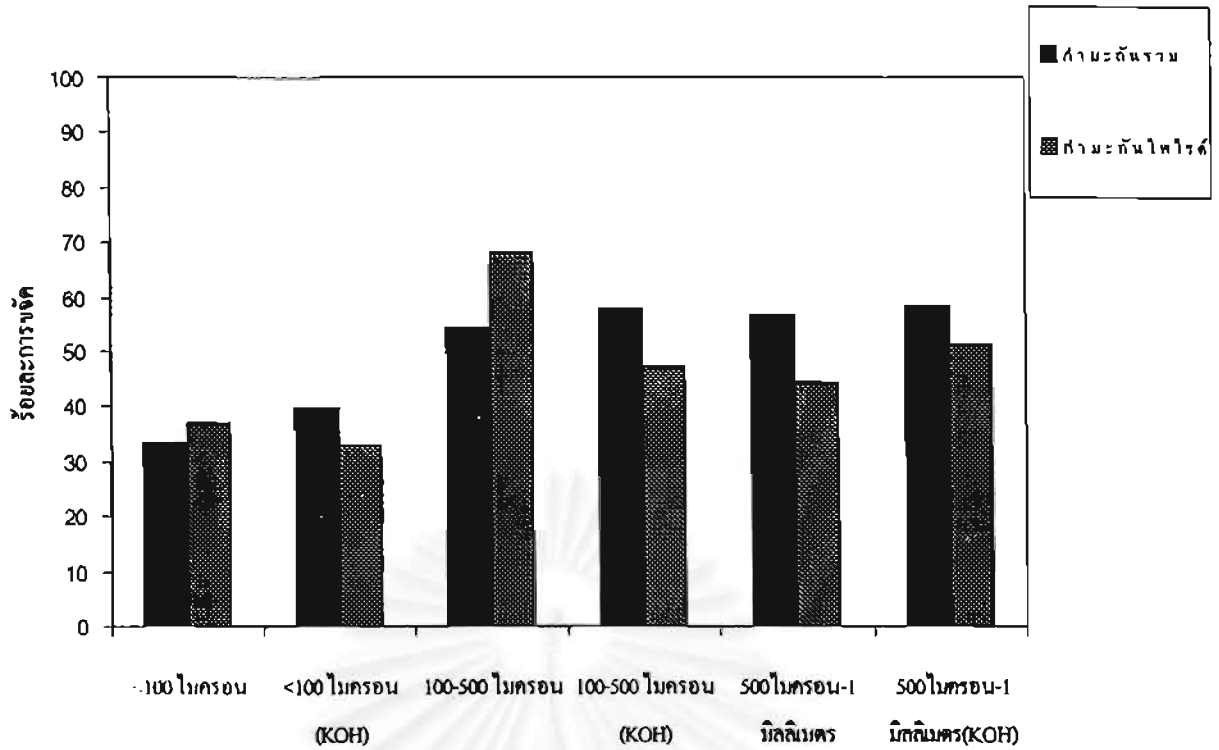
ตารางที่ 4.9 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้น) ก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน

ด้วยเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ขนาดถ่านหินต่างๆ

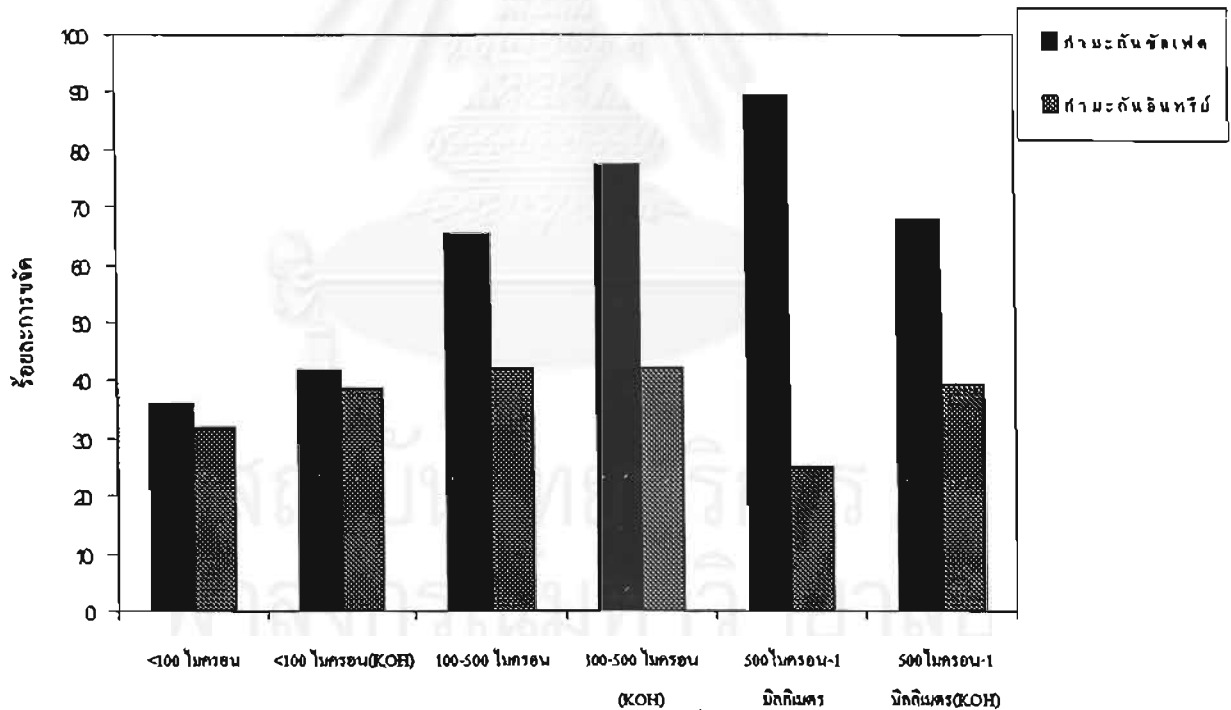
(ถ่านหิน 40 กรัม สารละลายเมทานอล 2 % โดยปริมาตร 60 มิลลิลิตร เติม KOH 0.025 กรัม/กรัมถ่านหิน อุณหภูมิ 150 °ซ
เวลาของปฏิกิริยา 90 นาที)

ขนาดถ่านหิน	ร้อยละของเถ้า	ร้อยละกำมะถัน				ร้อยละการขจัดกำมะถัน				ร้อยละการขจัดของเถ้า	ร้อยละผลได้
		รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์	รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์		
< 100 μm	21.14 \pm 0.04	3.33 \pm 0.06	1.49 \pm 0.05	0.34 \pm 0.00	1.50	39.6	41.8	33.2	38.7	-25.28	94.5 \pm 5.3
100 - 500 μm	12.82 \pm 0.05	2.16 \pm 0.01	0.51 \pm 0.03	0.22 \pm 0.00	1.43	57.8	77.3	47.4	42.0	24.1	89.5 \pm 4.4
500 μm - 1 mm	13.34 \pm 0.03	2.14 \pm 0.07	0.54 \pm 0.06	0.25 \pm 0.02	1.35	58.2	67.9	51.3	39.5	20.9	90.5 \pm 3.9

หมายเหตุ ความดัน 6.5-8.5 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.9ก การเปรียบเทียบถ่านหินที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายเมทานอล-น้ำและถ่านหินที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ กับ ร้อยละการกำจัดกำมะถันรวม กำมะถันไพไรต์ (เดิมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน, เวลา 90 นาที, ขนาดถ่านหิน 100 – 500 ไมโครเมตร)



รูปที่ 4.9ข การเปรียบเทียบถ่านหินที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายเมทานอล-น้ำและถ่านหินที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ กับ ร้อยละการกำจัดกำมะถันซัลเฟต กำมะถันอินทรีย์ (เดิมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน, เวลา 90 นาที, ขนาดถ่านหิน 100 – 500 ไมโครเมตร)

ตารางที่ 4.10 การเปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยในอดีต

ผู้วิจัย / ปี	สารละลาย	ภาวะที่ดีที่สุด	ร้อยละการขจัด
งานวิจัยนี้	เมทานอล - น้ำ	อุณหภูมิ 150°ซ ความเข้มข้น 2% โดยปริมาตร ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน - 1 มิลลิเมตร เวลา 60 นาที	กำมะถันรวม 62 กำมะถันซัลเฟต 90.28 กำมะถันไพไรต์ 52.64 กำมะถันอินทรีย์ 47.33
	เมทานอล - KOH	อุณหภูมิ 150°ซ เติม KOH 0.025 g/g coal ความเข้มข้น 2% โดยปริมาตร 500 ไมครอน - 1 มิลลิเมตร เวลา 90 นาที	กำมะถันรวม 58.17 กำมะถันซัลเฟต 67.89 กำมะถันไพไรต์ 51.29 กำมะถันอินทรีย์ 39.52
S. Meffe และ คณะ, 1996	เมทานอล - น้ำ	ภาวะเหนือวิกฤติ อุณหภูมิ 450°ซ อัตราส่วนน้ำหนักถ่านหินต่อ สารละลาย 1:1 ความเข้มข้น 0.01 g/ml เวลา 15 นาที	กำมะถันรวม 40-50 กำมะถันไพไรต์ 45 กำมะถันอินทรีย์ 52
Wen Li, 1996	เมทานอล - KOH	ภาวะเหนือวิกฤติ อุณหภูมิ 400°ซ เติม KOH 0.25 g/g coal เวลา 60 นาที	กำมะถันรวม 53.47 กำมะถันอินทรีย์ 70.71 กำมะถันอินทรีย์ 41.78

4.4 การศึกษาจลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินแม่เมาะ

สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ ก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน เมื่อสารละลายเป็นเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 120°C , 150°C และ 180°C โดยสารละลายเมทานอลมีความเข้มข้น 2% โดยปริมาตร เติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน ถ่านหิน 40 กรัม สารละลาย 60 มิลลิลิตร ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน – 1 มิลลิเมตร เวลา 15, 30, 45, 60, 75 และ 90 นาที แสดงดังตารางที่ 4.11

