จลนพลศาสตร์และความว่องไวต่อปฏิกิริยาของถ่านชาร์จากถ่านหินในประเทศไทย

นางสาว สุภาภรณ์ เศวตาภรณ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2547

ISBN 974 - 53 - 2119 - 2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

KINETICS AND REACTIVITY OF THAI COAL CHARS

Miss Supaporn Sawettaporn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement

for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974 - 53 - 2119 - 2

หัวข้อวิทยานิพนธ์	จลนพลศาสตร์และความว่องไวต่อปฏิกิริยาของถ่านชาร์จากถ่านหินในประเทศไทย
โดย	นางสาว สุภาภรณ์ เศวตาภรณ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุณยเกียรติ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุณยเกียรติ)

.... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์)

.... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

.... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา)

สุภาภรณ์ เศวตาภรณ์ : จลนพลศาสตร์และความว่องไวต่อปฏิกิริยาของถ่านชาร์จากถ่านหินในประเทศไทย (KINETICS AND REACTIVITY OF THAI COAL CHARS) **อ. ที่ปรึกษา: รศ. กัญจนา บุณยเกียรติ, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์** 123 **หน้า**. ISBN 974-532-119-2.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิ ขนาดอนุภาค แร่ธาตุในถ่านหินและภาวะการไพโรไลส์ที่ส่งผลต่อสมบัติและความว่องไวต่อปฏิกิริยาของถ่านชาร์ โดยการไพโรไลส์ถ่านหินศักดิ์ลิกไนต์ แหล่งลี้ จังหวัดลำพูนและศักดิ์ซับบิทูมินัส แหล่งลำปาง จังหวัดลำปาง ขนาดอนุภาค <75 และ 150 - 250 ไมโครเมตรในเครื่องปฏิกรณ์แบบ drop tube ที่อุณหภูมิ 500 - 900 องศาเซลเซียส จากนั้นนำถ่านชาร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ drop tube/fixed bed ที่อุณหภูมิ 900 - 1,100 องศาเซลเซียส

ติดตามอัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วยการวัดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นกับเวลา และวิเคราะห์ในเทอมของความว่องไวและพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา พบว่าอัตราแกซิฟายถ่านชาร์ขึ้นกับอุณหภูมิแกซิฟายและสมบัติเบื้องต้นของถ่านชาร์โดยปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันเกิดได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ถ่านชาร์จากถ่านหินลิกไนต์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าถ่านชาร์จากถ่านหินซับบิทูมินัส และถ่านชาร์ขนาดอนุภาค <75 ไมโครเมตรมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าถ่านชาร์ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร เนื่องมาจากอิทธิพลของสารอนินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบในถ่านหินเริ่มต้น ซึ่งถ่านชาร์ที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่าถ่านชาร์ที่ไม่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์อย่างเห็นได้ชัด แต่ผลของอุณหภูมิไพโรไลส์ถ่านหินต่อความว่องไวของถ่านชาร์ไม่เด่นชัดมากนัก อัตราการแกซิฟายถ่านชาร์นี้สามารถอธิบายจลนพลศาสตร์ได้ด้วยแบบจำลองแกนกลางหดตัว (Shrinking - core model) โดยมีค่าพลังงานกระตุ้นของถ่านชาร์จากถ่านหินลิกไนต์และซับบิทูมินัสอยู่ในช่วง 44 - 69 และ 51 - 66 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ และสารอนินทรีย์ในถ่านชาร์มีส่วนช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา

ภาควิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต...
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา......................................
ปีการศึกษา	2547	ลายมือชื่ออาจารย์ทีปรึกษาร่วม................................

4572551923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEY WORD: THAI COAL CHAR / PYROLYSIS / KINETIC / REACTIVITY

SUPAPORN SAWETTAPORN: KINETICS AND REACTIVITY OF THAI COAL CHARS. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. KUNCHANA BUNYAKIAT, THESIS COADVISOR: ASST. PROF. BOONYARACH KITIYANAN, Ph.D. 123 pp. ISBN 974-532-119-2.

The objective of this research is to study the effects of pyrolysis temperature, particle size and inorganic matter on reactivity of char. Two size ranges (<75 μm and 150 - 250 μm) of Ban Pu lignite and Lampang subbituminous coals were pyrolyzed in a drop tube furnace reactor in nitrogen atmosphere at 500 - 900 °C. After that, gasification rate of these coal chars with carbon dioxide were determined at 900 - 1,100 °C.

