

เอกสารอ้างอิง

ภาษาไทย

- ดวงพร ชีรภาพไพสิฐ, "การจัดกำมะถันในถ่านหินอัดก้อนโดยใช้ปูนขาว,"
 วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2530.
 สมชาย โอสุวรรณ. जनพลศาสตร์วิศวกรรมเคมี. กรุงเทพมหานคร :
 โรงพิมพ์ใจทอง, 2532. หน้า 2-3.

ภาษาอังกฤษ

- Ahland, E., Nashan G., Peters, W., and Wekamp, W.,
 "Low temperature Carbonization and Coking", Chemical
 Feedstocks from Coal, John Niley & Sons Inc., 1982,
 pp.12-17.
- Alfred J. and Starzomski, "Reaction of Pyritic sulphur in
 coal with lime and Calcined dolomite during the coking
 process", Fuel, 55 (1976), pp.105-110.
- Altae, A., "Chemistry, Thermodynamics and Kinetics of
 reaction of Sulfur in coal-gas reaction ; A review",
Fuel, 57 (1978): 201-212.
- ASTM Standard; C 114, "Test for Sulphide Sulphur in the Analysis
 Sample", American Society for Testing and Materials,
 U.S.A., 1986.
- _____ .D 388, "Coal by Rank", American Society for
 Testing and Materials, U.S.A., 1986.
- _____ .D 2013, "Test for Proximate Analysis Sample
 of Coal and Coke," American Society for Testing and
 Materials, U.S.A., 1986.

- _____ .D 2492, "Test for Forms of Sulphur in Coal",
American Society for Testing and Materials, U.S.A.,
1986.
- _____ .D 3173, "Test for Moisture in the Analysis Sample
of Coal and Coke", American Society for Testing and
Materials, U.S.A., 1986.
- _____ .D 3174, "Test for Ash in the Analysis Sample of
Coal and Coke", American Society for Testing and
Materials, U.S.A., 1986.
- _____ .D 3175, "Test for Volatile Matter in the Analysis
Sample of Coal and Coke", American Society for
Testing and Materials, U.S.A., 1986.
- _____ .D 3177, "Test for Total Sulphur in the Analysis
Sample of Coal and Coke", American Society for
Testing and Materials, U.S.A., 1986.
- _____ .D 3286, "Test for Heating Value of Solid Fuel by
the Adiabatic Bomb Calorimeter", American Society
for Testing and Materials, U.S.A., 1986.
- Blaustein, B.D., (ed), "New Approaches in coal Chemistry,"
Acs Symposium Series 169, American Chemistry Society,
Washington, D.C., 1981.
- Block, S., Sharp, J., B., and Darlange, L., J.,
"Effectiveness of gases in desulphurization of coal",
Fuel, 54, 1975, pp.113-120.
- Eliot, R.C., Coal Desulfurization Prior to Combustion
pp.6-36, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New York,
1978.
- Elliott, M.A., Chemistry of Coal Utilization, 2nd Supp. Vol.,
John Wiley & Sons Inc., New York, 1981, pp.499.

- Gibert, T., "Froms of Sulfur in Coal", Chemistry of Coal Utilization, (Lowry, H.H., ed.) Vol.1 pp.425-439, John Wiley & Sons, New York, 1963.
- Gibson, J. and Gregory, D.H., Carbonization of Coal, Mill & Boon Ltd. London, 1971, pp.30-32.
- Godfrey, W.H., The Element of Fuel Thechnology, Leonard Hill, London, 1947, pp.84-86.
- Guruz, K., Celebii, S., "Sulphur removal by pyrolysis of turrkish lignites", Fuel, 58, 1979, pp.893-895.
- Kerr, J.A., "Thermodynamics and kinetics of the reactions of organic sulphur groups with hydrogen and hydrogen sulphide", Chem. Rev., 66, 1966, pp.465.
- Kucukbayrak, S., Kadioglu, E., "Desulphurization of some Turkish lignites by Pyrolysis" Fuel, 67, 1988, pp.876-870.
- Maa, S., Lewis, C., and Hamrin, Jr. "Sulphur transformation and removal for Wastern Kentucky Coals", Fuel 54 (1975), pp.62-69.
- Mayer, R.A., Coal Handbook, 1st ed., pp.1-50, Maral Dekker Ltd., New York, 1981.
- Perry, N., "Pyrolysis", Coal Liquefaction Process, Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A. 1979, pp.22-73.
- Powell, A.R., "A Study of the reaction of coal sulfur in the coking Process", J. Ind. Engng Chem., 12, (No 11), 1920, pp.1069-1077.
- Powell, A.R., "A Study of the reactions of the various forms of sulfur during carbonization", J. Ind. Engng Chem., 13, 1921, pp.1077-1085.

Schwab, G.M., Philinis, J., "Themogravimetric studies on pyrite in CO₂, H₂ and O₂ environments" J. Am Chem Soc, 69, pp.1947-2588.

Supartipanish, S., Ukkakimapan, Y., Pithchayakul, N., Tawagtibpong, V., Meesuk, J., and Krobbuaban, S. "Tertiary Coal in Thailand." Abstr. Geology and Mineral Resources of Thailand, Department of Mineral Resources, Bangkok, Thailand, 1983.