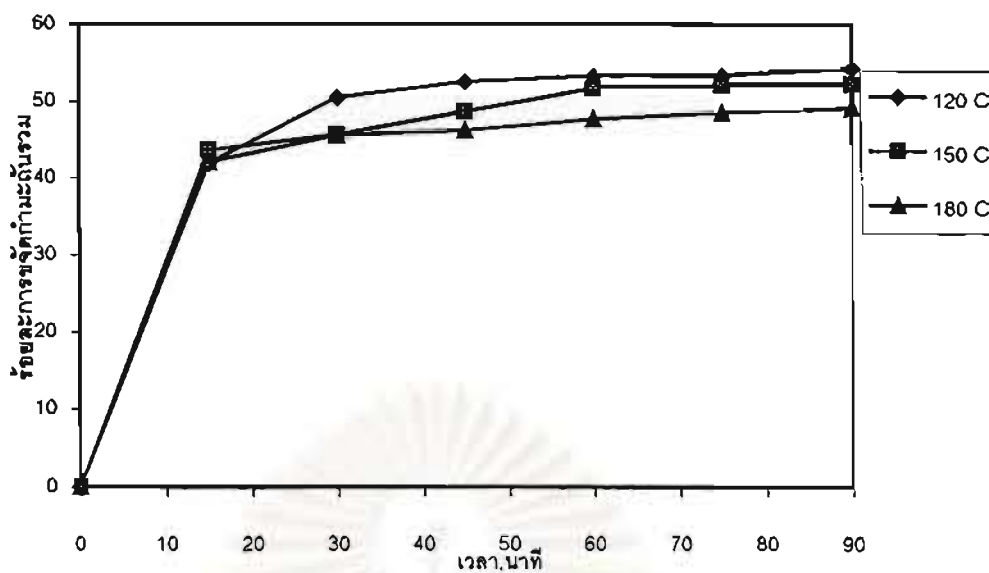
ผลของอุณหภูมิและเวลาเมื่อสารละลายเป็นเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อการลดปริมาณกำมะถันรวม กำมะถันไฟไรต์ กำมะถันอินทรีย์ แสดงดังรูปที่ 4.10 จากตารางและรูป สามารถนำข้อมูลของกำมะถันไฟไรต์ที่เวลาต่างๆมาศึกษาปฏิกิริยาเคมีระหว่างกำมะถันไฟไรต์กับสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยการศึกษาจลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันจะเป็นการศึกษาโดยใช้แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง และ Shrinking core model



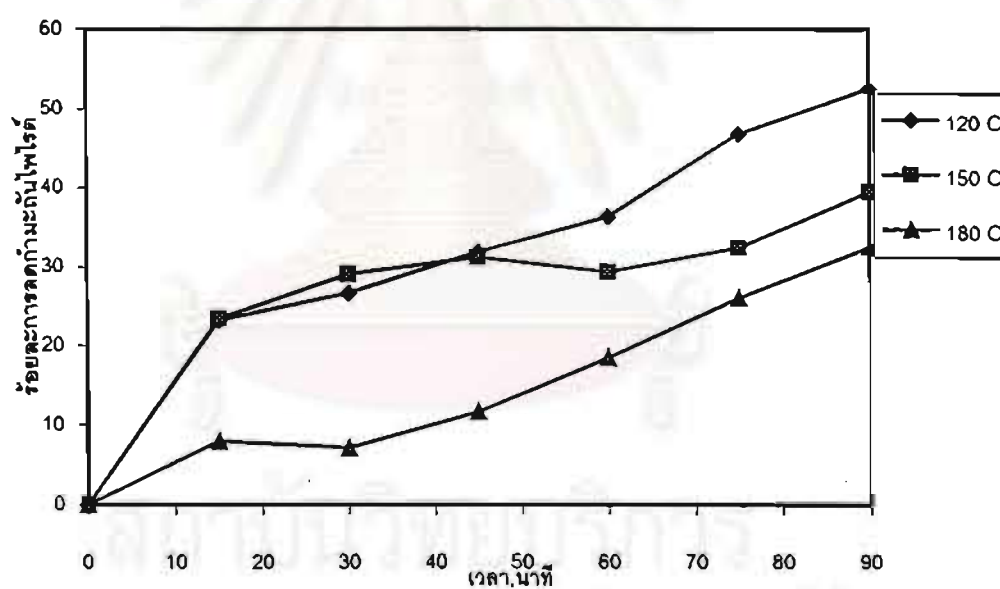
ตารางที่ 4.11 สมบัติของถ่านหินแม่เมาะ(แบบไม่รวมความชื้นและเถ้า)ก่อนและหลังผ่านกระบวนการขจัดกำมะถัน
ใช้สารละลายเมทานอล-น้ำที่อุณหภูมิ 120^oซ, 150^oซ, 180^oซ(ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน-1 มิลลิเมตร
ถ่านหิน 40 กรัม ต่อสารละลาย 40 มิลลิลิตร)

อุณหภูมิ (^o ซ)	เวลา (นาท)	ร้อยละกำมะถัน				ร้อยละการลดกำมะถัน			
		รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์	รวม	ซัลเฟต	ไพไรต์	อินทรีย์
	เริ่มต้น	4.223	1.679	0.3096	2.234	-	-	-	-
120	15	2.45	0.468	0.2378	1.74	41.96	72.10	23.18	21.92
	30	2.09	0.407	0.2271	1.46	50.43	75.75	26.65	34.83
	45	2	0.360	0.2110	1.43	52.53	78.59	31.86	36.03
	60	1.97	0.360	0.1971	1.41	53.28	78.57	36.33	36.75
	75	1.97	0.318	0.1647	1.49	53.39	81.09	46.81	33.42
	90	1.93	0.283	0.1467	1.50	54.25	83.17	52.61	32.84
150	15	2.38	0.573	0.2723	1.53	43.71	65.90	17.39	31.30
	30	2.3	0.540	0.2537	1.51	45.59	67.82	23.04	32.57
	45	2.17	0.603	0.2268	1.34	48.61	64.11	31.20	40.01
	60	2.04	0.458	0.2188	1.36	51.71	72.75	33.62	38.98
	75	2.02	0.459	0.2093	1.35	52.09	72.64	36.50	39.49
	90	2.01	0.415	0.1873	1.41	52.18	75.30	43.18	36.99
180	15	2.44	0.759	0.2850	1.40	42.12	54.82	7.93	37.51
	30	2.3	0.625	0.2876	1.39	45.53	62.78	7.09	37.90
	45	2.28	0.576	0.2738	1.43	46.12	65.72	11.56	35.98
	60	2.21	0.586	0.2525	1.37	47.66	65.12	18.46	38.61
	75	2.18	0.537	0.2289	1.41	48.45	68.04	26.07	36.70
	90	2.15	0.511	0.2091	1.43	49.10	69.59	32.47	35.99

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ก. ร้อยละการลดกำมะถันรวม

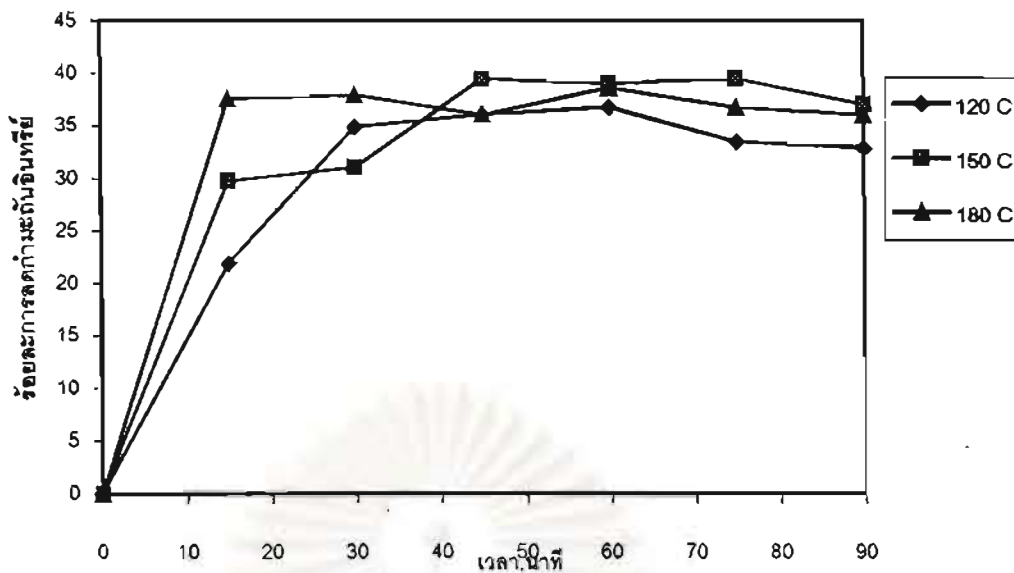


ข. ร้อยละการลดกำมะถันไฟไรต์

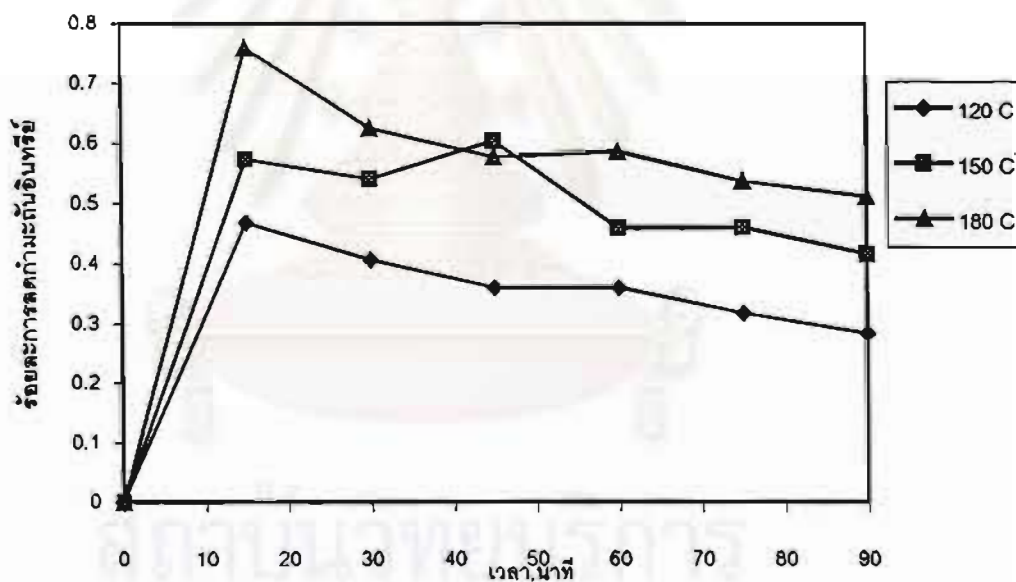
รูปที่ 4.10ก ความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับร้อยละการลดกำมะถัน ที่อุณหภูมิต่างๆกัน (ความเข้มข้นเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร, เดิม KOH 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน, ถ่านหิน 500 ไมโครเมตร-1 มิลลิเมตร)

ก. ร้อยละการลดกำมะถันรวม

ข. ร้อยละการลดกำมะถันไฟไรต์



ค. ร้อยละการลดค่ามอดินอินทรีย์



ง. ร้อยละการลดค่ามอดินซิลเฟต

รูปที่ 4.10ข ความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับร้อยละการลดค่ามอดิน ที่อุณหภูมิต่างๆกัน (ความเข้มข้นเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร, เติมน้ำ KOH 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน, ถ่านหิน 500ไมโครเมตร-1มิลลิเมตร)

ค. ร้อยละการลดค่ามอดินอินทรีย์ ง. ร้อยละการลดค่ามอดินซิลเฟต

4.4.1 แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง

งานวิจัยนี้ใช้แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องในการศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาเพื่อหาอันดับปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา และพลังงานกระตุ้น