The result is analyzed in terms of; reaction rate and reactivity of char - CO_2 gasification, and activation energy. It was found that gasification rates depend on reaction temperature and chars properties. By increasing the temperature, gasification rate of these coal chars increase. Lignite chars have higher gasification reactivity than subbituminous chars. For <75 μm chars, gasification reactivity is higher than 150 - 250 μm chars from resources due to the higher inherent content of inorganic matter. Comparison of gasification both rates and reactivity indices of chars from demineralized coal and from untreated coals show that chars from the latter have higher reactivity. Pyrolysis temperature shows little effect on gasification reactivity. Shrinking - core model can best describe the experimental results. The apparent activation energy of lignite chars and subbituminous chars are 44 - 69, 51 - 66 kJ/mol respectively. It is also found that the presence of inorganic matter in chars reduces the activation energy.

Department	Chemical Technology	Student's signature..................................
Field of study	Chemical Technology	Advisor's signature..................................
Academic year	2004	Co-advisor's signature............................

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุณยเกียรติ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้คำแนะนำ

ขอขอบคุณบริษัท บ้านปู อินเตอร์เนชันแนล จำกัด(มหาชน) ที่กรุณาอนุเคราะห์ให้ตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการทำวิทยานิพนธ์นี้ ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่ให้ทุนอุดหนุนงานวิจัยนี้ ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาช่วยเหลือพร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการจนงานวิจัยสำเร็จลงด้วยดี ขอขอบคุณ คุณสนิท ปรีนคร ที่ช่วยเหลือซ่อมสร้างเครื่องมือบางส่วนที่ใช้ในงานวิจัย ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและผู้อยู่เบื้องหลังทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา พี่ น้อง ที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย. .... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .... จ

กิตติกรรมประกาศ .... ฉ

สารบัญ. .... ช

สารบัญตาราง .... ญ

สารบัญรูปภาพ .... ฏ

บทที่

1. บทนำ 1

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา 1

1.2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย 2

1.3. ขอบเขตของการวิจัย 2

1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 2

1.5. วิธีดำเนินการวิจัย 3

2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 4

2.1. การแปรรูปถ่านหิน 4

2.2. ไพโรไลซิสของถ่านหิน 5

2.2.1. อิทธิพลต่อไพโรไลซิส 9

2.3. แกซิฟิเคชัน 11

2.3.1. การแกซิฟายถ่านชาร์ 13

2.3.2. เทอร์โมไดนามิกส์ของการแกซิฟาย 13

2.3.3. จลนพลศาสตร์ของการแกซิฟายถ่านหิน 15

2.3.4. ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวในการแกซิฟาย 17

2.4. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 19

2.5. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในประเทศไทย 23

3. เครื่องมือและวิธีการดำเนินการวิจัย 26

3.1. การเตรียมตัวอย่างถ่านหิน 26

3.1.1. ถ่านหินที่ใช้ในการทดลอง 26

3.1.2. อุปกรณ์ในการเตรียมตัวอย่างถ่านหิน 26

3.1.3.วิธีการบดและแบ่งตัวอย่างถ่านหิน 26
3.2.การเตรียมตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการทดลอง 27
3.3.การล้างสารอนินทรีย์ออกจากถ่านหิน... 27
3.4.การวิเคราะห์ถ่านหิน... 28
3.5.การไพโรไลส์ถ่านหิน... 29
3.6.การแกซิฟายถ่านชาร์... 31
3.7.การตรวจสอบก๊าซด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ... 32
3.8.ตัวแปรที่ทำการศึกษา... 33
4. ผลการทดลอง... 34
4.1.สัญลักษณ์ที่ใช้... 34
4.2.ผลการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของถ่านหิน... 34
4.2.1.ผลการวิเคราะห์ถ่านหินแบบประมาณ 34
4.2.2.ผลการวิเคราะห์ถ่านหินแบบแยกธาตุ 38
4.2.3.ผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันและค่าความร้อน 41
4.2.4.ผลการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET... 42
4.2.5.ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายนอกด้วยเครื่อง
Scanning Electron Microscope (SEM)... 42
4.2.6.ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ในเถ้าถ่านหิน 43
4.2.7.เปรียบเทียบสมบัติของถ่านหินบ้านปูระหว่างถ่านหินที่ผ่านการล้างและ
ไม่ล้างสารอนินทรีย์... 44
4.3.ผลการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของถ่านชาร์... 46
4.3.1.ผลการวิเคราะห์ถ่านชาร์แบบประมาณโดยเทคนิคทางความร้อน....... 46
4.3.2.ผลการวิเคราะห์ถ่านชาร์แบบแยกธาตุ 47
4.3.3.ผลการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET... 47
4.3.4.ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายนอกของถ่านชาร์ 47
4.4.ผลการแกซิฟายถ่านชาร์ 47
4.4.1.อิทธิพลของอุณหภูมิไพโรไลส์ต่ออัตราการแกซิฟายถ่านชาร์... 47
4.4.2.อิทธิพลของขนาดอนุภาคถ่านชาร์ต่ออัตราการแกซิฟายถ่านชาร์ 58
4.4.3.อิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่ออัตราแกซิฟายถ่านชาร์... 58
4.5.ความว่องไวในการแกซิฟาย... 64
4.5.1.อิทธิพลของอุณหภูมิไพโรไลส์ต่อความว่องไวของถ่านชาร์... 65