การคำนวณ

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์

1. การวิเคราะห์ถ่านหินแบบประมาณ (Proximate Analysis) : ASTM D 3173

1.1 การเตรียมถ่านหินที่ใช้ในการวิเคราะห์ (Preparing Coal Samples for Analysis)

ถ่านหินที่ใช้ในการวิเคราะห์จะต้องมีขนาดเล็กกว่า 250 ไมโคร-เมตร หรือผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 60 ซึ่งมีวิธีการต่อไปนี้

1. สุ่มตัวอย่างถ่านหินโดยใช้ riffle แล้วใช้ถ่านหินเพียงข้างใดข้างหนึ่ง โดยนำถ่านหินมาไม่น้อยกว่า 5 กิโลกรัม แล้วผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
2. ทำการบดถ่านหินเพื่อให้ได้ขนาดเล็กลง เพื่อผ่านตะแกรงขนาดต่าง ๆ โดยใช้เครื่องบดดังต่อไปนี้ Hammer mill, Gross Beater mill ตามลำดับ

3. ถ่านหินที่ได้ต้องมีลักษณะดังต่อไปนี้

บดให้มีน้ำหนักอย่างน้อย 95% แบ่งให้มีน้ำหนักอย่างน้อย

เมื่อผ่านตะแกรงร่อนเบอร์	(กรัม)
4 (4.75 mm)	2,000
8 (2.36 mm)	500
20 (850 um)	250
60* (250 um)	50

ถ่านหินต้องผ่านทั้งหมด 100%

เมื่อบดถ่านหินด้วย Hammer mill แล้วนำมาผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 4 จะต้องมีถ่านหินผ่านตะแกรงเบอร์ 4 จำนวน 95% ของถ่านหินที่ใช้ทั้งหมด และต้องมีน้ำหนักมากกว่า 2,000 กรัม จากนั้นจึงนำถ่านหินมาผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 8 และ 20 ถ้าไม่สามารถผ่านได้ต้องบดถ่านหินต่อไปด้วย Gross Beater mill เพื่อให้ได้ถ่านหิน

ขนาดและปริมาณตามต้องการ ส่วนตะแกรงเบอร์ 60 จะต้องให้ถ่านหินผ่านตะแกรงเบอร์ทั้งหมด 100% และให้มีน้ำหนักอย่างน้อย 50 กรัม (เนื่องจากส่วนที่แข็งและบดยากจะเป็นส่วน Fixed carbon ถ้าให้ถ่านหินผ่านไม่หมด 100% เมื่อทำการวิเคราะห์ค่า % FC จะผิดพลาด)

4. ในการแบ่งถ่านหินทุกครั้งจะต้องใช้วิธีการสุ่มตัวอย่างโดยใช้ riffle

1.2 การหาปริมาณความชื้นในถ่านหิน (Moisture content in coal), ASTM D 3173

หลักการ นำตัวอย่างถ่านหินที่จะวิเคราะห์มาผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมครอน นำมาให้ความร้อนคงที่ในตู้อบ (dry oven) ที่อุณหภูมิประมาณ 104-110°C เพื่อให้ไอน้ำระเหยออกจากถ่านหิน ค่าความชื้นที่ได้สามารถคำนวณจากน้ำหนักถ่านหินที่ลดลง เครื่องมือ ตู้อบ (dry oven), crucible, dessicator

วิธีทดลอง

1. อบ crucible ที่อุณหภูมิ 110°C ประมาณ 30 นาที นำออกจากตู้อบ ปล่อยให้เย็นใน dessicator แล้วชั่งน้ำหนัก
2. นำถ่านหินใส่ใน crucible ซึ่งให้ได้น้ำหนักของถ่านหินประมาณ 1 กรัม
3. นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 110°C อบจนน้ำหนักคงที่
4. นำ crucible ออกจากตู้อบทั้งให้เย็นใน dessicator ชั่งน้ำหนัก

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$M = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \times 100$$

เมื่อ M = ร้อยละของปริมาณความชื้น (% moisture)

W_1 = น้ำหนักของ crucible (กรัม)

W_2 = น้ำหนักของ crucible และน้ำหนักถ่านหินก่อนเข้าตู้อบ (กรัม)

W_3 = น้ำหนักของ crucible และน้ำหนักของถ่านหิน
 ภายหลังจากนำออกจากตู้อบ (กรัม)

1.3 การหาปริมาณสารระเหยในถ่านหิน (Volatile matter in coal),
 ASTM D 3175

หลักการ นำตัวอย่างถ่านหินที่จะวิเคราะห์มาผ่านตะแกรงขนาด
 250 ไมครอน นำมาเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $950 \pm 25^\circ\text{C}$ ในเตาเผา (muffle
 furnace) เป็นเวลา 7 นาที ปริมาณสารระเหยสามารถคำนวณโดยการสูญเสียน้ำหนัก
 ของตัวอย่างถ่านหิน