ตารางที่ 4.12 แสดงปริมาณร้อยละกำมะถันไฟไรต์ ความเข้มข้นไฟไรต์ เทอมของสัดส่วนการเปลี่ยน(X) และเทอมของสัดส่วนการเปลี่ยน $X_A/(1-X_A)$ เมื่อสารละลายเป็นเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 120° ซ, 150° ซ และ 180° ซ น้ำหนักถ่านหิน 40 กรัม ต่อสารละลายเมทานอล 2% โดยปริมาตร 60 มิลลิลิตร ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน - 1 มิลลิลิตร เวลา 15, 30, 45, 60, 75 และ 90 นาที

4.4.1.1 การหาอันดับปฏิกิริยาเคมี

สามารถหาอันดับปฏิกิริยาเคมีโดยใช้ข้อมูลระหว่างเวลากับร้อยละกำมะถันไฟไรต์ จากตารางที่ 4.12

ขั้นตอนการหาอันดับของปฏิกิริยา (reaction order) หาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วของปฏิกิริยา (r_p) กับความเข้มข้นไฟไรต์ (C_p) ตามสมการที่ 4.1

$$-r_p = (-dC_p/dt) = k_n C_p^n \quad (4.1)$$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$(-dC_p/dt) = k_1 C_p \quad (4.2)$$

$$-\int_0^{X_A} [1/(1-X_A)] dX_A = \int_0^t k_1 dt \quad (4.3)$$

$$-\ln(1-X_A) = kt \quad (4.4)$$

ถ้าเขียนกราฟของ $\ln(1-X_A)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $-k_1$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง

$$(-dC_p/dt) = k_2 C_p^2 = k_2 C_{p0}^2 (1-X_A) \quad (4.5)$$

จัดรูปใหม่แล้วอินทิเกรตจะได้

$$(1/C_p) - (1/C_{p0}) = k_2 t \quad (4.6)$$

และ

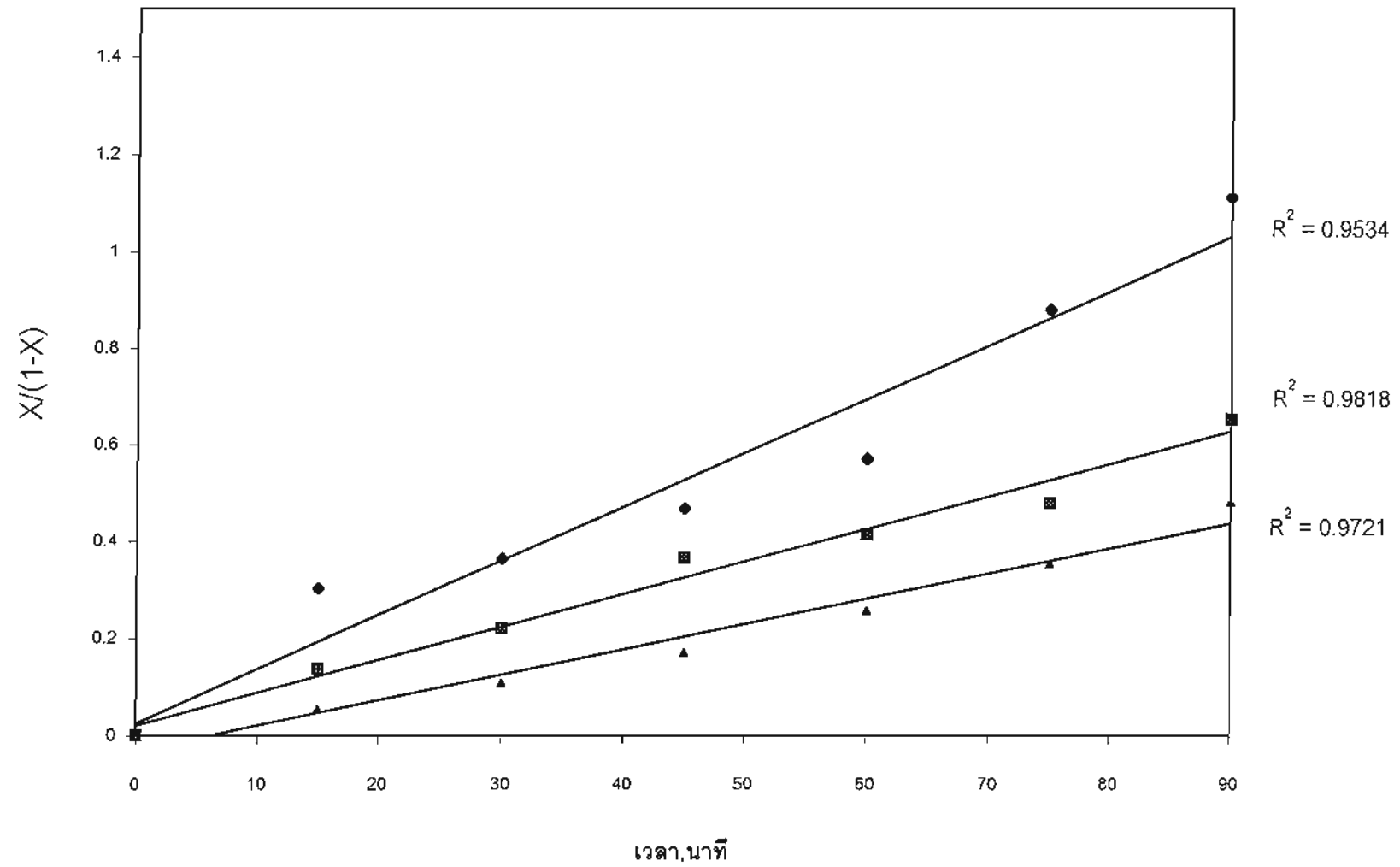
$$(1/C_{p0}) X_A / (1 - X_A) = k_2 t \quad (4.7)$$

ถ้าเขียนกราฟของ $X_A / (1 - X_A)$ กับ t จะได้เป็นกราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $C_{p0} k_2$

การทดสอบว่าจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรือสองนั้น ทำได้โดยเขียนกราฟระหว่าง $\ln(1 - X_A)$ กับเวลา สำหรับอันดับหนึ่ง และ $X_A / (1 - X_A)$ กับเวลา สำหรับอันดับสอง แล้วตรวจสอบดูว่าอันดับใดจะให้ค่าถูกต้องกว่ากัน โดยดูได้จากการเป็นเส้นตรงของกราฟและพิจารณาค่ากำลังสองของสัมประสิทธิ์สหพันธ์ (R-square, R^2) จากการทดลองเมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟพบว่า ปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันไฟไรต์ เมื่อใช้สารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เนื่องจากเขียนกราฟระหว่าง $X_A / (1 - X_A)$ กับเวลา ให้ค่า R^2 เข้าใกล้ 1 มากที่สุด กราฟแสดงดังรูปที่ 4.11

ตารางที่ 4.12 ค่าร้อยละกำมะถันไฟโรด์(แบบไม่รวมความชื้นและเถ้า) และสัดส่วนการเปลี่ยน(X) ของถ่านหินแม่เมาะเมื่อใช้สารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์(ถ่านหิน 40 กรัม สารละลายเมทานอล-น้ำ 2%โดยปริมาตร เดิมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน-1 มิลลิเมตร อุณหภูมิ 1500ซ) ตามระยะเวลา 15 30 45 60 75 และ 90 นาที

อุณหภูมิ (ซ)	เวลา (นาที)	ร้อยละ กำมะถันไฟโรด์	X_A	$X_A/(1-X_A)$
เริ่มต้น	0	0.3096	-	
1200ซ	15	0.2378	0.232	0.302
	30	0.2271	0.266	0.363
	45	0.211	0.318	0.467
	60	0.1971	0.363	0.571
	75	0.1647	0.468	0.880
	90	0.1467	0.526	1.110
1500ซ	15	0.2723	0.120	0.137
	30	0.2537	0.181	0.220
	45	0.2268	0.267	0.365
	60	0.2188	0.293	0.415
	75	0.2093	0.324	0.479
	90	0.1873	0.395	0.653
1800ซ	15	0.285	0.079	0.086
	30	0.2876	0.071	0.076
	45	0.2738	0.116	0.131
	60	0.2525	0.184	0.226
	75	0.2289	0.261	0.353
	90	0.2091	0.325	0.481



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง $X_A/(1-X_A)$ กับเวลา ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.4.1.2 การหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี (rate constant) และค่าพลังงานกระตุ้น(activation energy)

จากหัวข้อ 4.4.1.1 แสดงว่าปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันไฟไรต์ กับสารละลายเมทานอลน้ำ เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง จากสมการที่ 4.7

$$(1/C_p) = (1/C_{p0}) + k_2 t \quad (4.7)$$

สามารถเปลี่ยนในรูปสัดส่วนการเปลี่ยนได้เป็น

$$X = 1 - (C_p/C_{p0})$$

ดังนั้น

$$k_2 C_{p0} t = (1/(1-X)) - 1 \quad (4.8)$$

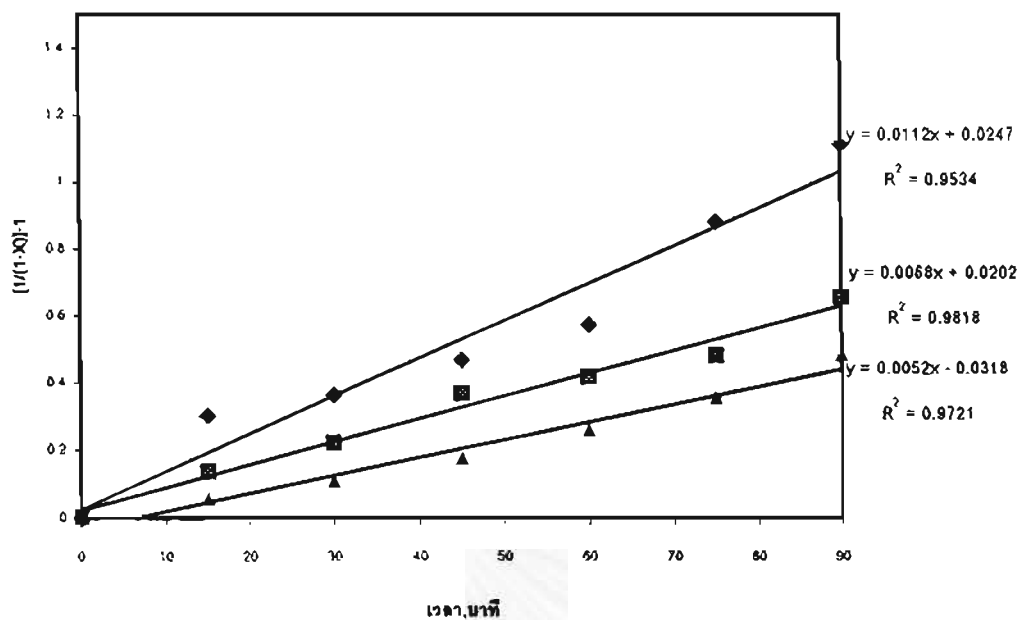
เขียนกราฟระหว่าง $(1/(1-X)) - 1$ กับเวลา จะได้กราฟเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $k_2 C_{p0}$ ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาค่า k_2 สำหรับอุณหภูมิต่างๆได้ ผลการเขียนกราฟจากข้อมูลการทดลองระหว่าง $(1/(1-X)) - 1$ กับเวลา แสดงไว้ดังรูปที่ 4.12 และผลจากการหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา k_2 ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4.13