4.5.2.อิทธิพลของขนาดอนุภาคต่อความว่องไวของถ่านชาร์....................... 67
4.5.3.อิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่อความว่องไวของถ่านชาร์....................... 68
4.6.จลนพลศาสตร์ของการแกซิฟาย 69
5. วิจารณ์ สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ 76
5.1.สมบัติเบื้องต้นของถ่านหิน 76
5.2.สมบัติของถ่านชาร์ 77
5.3.การแกซิฟายถ่านชาร์... 79
5.4.อิทธิพลของอุณหภูมิไพโรไลส์ถ่านหินต่อความว่องไวของถ่านชาร์ 79
5.5.อิทธิพลของขนาดอนุภาคถ่านชาร์ต่อความว่องไวของถ่านชาร์ 79
5.6.อิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่อความว่องไวของถ่านชาร์... 80
5.7.ความสัมพันธ์ระหว่างความว่องไวกับสมบัติของถ่านชาร์.................................... 80
5.8.จลนพลศาสตร์ของการแกซิฟาย 80
5.9.ข้อเสนอแนะ 81
5.10.ข้อผิดพลาดจากการทดลอง... 81
รายการอ้างอิง... 83
ภาคผนวก ก 88
ภาคผนวก ข 94
ภาคผนวก ค 95
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 109

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของถ่านหินศักดิ์ต่างๆ 4
ตารางที่ 2.2 ปฏิกิริยาที่เกิดในการแกซิฟายถ่านหิน.. 12
ตารางที่ 2.3 สมการอัตราการแกซิฟายและค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของถ่านชาร์ 24
ตารางที่ 3.1 ภาวะการทดลอง.. 33
ตารางที่ 4.1 รหัสย่อของตัวอย่างในการทดลองต่างๆ.. 34
ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปูและลำปางแบบประมาณตามวิธีมาตรฐาน
ASTM D3172 - 3175 36
ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปูและลำปางแบบประมาณ
โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน... 37
ตารางที่ 4.4 โปรแกรมการวิเคราะห์แบบประมาณโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน............ 38
ตารางที่ 4.5 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปูและลำปางแบบประมาณ (ถ่านหิน
ผึ่งแห้ง) ระหว่างวิธีมาตรฐาน ASTM กับการใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน........ 39
ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปูและลำปางแบบประมาณ (ถ่านหิน
แห้ง) ระหว่างวิธีมาตรฐาน ASTM กับการใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน........... 40
ตารางที่ 4.7 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปูและลำปางแบบประมาณ
(ถ่านหินแห้ง, ไม่รวมเถ้า) ระหว่างวิธีมาตรฐาน ASTM กับการใช้เครื่องวิเคราะห์
ทางความร้อน.. 41
ตารางที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปูและลำปางแบบแยกธาตุ (ถ่านหินแห้ง) 41
ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ในเถ้าถ่านหินด้วยเทคนิค XRF 43
ตารางที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ในเถ้าถ่านหินด้วยเทคนิค XRF 44
ตารางที่ 4.11 ผลการเปรียบเทียบสมบัติของถ่านหินบ้านปูระหว่างถ่านหินที่ผ่านการล้าง
และไม่ล้างสารอนินทรีย์.. 45
ตารางที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์ถ่านชาร์แบบประมาณ 48
ตารางที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์ถ่านชาร์แบบแยกธาตุ (ถ่านชาร์แห้ง)....................................... 49
ตารางที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านชาร์.. 49
ตารางที่ 4.15 ค่า Reactivity index (R_S) ของถ่านชาร์บ้านปูและลำปาง 64
ตารางที่ 4.16 ค่า Reactivity index (R_S) ของถ่านชาร์บ้านปูที่ผ่านการล้างและ
ไม่ล้างสารอนินทรีย์... 69
ตารางที่ 4.17 ค่าคงที่ปฏิกิริยาและค่าพลังงานกระตุ้นการแกซิฟายของถ่านชาร์บ้านปู 72