เครื่องมือ เตาเผา (muffle furnace), crucible พร้อมฝาปิดและ dessicator

วิธีทดลอง

1. เตา crucible และฝาปิดที่อุณหภูมิ $950 \pm 25^\circ\text{C}$ ในเตาเผาประมาณ
 30 นาที นำออกจากเตาเผาทั้งให้เย็นใน dessicator นำไปหาน้ำหนักของ crucible
 และฝาปิด

2. ชั่งน้ำหนักถ่านหินใส่ใน crucible ประมาณ 1 กรัม

3. นำ crucible พร้อมถ่านหินเข้าเตาเผาโดยปิดฝา crucible
 เตาที่ $950 \pm 25^\circ\text{C}$ นาน 7 นาที แล้วนำออกจากเตาเผาทั้งให้เย็นใน dessicator

4. ชั่งน้ำหนักของ crucible และถ่านหินที่เหลือพร้อมฝาปิด

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$V = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \times 100 - M$$

เมื่อ V = ร้อยละของสารระเหย (% volatile matter)

M = ร้อยละของปริมาณความชื้น (% moisture content)

W_1 = น้ำหนักของ crucible พร้อมฝาปิด (กรัม)

W_2 = น้ำหนักของ crucible รวมกับน้ำหนักถ่านหิน
พร้อมฝาปิดก่อนเข้าเตาเผา (กรัม)

W_3 = น้ำหนักของ crucible รวมกับน้ำหนักถ่านหิน
พร้อมฝาปิดภายหลังนำออกมาจากเตาเผา (กรัม)

1.4 การหาปริมาณเถ้าในถ่านหิน (Ash in coal), ASTM D 3174

หลักการ นำตัวอย่างถ่านหินที่จะวิเคราะห์มาผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมครอน นำไปเผาให้ความร้อนในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 30 นาที และค่อย ๆ เพิ่มความร้อนเป็น $700-750^{\circ}\text{C}$ จนกระทั่งได้น้ำหนักคงที่ของ crucible รวมกับน้ำหนักของเถ้าที่เหลือพร้อมฝาปิด crucible จำนวนร้อยละของปริมาณเถ้าสามารถคำนวณได้จากน้ำหนักที่เหลืออยู่ภายหลังการเผาแล้ว

เครื่องมือ เตาเผา, crucible พร้อมฝาปิด และ dessicator

วิธีทดลอง

1. เตา crucible พร้อมฝาปิดที่อุณหภูมิ $700-750^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลาประมาณ 30 นาที ในเตาเผา แล้วนำออกมาทิ้งให้เย็นใน dessicator ซึ่งน้ำหนัก crucible พร้อมฝาปิด

2. ชั่งถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ใน crucible

3. นำเข้าเตาพร้อมปิดฝาโดยให้มีช่องว่างเล็กน้อย เตาที่อุณหภูมิ 500°C นานประมาณ 30 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น $700-750^{\circ}\text{C}$ เตาประมาณ 2-3 ชั่วโมง นำ crucible ออกจากเตาเผาทิ้งให้เย็นใน dessicator ซึ่งน้ำหนักจนวน้ำหนักคงที่

สูตรที่ใช้คำนวณ

$$A = \frac{W_3 - W_2}{W_2 - W_1} \times 100$$

เมื่อ A = ร้อยละของปริมาณเถ้า (% Ash)

W_1 = น้ำหนักของ crucible พร้อมฝาปิด (กรัม)

W_2 = น้ำหนักของ crucible พร้อมฝาปิดและตัวอย่างถ่านหินก่อน
เข้าเตาเผา (กรัม)

W_3 = น้ำหนักของ crucible พร้อมฝาปิดและถ่านหลังจากการเผา
(กรัม)

1.5 การหาปริมาณคาร์บอนคงตัวในถ่านหิน (fixed carbon)

สูตรที่ใช้คำนวณ

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} &= 100 - (\text{ร้อยละของปริมาณความชื้น}) \\ &\quad - (\text{ร้อยละของปริมาณสารระเหย}) \\ &\quad - (\text{ร้อยละของปริมาณเถ้า}) \end{aligned}$$

1.6 การหาค่าปริมาณความร้อนของถ่านหิน (Heating value of solid fuel), ASTM D 3286

หลักการ ตัวอย่างของสารนั้นเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ในตัว bomb ที่มีออกซิเจนอยู่ปริมาณเกินพอ ความร้อนของการเผาไหม้ที่เกิดขึ้นเป็นผลให้อุณหภูมิของ jacket สูงขึ้น และสามารถคำนวณความร้อนที่เกิดขึ้นได้

เครื่องมือ Bomb, Isothermal Jacket bomb Calorimeter, ถังออกซิเจน, ลวด, ถ้วยโลหะบรรจุตัวอย่าง (Combustion capsule)

วิธีทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักถ่านหินอย่างละเอียดให้มีน้ำหนัก 0.9-1.0 กรัม ใส่ในถ้วยโลหะซึ่งปูด้วยเส้นใยหิน (asbestos)
2. ผูกลวดเผาไหม้ 10 ซม. ไว้กับเครื่องมือให้แน่น โดยให้ส่วนล่างของเส้นลวดสัมผัสกับถ่านหิน
3. ปิเปิดน้ำกลั่น 1 มล. ลงใน bomb ประกอบส่วนเครื่องมือเข้ากับ bomb ปิดฝาเกล็ชวให้แน่น