เมื่อนำค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ในการทดลองมาเขียนกราฟระหว่าง $\ln(k_2)$ กับ $1/T$ ตามสมการ Arrhenius คือ

$$k_2 = k_{20} e^{(E/RT)} \quad (4.9)$$

เขียนกราฟเส้นตรงที่มีความชัน เท่ากับ $-E/R$ และจุดตัดแกน เท่ากับ $\ln k_{20}$ ซึ่งนำมาคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นและค่า k_{20} ได้

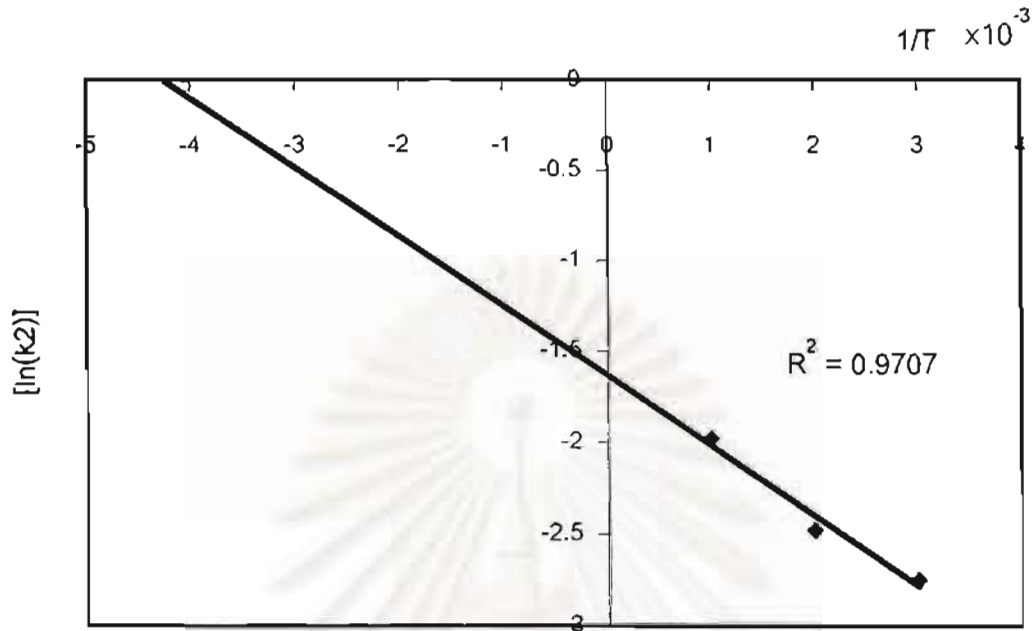
รูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_2$ กับ $1/T$ และตารางที่ 4.14 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาและความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาตามสมการ Arrhenius



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/(1-X) - 1$ กับเวลาที่อุณหภูมิต่างกัน (ความเข้มข้นเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร, เติม KOH 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน, ถ่านหิน 500 ไมโครเมตร-1 มิลลิเมตร)

ตารางที่ 4.13 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (k_2) และค่าคงที่ $\ln(k_2)$ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์

อุณหภูมิ (T) (เคลวิน)	1/T (K ⁻¹)	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (k_2) (เมตร ³ /กิโลโมล.วินาที)	$\ln(k_2)$
393	2.54×10^{-3}	0.138	-1.979
423	2.36×10^{-3}	0.084	-2.478
453	2.21×10^{-3}	0.064	-2.746



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k_2)$ กับ $1/T$ ของกัมมันต์(ความเข้มข้นเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร, เติม KOH 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน, ถ่านหิน 500ไมโครเมตร-1มิลลิเมตร)

ตารางที่ 4.14 แสดงจลนพลศาสตร์การขจัดกัมมันต์ไพโรติโนถ่านหินแม่เกาะ โมเดลปฏิกิริยาต่อเนื่อง

ชนิดของสารละลาย	k_{20}	$-E/R$	จลนพลศาสตร์การขจัดกัมมันต์ในถ่านหิน(แบบจำลองปฏิกิริยาต่อเนื่อง)		
			อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา	พลังงานกระตุ้น จูล/กิโลโมล
เมทานอล-โปแตสเซียม	5.120	-3836	ไพโรติ อันดับสอง	$k_2 = 5.12 \exp(-31.94 \times 10^6 / RT)$	31.94×10^6

ตารางที่ 4.15 จลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันไพโรทีนในถ่านหินโดยใช้แบบจำลองปฏิกิริยาต่อเนื่อง เปรียบเทียบกับผลงานวิจัยที่ผ่านมา

ผู้ทำการวิจัย/ปี	ชนิดของสารละลาย	จลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันไพโรทีนในถ่านหิน(แบบจำลองปฏิกิริยาต่อเนื่อง)		
		อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา	พลังงานกระตุ้น จูล/กิโลโมล
งานวิจัยนี้	เมทานอล-โปแตสเซียม	อันดับสอง	$k_2 = 5.12 \exp(-31.94 \times 10^6 / RT)$	31.94×10^6
มณพิไล, 1992	สารละลายเฟอริกคลอไรด์	อันดับสอง	$k_2 = 5.1 \times 10^{-2} \exp(-14.30 \times 10^6 / RT)$	14.30×10^6
	สารละลายเฟอริกซัลเฟต	อันดับสอง	$k_2 = 6.2 \times 10^{-2} \exp(-14.50 \times 10^6 / RT)$	14.50×10^6
P. Prasassarakich, T. Tauveesri, 1994	โซเดียมเบนซอกไซด์	อันดับสอง	$k_2 = 8.950 \exp(-31.5 \times 10^6 / RT)$	31.5×10^6
	โซเดียมบิวรอกไซด์	อันดับสอง	$k_2 = 1.78 \times 10^3 \exp(-43.9 \times 10^6 / RT)$	43.9×10^6

4.4.2 Shrinking Core Model แบบขนาดอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลง

เป็นการศึกษาหาขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยา โดยสมมติว่าอนุภาคของถ่านหินมีขนาดคงที่ ในระหว่างเกิดปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการแพร่ของโพแทสเซียมไอออนผ่านชั้นฟิล์ม (Diffusion through film layer) ขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าสู่แกนกลางที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา (Diffusion through product layer) และขั้นตอนการทำปฏิกิริยาของโพแทสเซียมไอออนกับอนุภาคกำมะถันไฟไรต์ที่แกนกลาง (Reaction control)

เมื่อพิจารณาขั้นตอนทั้งสามตามสมการ 2.56, 2.57 และ 2.59 ตารางที่ 4.16 แสดงเทอมของสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของไฟไรต์ของแต่ละขั้นตอน แล้วนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของไฟไรต์ของแต่ละขั้นตอนกับเวลา ดังแสดงในรูป 4.14 พบว่า ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาของโพแทสเซียมไอออนกับอนุภาคกำมะถันไฟไรต์ที่แกนกลาง ให้ผลสอดคล้องตามสมการได้ดีกว่าขั้นตอนการแพร่ของโพแทสเซียมไอออนผ่านชั้นฟิล์ม และ ขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าสู่แกนกลางที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา โดยพิจารณาจากค่า r^2 ที่เข้าใกล้ 1 มากที่สุด ดังนั้นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันไฟไรต์ คือ ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาของโพแทสเซียมไอออนกับอนุภาคกำมะถันไฟไรต์ที่แกนกลาง ซึ่งแสดงว่าเป็นขั้นตอนที่ช้าที่สุดอัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับขั้นตอนนี้

จากกราฟเส้นตรง ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของไฟไรต์ของขั้นตอนการแพร่ผ่านขั้นตอนการทำปฏิกิริยาของโพแทสเซียมไอออนกับอนุภาคกำมะถันไฟไรต์ที่แกนกลาง คือ $1-(1-X)^{1/3}$ กับเวลา ดังรูปที่ 4.14ค ความชันของเส้นตรง คือ

$$1/\tau = 1-(1-X)^{1/3} \quad (2.59)$$

$$\tau = (\rho_B R)/bk_s C_{Ag} \quad (2.60)$$

- โดยที่ ρ_B = 26.9 กิโลโมล/ม³
 r = 3.75×10^{-4} เมตร
 b = ค่าสัมประสิทธิ์ stoichiometric = 8/30
 C_{Ag} = ความเข้มข้นของสาร A ในวัฏภาคของเหลว
 = 1.67×10^{-6} กรัมโมลโพแทสเซียม/ม³
 $1/\tau$ = ความชันของกราฟระหว่าง $1-(1-X)^{1/3}$ กับเวลา
 k_s = ค่าคงที่อัตราเร็ว สำหรับปฏิกิริยาที่พื้นผิว

เมื่อนำค่าคงที่อัตราเร็วสำหรับปฏิกิริยาที่พื้นผิว ที่อุณหภูมิต่างๆในการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 4.17 มาเขียนกราฟระหว่าง $\ln(k_s)$ กับ $1/T$ ตามสมการ Arrhenius

$$k_s = k_{s0} e^{(-E/RT)} \quad (4.10)$$

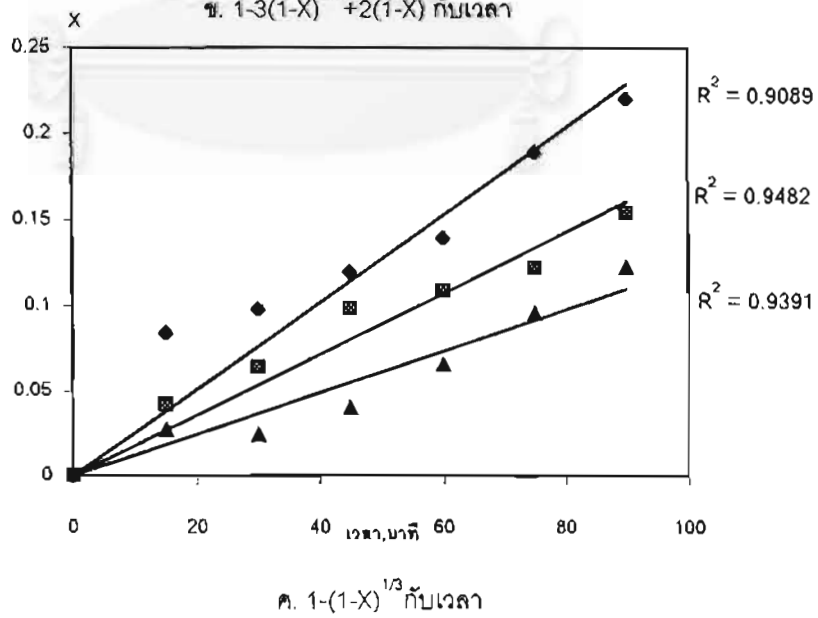
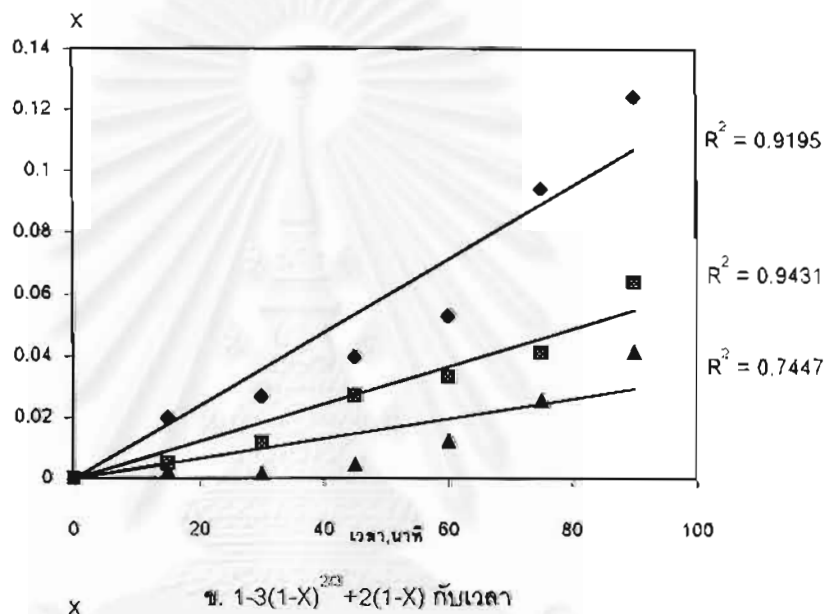
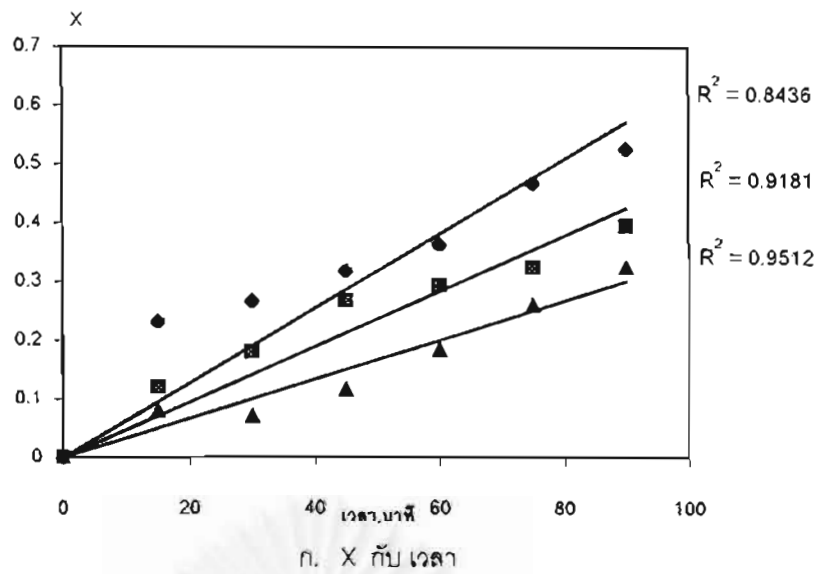
จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน เท่ากับ $-E/R$ และจุดตัดแกนเท่ากับ $\ln(k_{s0})$ ซึ่งจะนำมาคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นและค่า k_{s0} ได้

รูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่าง $\ln(k_s)$ กับ $1/T$ และตารางที่ 4.18 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา และความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราเร็วสำหรับปฏิกิริยาที่พื้นผิว ตามสมการ Arrhenius



ตารางที่ 4.16 ค่าร้อยละกำมะถันไฟไรต์(แบบไม่รวมความชื้นและเถ้า) ความเข้มข้นของไฟไรต์(C_p)และสัดส่วนการเปลี่ยน(X)ของถ่านหินแม่เมาะเมื่อใช้สารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์(ถ่านหิน 40 กรัม สารละลายเมทานอล-น้ำ 2%โดยปริมาตร เดิมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน-1 มิลลิเมตร อุณหภูมิ 150°C) ตามระยะเวลา 15 30 45 60 75 และ 90 นาที

อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (นาที)	ร้อยละ กำมะถันไฟไรต์	ความเข้มข้น C_p	X	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$	$1-(1-X)^{1/3}$
เริ่มต้น	0	0.3096	0.081	0.000	0	0.0
120°C	15	0.2378	0.062	0.232	0.020	0.084
	30	0.2271	0.059	0.266	0.027	0.098
	45	0.211	0.055	0.318	0.040	0.120
	60	0.1971	0.051	0.363	0.053	0.140
	75	0.1647	0.043	0.468	0.094	0.190
	90	0.1467	0.038	0.526	0.124	0.220
150°C	15	0.2723	0.071	0.120	0.005	0.042
	30	0.2537	0.066	0.181	0.012	0.064
	45	0.2268	0.059	0.267	0.027	0.099
	60	0.2188	0.057	0.293	0.033	0.109
	75	0.2093	0.055	0.324	0.041	0.122
	90	0.1873	0.049	0.395	0.064	0.154
180°C	15	0.285	0.074	0.079	0.002	0.027
	30	0.2876	0.075	0.071	0.002	0.024
	45	0.2738	0.071	0.116	0.005	0.040
	60	0.2525	0.066	0.184	0.012	0.066
	75	0.2289	0.060	0.261	0.026	0.096
	90	0.2091	0.054	0.325	0.041	0.123



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง สัดส่วนการเปลี่ยนของโฟไรต์กับเวลา ที่อุณหภูมิต่างๆกัน

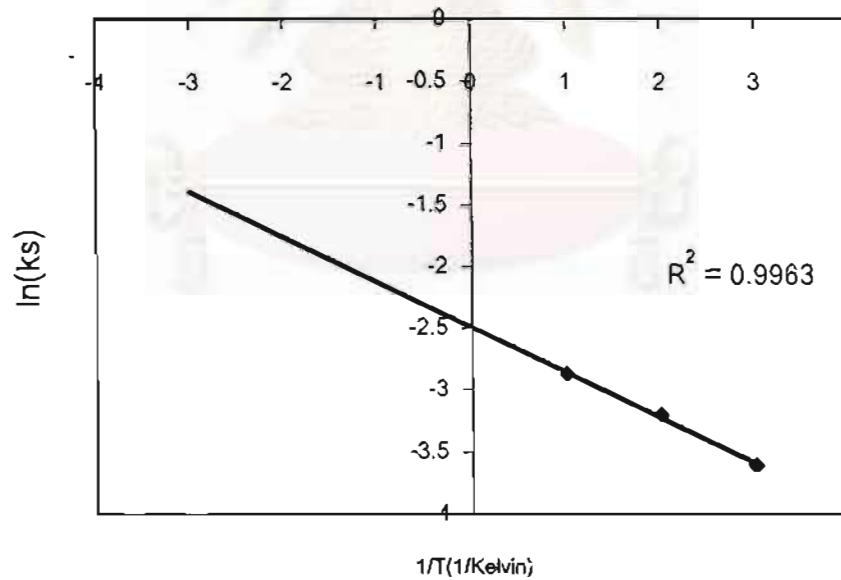
ก. X กับเวลา

ข. $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ กับเวลา

ค. $1-(1-X)^{1/3}$ กับ เวลา

ตารางที่ 4.17 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่พื้นผิว(k_s) และค่า $\ln(k_s)$ ที่อุณหภูมิต่างๆ
ของสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์

อุณหภูมิ(T) (เคลวิน)	1/T (K ⁻¹)	ค่าคงที่ปฏิกิริยาที่พื้นผิว	$\ln(k_s)$
393	2.54x10 ⁻³	0.057	-2.871
423	2.36x10 ⁻³	0.041	-3.200
453	2.21x10 ⁻³	0.027	-3.605

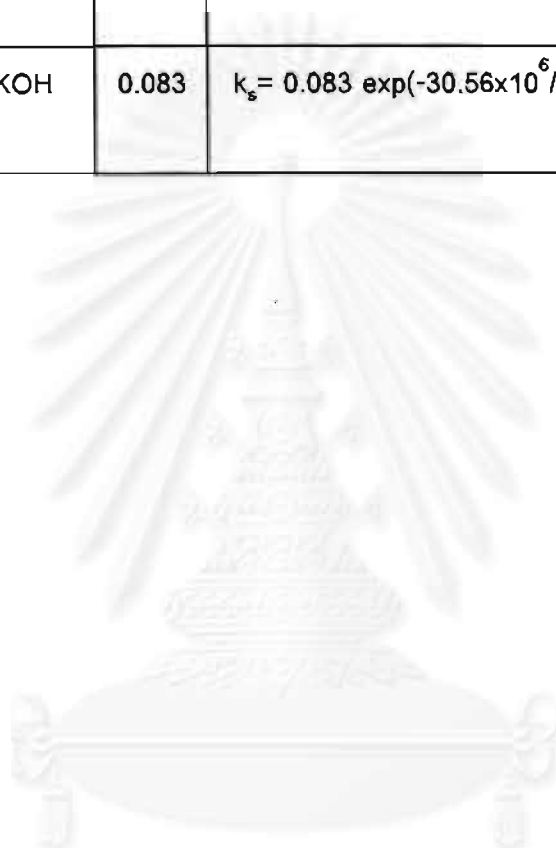


รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k_s)$ กับ $1/T$ ของกัมมะถันไฟไรต์
(ความเข้มข้นเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร, เติม KOH 0.025 กรัม/กรัมของถ่านหิน,
ถ่านหิน 500ไมโครเมตร-1มิลลิเมตร)

ตารางที่ 4.18 แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่พื้นผิวการขจัดกำมะถันไพไรต์

Shrinking Core Model (Constant particle size)

ชนิดของสารละลาย	k_{s0}	ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่พื้นผิว(k_s)	พลังงานกระตุ้น จูล/กิโลโมล
เมทานอล-KOH	0.083	$k_s = 0.083 \exp(-30.56 \times 10^6 / RT)$	30.56×10^6



สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การปรับปรุงคุณภาพถ่านหินเป็นสิ่งจำเป็นมากในปัจจุบัน ทั้งนี้เพราะกำมะถันในถ่านหินก่อให้เกิดมลภาวะเป็นพิษในอากาศ การศึกษาพัฒนาการนำถ่านหินมาใช้งานจึงมุ่งเน้นศึกษาในการขจัดกำมะถันในถ่านหิน งานวิจัยนี้เป็นการขจัดกำมะถันในถ่านหินก่อนผ่านกระบวนการเผาไหม้โดยใช้กระบวนการทางเคมีทำปฏิกิริยากับสารละลายเมทานอล-น้ำและเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ งานวิจัยนี้สามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ การศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่เกี่ยวข้องที่มีผลต่อการขจัดกำมะถันในถ่านหินของสารละลายเมทานอล-น้ำ และสารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาของกำมะถันไฟไรต์เพื่อหาอันดับของปฏิกิริยา ค่าคงที่ของปฏิกิริยา พลังงานกระตุ้น จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่เกี่ยวข้องที่มีผลต่อการขจัดกำมะถันในถ่านหินของสารละลายเมทานอล-น้ำ