4. อดออกซิเจนใน bomb ให้มีความดันประมาณ 20-30 บรรยากาศ
5. ใส่น้ำลงใน jacket ประมาณ 2,000 มล.
6. นำ bomb ใส่น้ำใน jacket ต่อสายจุดระเบิด (firing circuite) ปิดฝาและเปิดเครื่องกววน อ่านอุณหภูมิของน้ำในถังบรรจุ bomb ทุก ๆ 1 นาที จนอุณหภูมิลดลงที่ 5 นาที
7. กดปุ่ม ignite จับเวลาและบันทึกอุณหภูมิทุก ๆ 1 นาที จนกระทั่งอุณหภูมิลดลงที่
8. นำ bomb ออกมาปล่อยออกซิเจนให้หมด และล้างภายใน bomb ด้วยน้ำกลั่นที่ใส่ methyl orange จนหมด แล้วนำน้ำล้าง bomb นี้ไปไตเตรทกับ 0.0709 N Na_2CO_3

9. วัดส่วนของลาวดที่เหลือที่ไม่ถูกเผาไหม้สำหรับการคำนวณ

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$Q_v = \frac{tw - e_1 - e_2 - e_3 - e_4}{m}$$

เมื่อ Q_v = ค่าความร้อนของถ่านหินเมื่อปริมาตรคงที่ (แคลอรี/กรัม)

t = ความแตกต่างของอุณหภูมิเริ่มต้น และสุดท้าย ($^{\circ}\text{C}$)

w = พลังงานคงที่ของเครื่องแคลอรีมิเตอร์ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1440 แคลอรี ต่อ $^{\circ}\text{F}$

e_1 = Correction in calories for heat of formation of nitric acid

= จำนวนมิลลิลิตรของ 0.0709 N Na_2CO_3

e_2 = Correction in calories for heat of formation of sulfuric acid

= $13.7 \times (\% \text{ Total sulfur}) \times \text{น้ำหนักถ่านหิน (กรัม)}$

e_3 = Correction in calories for heat of
combustion of fuse wire

= 2.3 x ความยาวลวดเผาไหม้ที่ใช้ไป (ซม.)

e_4 = Correction in calories for heat of
combustion of asbestos

m = น้ำหนักของถ่านหิน (กรัม)

หมายเหตุ ค่า w ของเครื่องแคลอริมิเตอร์หา ได้ทำนองเดียวกับการหาค่า Q_v ของ
ถ่านหินเพียงแต่ใช้ Benzoic acid แทนถ่านหินในการทดลอง

2. การหาปริมาณกำมะถันรวม (Total sulfur) โดยวิธี Eschka,
ASTM D 3177

หลักการ ตัวอย่างถ่านหินจะถูกเผาพร้อมกับ Eschka mixture
($\text{CaO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) โดยกำมะถันที่อยู่ในถ่านหินจะเกิดปฏิกิริยากับ Eschka แล้วนำไป
ออกซิไดซ์และตกตะกอนกำมะถันในรูปของแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4)

เครื่องมือ เตาเผา (Muffle furnace), crucible, beaker,
dessicator, hot plate และกรวยกรองพร้อมกระดาษกรอง

สารเคมี

- น้ำกลั่น
- สารละลายแบเรียมคลอไรด์ (BaCl_2) ความเข้มข้น 100 กรัมต่อลิตร
- น้ำโบรมีนอิ่มตัว
- Eschka mixture ประกอบด้วย แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) หรือ
แคลเซียมออกไซด์ (CaO) กับโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)
อัตราส่วน 2 : 1 โดยน้ำหนัก
- สารละลายกรดเกลือ (HCl 1 : 1)

- สารละลายกรดเกลือ (HCl 1 : 9)
- Methyl orange indicator โดยละลาย 0.02 กรัม
Methyl orange ในน้ำร้อน 100 มล. แล้วกรอง
- สารละลาย NaOH โดยละลาย 100 กรัมของ NaOH ในน้ำกลั่น 1000 มล.
- สารละลาย AgNO₃ โดยละลาย 3.00 กรัมของ AgNO₃ ในน้ำกลั่น
100 มล.

วิธีทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักของ Eschka mixture ประมาณ 3 กรัม กับ crucible และ
ฝาก่อน
2. ชั่งน้ำหนักถ่านหินอย่างละเอียด 1 กรัม และผสมกับ Eschka mixture
ให้เข้ากันใน crucible แล้วปิดทับหน้าด้วย 1 กรัม ของ Eschka mixture
3. นำเข้าเตาเผาที่ตั้งอุณหภูมิคงที่ไว้แล้ว 800 ± 25°C เป็นเวลา
2-3 ชั่วโมง (สังเกตเห็นได้ว่าอนุภาคของถ่านสีดำหมดไป)
4. นำ crucible ออกจากเตาเผาด้วยน้ำร้อน 100 มล.
เป็นเวลา 1/2 - 1 ชม.
5. นำตะกอนไปกรองด้วยกระดาษกรอง แล้วใช้น้ำร้อนล้างตะกอน
6. สารละลายที่กรองได้มาเติมน้ำโบรมีน 20 มล. และกรด
HCl (1:1) เล็กน้อย ต้มจนสีโบรมีนหายไป (สังเกตจากการเติม Methyl orange
จะเกิดสีชมพูแดง)
7. ทำสารละลายนี้ให้เป็นกลางด้วยสารละลาย NaOH (สังเกตจาก
สารละลายกลายเป็นสีเหลืองอ่อน)
8. เติมกรด HCl (1:9) และค่อย ๆ เติมสารละลาย BaCl₂
พร้อมทั้งคนอย่างช้า ๆ 10 มล. ต้มจนเดือดประมาณ 1/2 ชม. (สังเกตจนตะกอน
BaSO₄ ไม่เกิดการแขวนลอย) ทั้งให้เย็นประมาณ 1 ชม.