5.1.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย

จากการทดลองความสามารถในการขจัดกำมะถันในถ่านหินลดลง เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำเพิ่มขึ้น โดยในการทดลองนี้ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตร ให้ผลในการลดปริมาณกำมะถันและถ้าได้ดีกว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำมากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำ 2% โดยปริมาตรทำปฏิกิริยาพอดีกับกำมะถันในถ่านหิน เมื่อใส่ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอล-น้ำเพิ่มขึ้น เมทานอลจะเข้าไปทำให้ถ่านหินเสียรูปและปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันเกิดขึ้นน้อยลง และกล่าวได้ว่าในการทดลองเกิดปฏิกิริยาระหว่างเมทานอล-น้ำ สำคัญกว่าการสกัด เพราะถ้าเกิดการสกัดมากกว่าจะต้องมีการขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น

5.1.2 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อปริมาตรของสารละลาย

อัตราส่วนที่เหมาะสม คือ 1: 1.5 เพราะปริมาณของถ่านหินและสารละลายควรจะให้เหมาะสมกันไม่มากหรือน้อยเกินไป ถ้าสารละลายน้อยเกินไปการทำปฏิกิริยาจะไม่เต็มที่ หรือถ้ามากเกินไปก็ไม่ทำให้ขจัดกำมะถันได้เพิ่มขึ้นเป็นการสิ้นเปลืองสารเคมี

5.1.3 ผลของอุณหภูมิ

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการขจัดกำมะถันควรเป็น 150 °ซ เนื่องจากแนวโน้มร้อยละการขจัดกำมะถันรวมจะสูง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 180°ซ ประสิทธิภาพการลดกำมะถันลดลง การเพิ่มอุณหภูมิทำให้โครงสร้างที่เป็นรูพรุนของถ่านหินจะถูกทำลาย โครงสร้างของ coal matrix ที่เปลี่ยนแปลงไปจะยับยั้งการปลดปล่อยสารประกอบกำมะถัน ดังนั้นร้อยละการขจัดกำมะถันจึงลดลงที่อุณหภูมิ 180°ซ และการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ถ่านหินเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมี การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากคาร์บอนคงตัวบางส่วนที่มีพันธะอ่อนแอเกิดการสลายตัวได้ง่าย เมื่อได้รับความร้อนจากอุณหภูมิที่สูงขึ้น

5.1.4 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และ 90 นาที ค่าร้อยละการขจัดกำมะถันรวมที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเปรียบเทียบแล้วพบว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันจะเสร็จสมบูรณ์เมื่อเวลามากกว่า 60 นาทีขึ้นไป ความสามารถในการขจัดกำมะถันและถ้ำจะเกิดได้ดีในช่วงแรกหรือกล่าวได้ว่ากำมะถันจะเกิดสมบูรณ์ในช่วงแรกและเกิดช้าลงในช่วงหลัง ทั้งนี้เนื่องจากในช่วงแรกยังมีปริมาณกำมะถันมากอยู่และชั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยายังมีอยู่น้อย จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดี ต่อมาในช่วงหลังปริมาณกำมะถันเหลือน้อยลง(แกนกลางที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาเล็กน้อย) และเกิดชั้นผลิตภัณฑ์หนาขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาน้อยลง

5.1.5 ผลของอนุภาคถ่านหิน

ความสามารถในการขจัดกำมะถันในถ่านหินลดลงมากเมื่อขนาดถ่านหิน < 100 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองไม่เหมาะสมกับขนาดถ่านหินที่เล็กมากๆ เพราะภายในเครื่องปฏิกรณ์จะใช้การกวนโดยใช้ magnetic bar ซึ่งกำลังไม่แรงพอที่จะทำให้ถ่านหินที่มีขนาด < 100 ไมโครเมตร ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เนื้อถ่านหินจะฟุ้งกระจาย เมื่อขนาดถ่านหินใหญ่ขึ้นจะทำให้รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายได้ดีกว่าและนอกจากนี้กำมะถันจะอยู่ในส่วนของ maceral เมื่อมีขนาดใหญขึ้นกำมะถันก็จะพบมากขึ้น การขจัดกำมะถันจึงมากกว่า

5.1.6 ผลการเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์

การเลือกเติมโปแตสเซียมค่าน้อยๆ เพราะการเพิ่มปริมาณโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์มากขึ้น ให้ผลการขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ประกอบกับร้อยละการลดปริมาณถ่านหินจะลดลงเมื่อเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น จึงไม่จำเป็นต้องเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณมากๆ สำหรับถ่านหินที่เพิ่มขึ้นเมื่อเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์มากกว่า 0.1 กรัม/กรัมของถ่านหิน เนื่องจากโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ทำให้ถ่านหินเกิดการสูญเสียน้ำหนัก การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากคาร์บอนคงตัวบางส่วนที่มีพันธะอ่อนแอเกิดการสลายตัวได้ง่าย เมื่อทำปฏิกิริยากับโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์

5.2 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันไพโรไลในถ่านหิน

5.2.1 แบบจำลองแบบต่อเนื่อง

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้สารละลายเมทานอล-โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ อันดับของปฏิกิริยาเป็นอันดับสอง และสามารถหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (k_2) ได้เท่ากับ 1.750 $\text{m}^3/\text{กิโกลโมล.วินาที}$ ค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) ได้เท่ากับ 6.917 กิโกลจูล/กิโกลโมล เขียนอยู่ในรูปความสัมพันธ์ของ Arrhenius ได้

$$k_2 = 1.750 \exp(-6.917 \times 10^3 / RT)$$

5.2.2 Shrinking core model

จากการทดลองพบว่า ขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันไฟไรต์ คือ ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาที่แกนกลาง ค่าพลังงานกระตุ้น (activated energy) ได้เท่ากับ 30.56×10^6 จูล/กิโลโมล เขียนอยู่ในรูปความสัมพันธ์ของ Arrhenius ได้

$$k_2 = 0.083 \exp(-30.56 \times 10^6 / RT)$$

5.3 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาภาวะที่ใช้ในการทดลองให้เป็นภาวะเหนือวิกฤต เพื่อให้ได้ภาวะที่ดีที่สุดในการขจัดกำมะถันในถ่านหินให้เหลือในถ่านหินในปริมาณน้อยที่สุด
2. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของแก๊สที่เกิดขึ้นขณะเกิดปฏิกิริยา โดยการพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองให้เหมาะสม เช่น มีส่วนที่สามารถเก็บตัวอย่างแก๊สไปวิเคราะห์ขณะเกิดปฏิกิริยา
3. พัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ให้เป็นแบบต่อเนื่อง เพื่อให้ได้ภาวะเดียวกันตลอดการทดลองในการหาจลนพลศาสตร์

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

กัณฑ์มา ศิริจีระชัย. การจัดท่ามะถันในถ่านหินโดยวิธีออกซิเดชันในสารละลายเบส.

วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2528.

เกริกชัย สุกาญจน์จติ. ไอน้ำและพลังงานจากถ่านหิน. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2529.

การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย. เทคโนโลยีการทำเหมืองถ่านหิน. กรุงเทพมหานคร : บริษัท

แคนดิดมีเดีย จำกัด, 2538.

ฉัตรชัย ฉัตรเจริญมิตร. การจัดท่ามะถันจากถ่านหินโดยไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ.

วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541.

ฐิติมา ทวีศรี. การจัดท่ามะถันในถ่านหินแม่เมาะโดยใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์.

วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2537.

พัทธภากรณ์ เพ็ชรานนท์. จลนพลศาสตร์ของออกซิเดชันท่ามะถันไพไรต์ของถ่านหินแม่เมาะใน

สารละลายทองแดง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2532.

มนพิไล แห่งทรัพย์เจริญ. จลนพลศาสตร์การจัดท่ามะถันในถ่านหินด้วยกระบวนการเมเยอร์ส.

วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2535.

วิทยา ปั่นสุวรรณ. การจัดท่ามะถันในถ่านหินโดยวิธีออกซิเดชัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2527.

เอกชัย อานนท์กิจพานิช. การจัดท่ามะถันและเผาในถ่านหินด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์

ออกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2530.

ภาษาอังกฤษ

- ASTM Standard, D 388. Coal by rank : American Society for Testing Materials.
U.S.A.,1989.
- ASTM Standard, D 3173. Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing and Materials. U.S.A.,1989.
- ASTM Standard, D 3174. Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from coal: American Society for Testing and Materials. U.S.A.,1989.
- ASTM Standard, D 3175. Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing and Materials. U.S.A.,1989.
- ASTM Standard, D 3175. Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing and Materials. U.S.A.,1989.
- ASTM Standard, D 2492. Form of Sulfur in coal : American Society for Testing and Materials. U.S.A.,1989.
- ASTM Standard, D 3286. Gross Calorific values of Coal and Coke by the isothermal-Jacket Bomb Calorimeter : American Society for Testing and Materials.
U.S.A.,1989.
- Claudio Dariva, Jose V. de Oliveira and Elina B. Carmao. Supercritical fluid extraction of a high-ash Brazilian coal. Fuel 76 (1997): 585-591.
- David Merrick. Coal combustion and Conversion Technology. London: Macmilian Publishers LTD. 1984.
- Elliott, R, C. Coal Desulfurization Prior to Combustion. 1st ed. : New Jersey Noyes Data Corporation, 1978.
- G. Papachristodoulou and O. Trass. Coal Slurry Fuel Technology. Indian Journal of Chemical Engineering 65 (1987) : 177-201.
- IEA Coal Research. The Problem of sulfur. London: Butterworths. 1989.
- J.A. Pajares and J.M.D. Tascon. Coal Science Volume II. London : Elsevier. 1995.
- Masahiro Shishido, Takahiro Mashiko and Kunio Arai. Co-solvent effect of tetralin or ethanol on supercritical toluene extraction of coal. Fuel 70 (1991): 545-549.

Mayer, R.A. Coal Desulfurization. New York : Marcel Dekker, Inc., 1977.

Muammer Canel, Kurt Hedden and Achim Wilhelm. Hydrogenating supercritical coal extraction with toluene, tetralin, molecular hydrogen and their mixtures. Fuel 69 (1990): 471-475.

Perkson. Coal Beneficiation using Methanol : A semi continuous reactor study. Fuel 73 (1994): 56-65.

S. Meffe, A. Perkson and O. Trass. Coal beneficiation and organic sulfur removal. Fuel 75 (1996): 25-30.

Wen Li, Shucui Guo. Supercritical desulfurization of high rank coal with alcohol-water and alcohol- KOH. Fuel Processing Technology 46 (1996): 143-155.

W. S. Wise, BSc, ERIC. Solvent treatment of coal. London: M&B Monograph. 1971.



ภาคผนวก

การวิเคราะห์สมบัติถ่านหิน

การวิเคราะห์ถ่านหินแบบประมาณ (Proximate analysis) : ASTM D 3173

1. การวิเคราะห์ปริมาณความชื้นในถ่านหิน (moisture in the analysis sample coal) : ASTM D 3173

หลักการ นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมครอนแล้ว มาให้ความร้อนคงที่ในตู้อบ (drying oven) ที่อุณหภูมิประมาณ 105-110 °ซ เพื่อให้ไอน้ำระเหยออกไปจากถ่านหิน ค่าความชื้นคำนวณได้จากน้ำหนักของถ่านหินที่ลดลง

เครื่องมือ ตู้อบ (drying oven), ถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิด, desiccator

วิธีการทดลอง

- อบจานอะลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบที่ 105-110 °C ประมาณ 30 นาที แล้วปล่อยให้เย็นในเดสิเคเตอร์ นำไปชั่ง บนตีกน้ำหนัก
- ใส่ถ่านหินที่เตรียมไว้ประมาณ 1 g. บนตีกน้ำหนักแล้วปิดฝาทันที
- นำไปอบ ที่อุณหภูมิ 105-110 °C นาน 1 ชั่วโมง (จนกระทั่งน้ำหนักตัวอย่างถ่านหินคงที่)
- นำจานอะลูมิเนียมออกจากเตาเผา แล้วปล่อยให้เย็นในเดสิเคเตอร์ นำออกมาชั่ง บนตีกน้ำหนัก

ผลการทดลอง

จากสูตร	M	=	$((W_1 - W_2)/W) * 100$
	M	=	ปริมาณความชื้น , %
	W_1	=	น้ำหนักจาน + ฝา + ตัวอย่างก่อนอบ , กรัม
	W_2	=	น้ำหนักจาน + ฝา + ตัวอย่างหลังอบ , กรัม
	W	=	น้ำหนักตัวอย่าง , กรัม

2. การหาปริมาณสารระเหยได้ในถ่านหิน (Volatile Matter In The Analysis Sample Coal and Coke) : ASTM D 3175

หลักการ นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมครอนแล้ว ไปเผาไหม้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อ (turbular furnace) ปริมาณสารระเหยคำนวณได้จากน้ำหนักตัวอย่างถ่านหินที่หายไป

เครื่องมือ เตาเผา (turbular furnace) ,nickle crucible พร้อมฝา , desiccator

วิธีการทดลอง

- เเผา nickle crucible พร้อมฝา ในเตาเผา 950° C ประมาณ 30 นาที นำเอาจากเตาเผาทำให้เย็นใน desiccator แล้วชั่งน้ำหนักของ crucible พร้อมทั้งบันทึกผล
- ชั่งตัวอย่างถ่านหินที่เตรียมไว้ประมาณ 1 g. บันทึกน้ำหนักแน่นอน
- ปิด nickle crucible ให้สนิท แล้วนำไปเผาใน turbular furnace โดยให้ความร้อนเป็น 2 ช่วงๆละ 6 นาที ช่วงแรกเป็นการเริ่มต้นให้ความร้อนแก่ถ่านหินที่อุณหภูมิ 300 ° ซ นาน 3 นาที และที่อุณหภูมิ 950 ° ซ เป็นเวลา 6 นาที
- นำออกมาทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำเข้า desiccator จากนั้นนำไปชั่งแล้วบันทึกผล

ผลการทดลอง

จากสูตร

$$V = ((W_A - W_B)/W) * 100 - M$$

$$V = \text{ปริมาณสารระเหย , \%}$$

$$W_A = \text{น้ำหนักครุชีเบิ้ล+ฝา+ตัวอย่างถ่านหินก่อนเผา , กรัม}$$

$$W_B = \text{น้ำหนักครุชีเบิ้ล+ฝา+ตัวอย่างถ่านหินหลังเผา , กรัม}$$

$$W = \text{น้ำหนักตัวอย่าง , กรัม}$$

$$M = \text{ปริมาณความชื้น , \%}$$

หมายเหตุ

1. ให้ความระมัดระวังในการเลื่อนตำแหน่ง crucible ไม่ให้ crucible หรือฝาเปิดออก
2. สังเกตบริเวณปาก crucible ตลอดเวลา ถ้าสะเก็ดไฟเกิดขึ้นในขณะใดก็ตามให้ทิ้งผลการทดลองนั้น แล้วทำใหม่

3. การหาปริมาณเถ้าในถ่านหิน(Ash in the analysis sample of coal and coke) : ASTM D 3174

หลักการ นำตัวอย่างถ่านหินที่ร้อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมครอนแล้ว ไปเผาไหม้ร้อนในเตาเผา (Muffle furnace) จนกระทั่งได้น้ำหนักคงที่ของ crucible รวมกับน้ำหนักของเถ้าที่เหลือ จำนวนร้อยละของปริมาณเถ้า คำนวณได้จากน้ำหนักที่เหลืออยู่ ภายหลังจากการเผา

วิธีการทดลอง

- เเผา crucible แบบ porcelain พร้อมฝาในเตาเผา(Muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 800 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นลงในเดสิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักพร้อมฝา
- ชั่งตัวอย่างถ่านหินใส่ crucible ประมาณ 1 กรัม บันทึกน้ำหนัก
- เเผา crucible ที่บรรจุถ่านหินเพื่อไล่ควันด้วยตะเกียงเบนเซน โดยใช้ไฟอ่อน ๆ เปิดฝาไว้จนหมดควัน แล้วเผาต่อจนถ่านหินร้อนแดงจึงยกออกแล้วปิดฝา
- นำเข้าเตาเผา โดยเปิดฝาออก เเผาที่อุณหภูมิ 500 °ซ นาน 1 ชั่วโมงแล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น 750 °ซ เเผาจนน้ำหนักคงที่ นำ crucible ออกจากเตาเผาทำให้เย็นใน desiccator ชั่งน้ำหนักพร้อมทั้งบันทึกผล

ผลการทดลอง

จากสูตร

$$A = ((W_3 - W_4)/W) * 100$$

A = ปริมาณเถ้า , %

W_3 = น้ำหนัก crucible + ฝา + เถ้า , กรัม

W_4 = น้ำหนัก crucible + ฝา , กรัม

W = น้ำหนักตัวอย่าง , กรัม

4. ปริมาณคาร์บอนคงตัวในตัวอย่างถ่านหิน (Fixed carbon)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = 100 - \text{ร้อยละความชื้น} - \text{ร้อยละของเถ้า} \\ - \text{ร้อยละของสารระเหย}$$

การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถัน

1. การหาปริมาณกำมะถันรวม (Total sulfur) ในตัวอย่างถ่านหินโดยวิธี Eschka Method : ASTM D 3177

หลักการ เเผาตัวอย่างถ่านหินร่วมกับ Eschka mixture กำมะถันที่ประกอบอยู่ในถ่านหิน จะเปลี่ยนเป็นรูปของซัลเฟตไอออน ดังนั้นสามารถหาปริมาณกำมะถันในตัวอย่างถ่านหินได้ในรูปของแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4)

เครื่องมือ เตาเผา (muffle furnace) , porcelain crucible ,บี๊กเกอร์ ,electric hot plate , กรวยกรอง , กระดาษกรอง

สารเคมี

- Eschka mixture ประกอบด้วย แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) กับโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ในอัตราส่วน 2: 1 โดยน้ำหนัก
- น้ำกลั่น
- สารละลายแบเรียมคลอไรด์ (BaCl_2) ความเข้มข้น 100 กรัม / ลิตร
- สารละลายกรดเกลือ , HCl (1:9)
- สารละลายกรดเกลือ , HCl (2:3)
- methyl orange indicator โดยละลาย methyl orange indicator 0.02 กรัม ในน้ำร้อน 100 มล. แล้วกรอง
- สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โดยใช้ผลึกของ (Na_2CO_3)*10 H_2O 60 กรัม หรือ anhydrous Na_2CO_3 22 กรัม ละลายในน้ำกลั่นแล้วทำให้มีปริมาตร 100 มล.

วิธีการทดลอง

- ชั่งน้ำหนักตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม รวมกับ Eschka mixture 3 กรัม ใน crucible ผสมให้เข้ากันอย่างทั่วถึง แล้วปิดทับด้วย Eschka mixture 1 กรัม
- นำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 825 ° ซ ประมาณ 3 ชั่วโมง เผาจนกระทั่งสีดำของ ถ่านหินหมดไป
- นำ crucible ออกจากเตาเผา ย่อยสารใน crucible ด้วยน้ำร้อน 100 มล. เป็นเวลา 30 นาที
- กรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างด้วยน้ำร้อนหลายๆครั้ง จน สารละลายที่กรองได้มีปริมาตรประมาณ 250 มล.
- ทำสารละลายที่กรองได้ให้เป็นกรดด้วย HCl (1:9)
- ทำสารละลายให้เป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตโดยใช้เมทิลออเรนจ์ เป็นอินดิเคเตอร์
- ทำสารละลายให้เป็นกรดเล็กน้อยโดยเติม HCl (1:9) 1 มิลลิลิตร
- ต้มสารละลายให้เดือด แล้วเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ลงไปอย่างช้าๆ 10 มล. ด้วยปิเปต ต้มหลังจากเติมสารละลายลงไปอีกประมาณ 15 นาที ได้ ตะกอนสีขาวขุ่นของแบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$) ตั้งทิ้งไว้ค้างคืน
- กรองตะกอน แบเรียมซัลเฟต($BaSO_4$) ด้วยกระดาษกรอง ashless เบอร์ 42 ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนหลายๆครั้ง จนน้ำล้างตะกอนปราศจากคลอไรด์ อีออน ซึ่งสามารถทดสอบโดยการเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$)
- นำตะกอนที่กรองได้พร้อมกระดาษกรองใส่ใน crucible ที่ทราบน้ำหนักแล้ว นำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 850 ° ซ เป็นเวลาประมาณ 3 ชั่วโมง หรือจนน้ำหนัก ของ crucible พร้อมตะกอนแบเรียมซัลเฟตคงที่ นำออกจากเตาเผาทำให้ เย็นใน desiccator แล้วชั่งน้ำหนักของตะกอนแบเรียมซัลเฟต
- blank correction ทำการทดลองเหมือนข้างต้นทุกประการ แต่ไม่ใช้ตัวอย่าง ถ่านหินเท่านั้น เพื่อตรวจสอบว่าสารเคมีที่ใช้มีปริมาณกำมะถันอยู่มากน้อย เพียงไร

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของกำมะถัน} = 13.738 (A-B) / C$$

เมื่อ A = น้ำหนักตะกอน BaSO₄ ที่ได้จากตัวอย่าง(กรัม)

B = น้ำหนักตะกอน BaSO₄ ที่ได้จาก blank (กรัม)

C = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินที่ใช้ (กรัม)

2. การหารูปแบบของกำมะถันในถ่านหิน (Form of Sulfur in coal): ASTM D 2492

2.1 การหาปริมาณกำมะถันซัลเฟต (Sulfate Sulfur)

หลักการ กำมะถันซัลเฟตจะถูกกำจัดออกจากตัวอย่างถ่านหิน โดยสารละลายกรดเกลือเจือจางและคำนวณหาปริมาณกำมะถันซัลเฟตได้จากตะกอนแบเรียมซัลเฟต

เครื่องมือ เตาเผา (muffle furnace) , porcelain crucible , ปีกเกอร์ , electric hot plate , กรวยกรอง , กระดาษกรอง

สารเคมี

- น้ำกลั่น
- สารละลาย HCl (2:3)
- สารละลาย HCl (ถ.พ. 1.19) เข้มข้น 12 โมลาร์
- สารละลายเอทิลแอลกอฮอล์ร้อยละ 95 โดยปริมาตร
- สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH₄OH) เข้มข้น 5 โมลาร์
- สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH₄OH) 1 : 10
- น้ำโบรมีนอิ่มตัว (Br₂)
- สารละลายแบเรียมคลอไรด์ (BaCl₂) เข้มข้น 100 กรัม/ ลิตร
- methyl orange indicator เตรียมโดยละลาย methyl orange 0.02 กรัมในน้ำร้อน 100 มล.