9. นำตะกอน $BaSO_4$ มากกรองผ่านกระดาษกรอง ashless และล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดคลอไรด์ไอออน (สังเกตจากการใช้สารละลาย $AgNO_3$ หยด ทดสอบสารละลายที่กรองได้ว่าขุ่นหรือไม่)

10. นำกระดาษกรองที่มี $BaSO_4$ ใส่ใน crucible และเผาที่ทราบน้ำหนักอย่างละเอียดแล้วไปเผา ในเตาเผาที่อุณหภูมิ $900 \pm 25^\circ C$ ประมาณ 1/2 ชั่วโมงจนกระดาษกรองไหม้ ทิ้งให้เย็นใน dessicator

11. นำไปชั่งน้ำหนักอย่างละเอียดก็จะทราบน้ำหนักของ $BaSO_4$

12. ทำ Blank โดยทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ 1-11 โดยไม่ต้องใส่ตัวอย่าง

ถ่านหิน

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของกำมะถันรวม} = \frac{(A-B) \times 13.738}{C}$$

C

เมื่อ A = น้ำหนักของ $BaSO_4$ ที่ได้จากตัวอย่าง (กรัม)

B = น้ำหนักของ $BaSO_4$ ที่ได้จาก Blank (กรัม)

C = น้ำหนักของถ่านหินที่ใช้หาคำมะถัน (กรัม)

3. การหารูปแบบของกำมะถันในถ่านหิน (Forms of Sulphur in Coal)

: ASTM D 2492

3.1 การหาปริมาณกำมะถันซัลเฟต (Sulphate Sulphur)

หลักการ กำมะถันซัลเฟตจะถูกสกัดออกจากตัวอย่างถ่านหิน โดยสารละลายกรดเกลือเจือจาง และคำนวณหาปริมาณกำมะถันซัลเฟตได้จากตะกอนแบเรียมซัลเฟต

เครื่องมือ เตาเผา (muffle furnace), porcelain crucible, electric hot pate, beaker, กรวยกรอง, ขวดรูปชมพู่และกระดาษกรอง

สารเคมี

- น้ำกลั่น
- สารละลาย HCl (2:3)
- สารละลาย HCl (ถ.พ. 1.19) เข้มข้น 12 โมลาร์
- สารละลาย เอทิลแอลกอฮอล์ (C_2H_5OH) ร้อยละ 95 โดยปริมาตร
- สารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เข้มข้น
- สารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) 1 : 10
- น้ำโบรมีนอิ่มตัว (Br_2)
- สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) เข้มข้น 100 กรัม/ลิตร
- Methyl orange indicator ละลาย methyl orange 0.02 กรัม ในน้ำร้อน 100 มล.

วิธีทดลอง

1. ชั่งตัวอย่างถ่านหิน หรือถ่านประมาณ 2 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ 250 มล. เติมสารละลาย HCl (2 : 3) 50 มล. จากนั้นใส่เอทานอล 2 มล. คนให้ทั่วถึงกัน แล้วปิดด้วยกระดาษกรอง
2. ต้มบน hot plate ใช้ไฟปานกลาง ให้สารละลายค่อย ๆ เดือด เป็นเวลาประมาณครึ่งชั่วโมง
3. กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ใส่ในบีกเกอร์ 400 มล. ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนหลาย ๆ ครั้ง จนแน่ใจว่าล้าง HCl ทั้งหมดที่สกัดได้ ตะกอนที่ได้จากการกรอง เก็บไว้เพื่อหากำมะถันไฟไรต์ต่อไป
4. สารละลายที่ได้จากการกรองนำมาเติมน้ำโบรมีน (Br_2) 5 มล. แล้วต้มให้เดือดอย่างน้อย 5 นาที

5. เติมสารละลาย NH_4OH เข้มข้นอย่างช้า ๆ จนกระทั่งเป็นด่างเล็กน้อย (ทดสอบโดยใช้กระดาษลิตมัส) แล้วเติมให้เกินพออีก 5 มล. พร้อมทั้งคนตลอดเวลา จะเกิดตะกอนสีน้ำตาลแดงของ $\text{Fe}(\text{OH})_3$
6. กรองตะกอนผ่านกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างตะกอนด้วย NH_4OH (1:10) ที่ร้อน 2-3 ครั้ง สารละลายที่ได้จากการกรองใส่ขวดรูปชมพู่ 500 มล.
7. นำสารละลายที่ได้จากการกรองมาเติม methyl orange 2-3 หยด ทำให้เป็นกลางด้วย HCl เข้มข้น จะได้สารละลายเป็นสีชมพู เติมให้มากเกินพออีก 1 มล.
8. ต้มสารละลายบน hot plate ให้เดือด แล้วเติมสารละลาย BaCl_2 อย่างช้า ๆ 10 มล. ด้วยปิเปตพร้อมทั้งคนสารละลายตลอดเวลา ต้มสารละลายต่อไปอีก 15 นาที จะได้ตะกอนสีขาวขุ่นของ BaSO_4 ตั้งทิ้งไว้ค้างคืนหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
9. กรองตะกอน BaSO_4 ด้วยกระดาษกรอง ashless เบอร์ 42 ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนหลาย ๆ ครั้งจนหมดคลอไรด์ ซึ่งตรวจสอบโดยใช้ AgNO_3
10. นำตะกอนที่กรองได้พร้อมกระดาษกรอง ใส่ crucible ที่ทราบน้ำหนักแล้วเผากระดาษให้ไหม้ไฟก่อนนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 800°C ประมาณ 3 ชั่วโมง นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นใน dessicator
11. นำไปชั่งน้ำหนักอย่างละเอียดก็จะทราบน้ำหนักของ BaSO_4
12. นำ Blank โดยทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ 1-11 โดยไม่ต้องใส่ตัวอย่างถ่านหิน ทั้งนี้เพื่อตรวจสอบว่าสารเคมีที่ใช้มีปริมาณกำมะถันซัลเฟตอยู่มากน้อยเพียงใด

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของกำมะถันซัลเฟต} = \frac{(A-B) \times 13.738}{C}$$

C

เมื่อ A = น้ำหนักของ BaSO_4 ที่ได้จากตัวอย่าง (กรัม)

B = น้ำหนักของ BaSO_4 ที่ได้จาก Blank (กรัม)

C = น้ำหนักของถ่านหินที่ใช้หากำมะถัน (กรัม)

3.2 การหาปริมาณกำมะถันไพไรต์ (Pyritic Sulphur)

หลักการ กำมะถันไพไรต์จะถูกสกัดออกมาจากถ่านหิน โดยใช้สารละลาย HNO_3 (1 : 7) และคำนวณหาปริมาณกำมะถันไพไรต์ได้จากการไตเตรตด้วย $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ เครื่องมือ ขวดรูปชมพู่, บีกเกอร์, กระจกกรองเบอร์ 1, ปิเปต, บิวเรต และ electric hot plate

สารเคมี

- น้ำกลั่น
- สารละลาย HNO_3 (1:7)
- สารละลาย H_2SO_4 เข้มข้น
- สารละลาย NH_4OH เข้มข้น
- สารละลาย NH_4OH (1 : 10)
- สารละลาย HCl (2 : 3)
- สารละลาย SnCl_2
- สารละลาย HgCl_2
- สารละลาย H_2SO_4 : H_3PO_4
- diphenylamine sulfonate indicator

วิธีทดลอง

1. ตะกอนที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันซัลเฟตนำมาใส่ในขวดรูปชมพู่ แล้วย่อยด้วย HNO_3 (1 : 7) 50 มล. ต้มประมาณ 30 นาที หรือทิ้งค้างคืน
2. กรองสารละลายด้วยกระจกกรองเบอร์ 1 ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 400 มล. ล้างตะกอนด้วยน้ำเย็นปริมาณน้อย ๆ อย่างน้อย 6 ครั้ง
3. ต้มสารละลายที่ได้จากการกรองจนแห้ง เติมสารละลาย H_2SO_4 เข้มข้น 10 มล. จนเกิดควันของ SO_3 ทำให้เย็น ละลายตะกอนด้วยสารละลาย HNO_3 (1:7) 50 มล. เติมน้ำให้มีปริมาตรเท่าเดิม

4. นำมาตกตะกอน $\text{Fe}(\text{OH})_3$ โดยเติมสารละลาย NH_4OH เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนเป็นด่างเล็กน้อย แล้วเติมให้มากเกินพอ
5. กรองตะกอน $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างตะกอนด้วย NH_4OH (1 : 10) ที่ร้อนหลาย ๆ ครั้ง แล้วล้างตามด้วยน้ำกลั่น
6. ละลายตะกอนบนกระดาษกรองด้วย HCl (2 : 3) ที่ร้อนประมาณ 25 มล. โดยใช้ที่ละน้อยจนล้างตะกอนหมด แล้วล้างกระดาษกรองด้วยน้ำร้อนหลาย ๆ ครั้ง
7. นำสารละลายที่ได้จากการละลายตะกอนมาต้มให้เดือด เติมสารละลาย SnCl_2 ทีละหยดจนสีเหลืองของไอออนเหล็ก Fe^{+3} หายไป เติมอีก 1-2 หยดให้มากเกินพอ จากนั้นนำไปแช่ในอ่างน้ำที่เย็นจัด
8. เติมสารละลาย HgCl_2 10 มล. ลงไปอย่างรวดเร็วพร้อมทั้งกวนด้วยแล้วตั้งทิ้งไว้ 3 นาที
9. เติม H_2SO_4 H_3PO_4 20 มล. แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรประมาณ 200 มล. จากนั้นหยด diphenylamine sulfonate indicator ลงไป 2-3 หยด
10. นำไปไตเตรทกับสารละลาย $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ จุดยุติเป็นสีม่วงบันทึกมิลลิลิตรของ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ที่ใช้ไป
11. ทำ Blank correction โดยทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ 1-10 โดยไม่ต้องใส่ตัวอย่างถ่านหิน เพื่อตรวจสอบว่าสารเคมีที่ใช้ทดลอง มีปริมาณกำมะถันไฟไรต์อยู่เล็กน้อยเพียงใด