วิธีการทดลอง

- ชั่งตัวอย่างถ่านหินหรือถ้ำประมาณ 2 กรัม ใส่ในปีกเกอร์ เติมสารละลาย HCl (2 : 3) 50 มิลลิลิตร จากนั้นใส่เอทิลแอลกอฮอล์ประมาณ 2 มิลลิลิตร คนให้ทั่วกัน แล้วปิดด้วยกระดาษฟิคา
- ต้มบน hot plate ให้สารละลายค่อย ๆ เดือด เป็นเวลาประมาณครึ่งชั่วโมง

- กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ด้วยความระมัดระวัง ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนหลาย ๆ ครั้ง จนแน่ใจว่า ล้าง HCl ทั้งหมดที่สกัดได้ ตะกอนที่ได้จากการกรองเก็บไว้เพื่อหาค่ามอดินไฟไรต์ต่อไป
- สารละลายที่ได้จากการกรอง นำมาเติมน้ำโบรมีน (Br_2) 5 มิลลิลิตร แล้วต้มให้เดือดอย่างน้อย 5 นาที
- เติมสารละลาย NH_4OH อย่างช้า ๆ จนกระทั่งเป็นด่างเล็กน้อย (ทดสอบโดยใช้กระดาษลิตมัส) แล้วเติมให้เกินพออีก 5 มิลลิลิตร จะเกิดตะกอนสีน้ำตาลแดงของ $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- กรองตะกอนผ่านกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างตะกอนด้วย $\text{NH}_4\text{OH}(1:10)$ ที่ร้อน 2 - 3 ครั้ง
- นำสารละลายที่ได้จากการกรองมาเติม methyl orange 2 - 3 หยด ทำให้เป็นกรดด้วย HCl เข้มข้น
- ต้มบน hot plate ให้เดือด แล้วเติมสารละลาย BaCl_2 อย่างช้า ๆ 10 มิลลิลิตรด้วยปิเปต ในขณะที่กวนสารละลายตลอดเวลา ต้มสารละลายต่อไปอีก 15 นาที จะได้ตะกอนสีขาวขุ่นของ BaSO_4 ตั้งทิ้งไว้ค้างคืนหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
- กรองตะกอน BaSO_4 ด้วยกระดาษกรอง ashless เบอร์ 42 ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนหลาย ๆ ครั้ง จนหมดคลอไรด์ ซึ่งตรวจสอบโดยใช้ AgNO_3
- นำตะกอนที่กรองได้ พร้อมกระดาษกรองใส่ crucible ที่ทราบน้ำหนักแล้วเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 825 องศาเซลเซียส ประมาณ 3 ชั่วโมง นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ แล้วจึงชั่งน้ำหนักของตะกอน BaSO_4 ที่เกิดขึ้น
blank correction ทำการทดลองเหมือนข้างต้นทุกประการ เพียงแต่ไม่ใช้ตัวอย่างถ่านหินเท่านั้น ทั้งนี้เพื่อตรวจสอบว่าสารเคมีที่ใช้มีปริมาณกำมะถันซัลเฟตอยู่มากน้อยเพียงใด

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของกำมะถันซัลเฟต} = \frac{13.75(A - B)}{C}$$

- โดยที่ A = น้ำหนักของตะกอน BaSO_4 ในตัวอย่าง (กรัม)
 B = น้ำหนักของตะกอน BaSO_4 ใน blank (กรัม)
 C = น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้ทดสอบ (กรัม)

2.2 การหาปริมาณกำมะถันไพไรต์ (Pyritic Sulfur)

หลักการ กำมะถันไพไรต์จะถูกสกัดออกจากถ่านหินโดยใช้สารละลาย HNO_3 (1:7) วิเคราะห์ผลออกมาในรูปของเหล็กโดยใช้เครื่องมือ atomic absorption spectrophotometer แล้วคำนวณหาปริมาณกำมะถันไพไรต์ได้จากปริมาณเหล็ก

เครื่องมือ atomic absorption spectrophotometer, ขวดปริมาตร, ปิเปต

สารเคมี สารละลาย HNO_3 (1: 7)

วิธีการทดลอง

- ตะกอนที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันซัลเฟต นำมาย่อยด้วย HNO_3 (1 : 3) 50 มิลลิลิตร ประมาณ 30 นาที หรือทิ้งค้างคืน
- กรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างตะกอนด้วยน้ำเย็นอย่างน้อย 6 ครั้ง
- ทำสารละลายให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 250 มล. ในขวดปริมาตร
- นำไปวัดหาปริมาณของเหล็กด้วยเครื่อง atomic absorption spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 248.3 นาโนเมตร

การเตรียม Standard curve ของเหล็ก

- นำสารละลายมาตรฐานเหล็กที่มีความเข้มข้น 1000 ppm มา 2.5 มล. ทำให้เป็น 100 มล. ในขวดปริมาตรขนาด 100มล. จะได้ความเข้มข้นของเหล็ก 25 ppm
- ปิเปตสารละลายที่มีความเข้มข้นของเหล็ก 25 ppm มา 1 มล. ทำให้เป็น 10 มล. ในขวดปริมาตรขนาด 10 มล. จะได้ความเข้มข้นของเหล็ก 2.5 ppm
- ปิเปตสารละลายที่มีความเข้มข้นของเหล็ก 25 ppm มา 2 มล. ทำให้เป็น 10 มล. ในขวดปริมาตรขนาด 10 มล. จะได้ความเข้มข้นของเหล็ก 5 ppm
- ปิเปตสารละลายที่มีความเข้มข้นของเหล็ก 25 ppm มา 3 มล. ทำให้เป็น 10 มล. ในขวดปริมาตรขนาด 10 มล. จะได้ความเข้มข้นของเหล็ก 7.5 ppm
- ปิเปตสารละลายที่มีความเข้มข้นของเหล็ก 25 ppm มา 4 มล. ทำให้เป็น 10 มล. ในขวดปริมาตรขนาด 10 มล. จะได้ความเข้มข้นของเหล็ก 10 ppm
- นำสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นของเหล็ก 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppm มาวัดค่า absorbance โดยเครื่อง atomic absorption spectrophotometer
- สร้าง standard curve ระหว่าง absorbance กับความเข้มข้นของเหล็ก

- จากค่า absorbance ของสารละลายที่วิเคราะห์ได้สามารถหาปริมาณเหล็กได้
- จากปริมาณเหล็กที่ทราบนำไปคำนวณหาปริมาณกำมะถันไฟไรต์ในตัวอย่างถ่านหิน

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของกำมะถันไฟไรต์} = 0.025(X/W)$$

เมื่อ X = ความเข้มข้นของเหล็กที่อ่านจาก standard curve (ppm)

W = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

$$\text{ร้อยละกำมะถันไฟไรต์} = \text{ร้อยละของเหล็ก} * 1.148$$

หมายเหตุ แสดงที่มาของสูตร

หน่วย ppm = มิลลิกรัม / ลิตร

สมมติว่ามีปริมาณเหล็ก X มิลลิกรัม / ลิตร ในสารละลายตัวอย่าง 250 มล.

นั่นคือ สารละลายตัวอย่าง 1000 มล. มีปริมาณเหล็ก X มิลลิกรัม

สารละลายตัวอย่าง 250 มล. มีปริมาณเหล็ก $250 * X / 1000$ มิลลิกรัม

น้ำหนักถ่านหิน W กรัม มีปริมาณเหล็ก $0.025 * X (10^{-3})$ กรัม

น้ำหนักถ่านหิน 100 กรัม มีปริมาณเหล็ก $0.025(X/W)$ กรัม

ถ้ามีปริมาณเหล็ก 55.85 กรัม จะเป็นซัลเฟอร์ในรูป FeS_2 $32 * 2$ กรัม

ปริมาณเหล็ก $\frac{1}{4} (X/W)$ กรัม จะเป็นซัลเฟอร์ในรูป FeS_2

$$= (32 * 2 / 55.85) (0.025) (X/W) \text{ กรัม}$$

$$= 1.48 * \text{ร้อยละของเหล็ก}$$

2.3 ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ (Organic Sulfur)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

ร้อยละของกำมะถันอินทรีย์

$$= \text{ร้อยละของกำมะถันรวม} - \text{ร้อยละของกำมะถันซัลเฟต} - \text{ร้อยละของกำมะถันไฟไรต์}$$

การคำนวณ

$$\text{ร้อยละของปริมาณเก่า} = \text{ร้อยละของปริมาณเก่า} * 100 / (100-m)$$

(แบบไม่รวมความชื้น)

$$\text{ร้อยละปริมาณสารระเหย} = \text{ร้อยละของปริมาณสารระเหย} * 100 / (100-m)$$

(แบบไม่รวมความชื้น)

$$\text{ร้อยละปริมาณคาร์บอนคงตัว} = \text{ร้อยละของปริมาณคาร์บอนคงตัว} * 100 / (100-m)$$

(แบบไม่รวมความชื้น)

$$\text{ร้อยละปริมาณกำมะถันรวม} = \text{ร้อยละของปริมาณกำมะถันรวม} * 100 / (100-m)$$

(แบบไม่รวมความชื้น)

$$\text{ร้อยละปริมาณกำมะถันไฟโรต์} = \text{ร้อยละของปริมาณกำมะถันไฟโรต์} * 100 / (100-m)$$

(แบบไม่รวมความชื้น)

$$\text{ร้อยละปริมาณกำมะถันซัลเฟต} = \text{ร้อยละของปริมาณกำมะถันซัลเฟต} * 100 / (100-m)$$

(แบบไม่รวมความชื้น)

$$\text{ร้อยละปริมาณกำมะถันอินทรีย์} = \text{ร้อยละของปริมาณกำมะถันอินทรีย์} * 100 / (100-m)$$

(แบบไม่รวมความชื้น)

หมายเหตุ m = ร้อยละความชื้น

ประวัติผู้เขียน

นางสาวสุพรรณิ รัตนกานตะศิลา .เกิดเมื่อวันที่ 17 มีนาคม พ.ศ. 2518 ที่จังหวัดตรัง สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์ สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2539และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2540