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละกำมะถันไฟไรต์} = \frac{(E-F)N \times 5.585 \times 1.148}{W}$$

W

เมื่อ E = มิลลิลิตรของ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ที่ใช้ในการไตเตรทกับ
สารละลายตัวอย่าง

F = มิลลิลิตรของ $K_2Cr_2O_7$ ที่ใช้ในการไตเตรทกับ Blank

N = ความเข้มข้นเป็น normality ของ $K_2Cr_2O_7$ ที่ใช้ไตเตรท

W = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินที่ใช้วิเคราะห์ (กรัม)

4. การหาปริมาณกำมะถันซัลไฟด์ (Sulfide Sulphur) : ASTM D 114

หลักการ กำมะถันซัลไฟด์จะถูกสกัดออกจากตัวอย่างถ่านหินในรูปไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) โดยสารละลายกรดเกลือ และสารละลายแคดเมียมคลอไรด์ ($CdCl_2$) สามารถคำนวณหาปริมาณกำมะถันซัลไฟด์ได้จากการไตเตรทด้วยสารละลายมาตรฐาน KIO_3 เครื่องมือ Gas-Generating Flask, electric hot plate, beaker

สารเคมี

- น้ำกลั่น

- สารละลาย แอมโมเนียมแคดเมียมคลอไรด์ โดยละลาย 15 กรัม ของ $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ ในน้ำ 150 มล. และสารละลาย NH_4OH 350 มล.

- สารละลายมาตรฐาน KIO_3 0.03 N โดยละลาย 1.0701 กรัม ของ KIO_3 และ 12 กรัม ของ KI ละลายและเจือจาง ให้มีปริมาตรเป็น 1 ลิตร (1 มล. ของสารละลายสมมูลกับ 0.0004809 กรัม ของกำมะถันซัลไฟด์)

- สารละลาย $SnCl_2$ โดยละลาย 10 กรัม ของ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ในสารละลาย $HCl(1+1)$ 7 มล. ต้มให้เดือดและเติมน้ำกลั่น 95 มล.

- น้ำแข็ง โดยละลาย 1 กรัมของแข็งในน้ำกลั่น 5 มล. ทำให้เย็นและละลาย 1 กรัม ของ $NaOH$ 3 กรัม ของ KI ในน้ำกลั่น 10 มล. ทำให้เย็น จากนั้นนำสารละลายทั้งหมดเติมลงในน้ำร้อน 100 มล.

หมายเหตุ Gas-Generating Flask ประกอบด้วยขวดรูปชมพู่ขนาด 500 มล.

ด้านบนปิดด้วยจุกยาง มีท่อนำก๊าซ 2 ท่อ และกรวยแยก 1 อัน เสียบอยู่ บนจุกยาง ท่อนำก๊าซท่อแรกต่อกับถังอากาศ เมื่อเป่าอากาศเข้าไปไล่ก๊าซที่เกิดขึ้นในขวดรูปชมพู่ ท่อนำก๊าซที่สองเป็นทางออกของก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยา และกรวยแยกมีไว้เพื่อเติมสารละลายลงในขวดรูปชมพู่

วิธีทดลอง

1. เตรียมสารละลายสำหรับจับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยเติมสารละลายแอมโมเนียมแคดเมียมคลอไรด์ 15 มล. ในน้ำกลั่น 285 มล. ลงในบีกเกอร์ขนาด 400 มล.
2. ชั่งตัวอย่างถ่านหินอย่างละเอียดประมาณ 1-2 g ในขวดรูปชมพู่ เติมน้ำกลั่น 10 มล. คนให้ทั่ว
3. เติมสารละลาย SnCl_2 25 มล. โดยผ่านทางกรวยแยกคนให้ทั่ว จากนั้นเติมสารละลายกรด HCl (1:3) 100 มล. ผ่านทางกรวยแยกและปิดเกลียวที่อย่างรวดเร็ว คนให้สารละลายผสมกัน
4. ต่อก่อนำก๊าซจากขวดรูปชมพู่ไปยังสารละลายในข้อ 1 พร้อมทั้งเปิดท่ออากาศให้อากาศเข้าไปในขวดรูปชมพู่ เพื่อไล่ก๊าซ H_2S ที่เกิดขึ้นผ่านไปยังสารละลายแอมโมเนียมแคดเมียมคลอไรด์
5. ต้มสารละลายในขวดรูปชมพู่ให้เดือด 5-6 นาที หลังจากสารละลายเดือดแล้ว ยังคงผ่านอากาศต่อไปอีก 3-4 นาที
6. ทำสารละลายแอมโมเนียมแคดเมียมคลอไรด์ ให้เย็นที่อุณหภูมิ $20-30^\circ\text{C}$ เติมน้ำแข็ง 2 มล. และสารละลายกรด HCl (1+1) 40 มล. คนให้ทั่ว นำไปไตเตรทกับสารละลายมาตรฐาน KIO_3 0.03 N จุดยุติเป็นสีน้ำเงิน
7. ทำ Blank correction โดยทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 โดยไม่ใส่ตัวอย่างถ่านหิน

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละกำมะถันซัลไฟด์} = \frac{E(V-B)}{W} \times 100$$

W

เมื่อ E = กำมะถันซัลไฟด์ที่สมมูลกับสารละลาย KIO_3

(กรัม / มล.)

V = มิลลิเมตรของ KIO_3 ที่ใช้ในการไตเตรทกับ
สารละลายตัวอย่าง

B = มิลลิเมตรของ KIO_3 ที่ใช้ในการไตเตรทกับ blank

W = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินที่ใช้วิเคราะห์ (กรัม)

ภาคผนวก ข

วิธีการคำนวณ

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณร้อยละกำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต กำมะถันไพไรต์ และ
กำมะถันซัลไฟด์ ในถ่านหินเหมืองบางปุดำ อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 400°C เวลา
คาร์บอนไนซ์ 0 นาที

คาร์บอนไนซ์ถ่านหิน

น.น. เครื่องปฏิกรณ์	22.4613	กรัม
น.น. ถ่านหินก่อนการคาร์บอนไนซ์	5.6456	กรัม
น.น. ถ่านหินหลังคาร์บอนไนซ์ + น.น. เครื่องปฏิกรณ์	26.7178	กรัม
น.น. ถ่านหินหลังคาร์บอนไนซ์	4.2565	กรัม
กำมะถันรวม		
น.น. ถ่านหินหลังคาร์บอนไนซ์	1.0914	กรัม
คิดเป็น น.น. ถ่านหินก่อนคาร์บอนไนซ์	1.4475	กรัม
น.น. crucible + น.น. BaSO ₄ จากถ่านหิน	30.4134	กรัม
น.น. crucible	31.8416	กรัม
น.น. BaSO ₄ จากถ่านหิน	0.4282	กรัม
น.น. BaSO ₄ จาก Blank	0.0025	กรัม

$$\text{ร้อยละกำมะถันรวม} = \frac{(0.4282 - 0.0025) \times 13.738}{1.4475} = 4.04$$

1.4475

กำมะถันซัลเฟต

น.น. ถ่านหินหลังคาร์บอนไนซ์	1.8962	กรัม
คิดเป็น น.น. ถ่านหินก่อนคาร์บอนไนซ์	2.5150	กรัม
น.น. crucible + น.น. BaSO ₄ จากถ่านหิน	39.6374	กรัม
น.น. crucible	39.8490	กรัม
น.น. BaSO ₄ จากถ่านหิน	0.2116	กรัม
น.น. BaSO ₄ จาก Blank	0.0047	กรัม

$$\text{ร้อยละกำมะถันซัลเฟต} = \frac{(0.2116 - 0.0047) \times 13.738}{2.5150} = 1.13$$

กำมะถันไฟไรต์

ปริมาณ K ₂ Cr ₂ O ₇ ที่ใช้ไตเตรทกับกำมะถันในถ่านหิน	19.3	มล.
ปริมาณ K ₂ Cr ₂ O ₇ ที่ใช้ไตเตรทกับ Blank	0.1	มล.

$$\text{ร้อยละกำมะถันไฟไรต์} = \frac{(19.3 - 0.1) \times 0.02 \times 5.585 \times 1.148}{2.5150}$$

$$= 0.98$$

กำมะถันซัลไฟด์

น.น. ถ่านหินหลังคาร์บอนไนซ์	1.0894	กรัม
คิดเป็น น.น. ถ่านหินก่อนคาร์บอนไนซ์	1.4449	กรัม
ปริมาณ KIO ₃ ที่ใช้ไตเตรทกับกำมะถันในถ่านหิน	15.7	มล.
ปริมาณ KIO ₃ ที่ใช้ไตเตรทกับ Blank	0.1	มล.

$$\text{ร้อยละกำมะถันซัลไฟด์} = \frac{(15.7 - 0.1) \times 0.0004809 \times 100}{1.4449}$$

$$= 0.52$$

กำมะถันอินทรีย์

$$\text{ร้อยละกำมะถันอินทรีย์} = 4.04 - 1.13 - 0.98 - 0.52 = 1.41$$

98

ประวัติผู้เขียน

นางสาว สมฤดี ริมพะสุต เกิดเมื่อวันที่ 1 พฤศจิกายน พ.ศ.2508 ที่อำเภอเมือง
จังหวัดจันทบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์ สาขาเคมี มหาวิทยาลัย
ศรีนครินทรวิโรฒ บางแสน เมื่อปีการศึกษา 2530 และเข้าศึกษาต่อที่คณะวิทยาศาสตร์ สาขา
เคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2531