ตารางที่ 4.18 ค่าคงที่ปฏิกิริยาและค่าพลังงานกระตุ้นการแกซิฟายของถ่านชาร์บ้านปู
ที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์แล้ว 73
ตารางที่ 4.19 ค่าคงที่ปฏิกิริยาและค่าพลังงานกระตุ้นการแกซิฟายของถ่านชาร์ลำปาง 74
ตารางที่ 4.20 เปรียบเทียบค่าพลังงานกระตุ้นจากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่ผ่านมา 75
ตารางที่ ข1 ค่าความแตกต่างที่ยอมรับได้ของการตรวจสอบซ้ำ (repeatability)
และการตรวจสอบใหม่ (reproducibility) 94
ตารางที่ ค1.1 เวลา retention และพื้นที่ขององค์ประกอบจากการฉีดก๊าซมาตรฐาน 2 ครั้ง 96
ตารางที่ ค1.2 retention time และพื้นที่ใต้พีคขององค์ประกอบจากการฉีดก๊าซที่ได้จาก
การแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร
อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส
เก็บก๊าซที่เวลา 0 - 1 และ 1 - 2 นาที 97
ตารางที่ ค2.1 ตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์กับเวลา........................ 100
ตารางที่ ค4.1 ค่าคงที่ปฏิกิริยาและพลังงานกระตุ้นของถ่านชาร์บ้านปู................................. 107
ตารางที่ ค5.1 ผลการเปรียบเทียบปริมาณสารอนินทรีย์ในถ่านหินด้วยเทคนิค XRF............... 108

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 ลักษณะทางโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลถ่านหิน 6
รูปที่ 2.2 ตัวอย่างกลุ่มโมเลกุลจากการสลายตัวของถ่านหินเมื่อได้รับความร้อน 7
รูปที่ 2.3 ตัวอย่าง Volatile release profile ของถ่านหินบิทูมินัสจากสกอตแลนด์และอัฟริกาใต้ .. 9
รูปที่ 2.4 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบก๊าซที่ภาวะสมดุล 14
รูปที่ 2.5 อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนกับไอน้ำที่มีต่อองค์ประกอบก๊าซที่ภาวะสมดุล 14
รูปที่ 2.6 การเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคของแข็งตามแบบจำลองโฮโมจีเนียส 15
รูปที่ 2.7 การเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคของแข็งตามแบบจำลองแกนกลางหดตัว 16
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการไพโรไลส์ 29
รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการแกซิฟาย 31
รูปที่ 4.1 ลักษณะพื้นผิวของถ่านหิน 42
รูปที่ 4.2 ลักษณะพื้นผิวของถ่านหินบ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร 46
รูปที่ 4.3 ลักษณะพื้นผิวของถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร
ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ 50
รูปที่ 4.4 ลักษณะพื้นผิวของถ่านชาร์ลำปางขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร
ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ 51
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูกับเวลา
ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ และอุณหภูมิแกซิฟาย 900 องศาเซลเซียส 52
รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูกับเวลา
ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ และอุณหภูมิแกซิฟาย 1,000 องศาเซลเซียส 53
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูกับเวลา
ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ และอุณหภูมิแกซิฟาย 1,100 องศาเซลเซียส 54
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์ลำปางกับเวลา
ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆและอุณหภูมิแกซิฟาย 900 องศาเซลเซียส 55
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์ลำปางกับเวลา
ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ และอุณหภูมิแกซิฟาย 1,000 องศาเซลเซียส 56
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์ลำปางกับเวลา
ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ และอุณหภูมิแกซิฟาย 1,100 องศาเซลเซียส 57

รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูกับเวลา
ที่อุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ 59
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์ลำปางกับเวลา
ที่อุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ 60
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปู
อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียสที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์กับเวลา
ที่อุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ 61
รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปู
อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียสที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์กับเวลา
ที่อุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ 62
รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปู
อุณหภูมิไพโรไลส์ 900 องศาเซลเซียสที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์กับเวลา
ที่อุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ 63
รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปู
ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ 65
รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟายถ่านชาร์ลำปาง
ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ 66
รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟายถ่านชาร์
ที่ภาวะต่างๆ 67
รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟาย
ถ่านชาร์บ้านปูและลำปาง 70
รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปู
ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร ที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์........ 71
รูปที่ ค1.1 โครมาโทแกรมที่ได้จากการฉีดก๊าซมาตรฐานครั้งที่ 1 95
รูปที่ ค1.2 โครมาโทแกรมที่ได้จากการฉีดก๊าซมาตรฐานครั้งที่ 2 95
รูปที่ ค1.3 โครมาโทแกรมที่ได้จากการฉีดก๊าซจากการแกซิฟายที่เวลา 0 - 1 นาที 97
รูปที่ ค1.4 โครมาโทแกรมที่ได้จากการฉีดก๊าซจากการแกซิฟายที่เวลา 1 - 2 นาที 97
รูปที่ ค2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลา 101
รูปที่ ค2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์กับเวลา 101
รูปที่ ค3.1 ผลทดสอบแบบจำลองกับผลการแกซิฟายถ่านชาร์
อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส 103

รูปที่ ค3.2 ผลทดสอบแบบจำลองกับผลการแกซิฟายถ่านชาร์
อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส 104
รูปที่ ค3.3 ผลทดสอบแบบจำลองกับผลการแกซิฟายถ่านชาร์
อุณหภูมิไพโรไลส์ 900 องศาเซลเซียส 105
รูปที่ ค4.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(1-(1-X)^{1/3})$ กับเวลา.. 106
รูปที่ ค4.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง ln(k) กับอุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ.. 108

บทที่ 1

บทนำ

1.1. <u>ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา</u>

ถ่านหินที่พบในประเทศไทยมีคุณภาพหลากหลายตั้งแต่ต่ำสุดคือ ลิกไนต์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัสและเซมิแอนทราไซต์ในปริมาณที่แตกต่างกันออกไป แต่ถ่านหินที่พบส่วนใหญ่มีคุณภาพต่ำ คือ ลิกไนต์กับซับบิทูมินัส ซึ่งมีปริมาณสำรองที่ประเมินได้ปี พ.ศ. 2546 ประมาณ 2,140 ล้านตัน และในปี 2547 มีการผลิตทั้งสิ้น 16.657 ล้านตัน เพิ่มขึ้นจากปีที่ผ่านมาร้อยละ 6.4 ประมาณร้อยละ 83 เป็นการผลิตจากเหมืองแม่เมาะและกระบี่ของการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย ที่เหลืออีกร้อยละ 17 เป็นการผลิตจากเหมืองเอกชน[1] ถ่านหินลิกไนต์ที่ผลิตได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์เพื่อเป็นเชื้อเพลิง เช่น เป็นเชื้อเพลิงเพื่อการผลิตกระแสไฟฟ้า การถลุงโลหะ การผลิตปูนซีเมนต์ บ่มใบยาสูบ อุตสาหกรรมผลิตอาหารและอุตสาหกรรมต่างๆ ที่ใช้หม้อน้ำร้อนในกระบวนการ

นอกจากประโยชน์ด้านเชื้อเพลิงแล้ว ยังสามารถใช้ประโยชน์ถ่านหินในด้านอื่นๆ ได้อีกมาก เช่น โดยผ่านกระบวนการแปรรูปผลิตถ่านสังเคราะห์ (activated carbon) ซึ่งเป็นสารดูดกลิ่นใช้ในเครื่องกรองน้ำ และเครื่องใช้ต่างๆ ที่ต้องการประโยชน์ด้านการดูดซับกลิ่น คาร์บอนไฟเบอร์ (carbon fiber) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความแข็งแกร่ง แต่มีน้ำหนักเบา และสารเคมีต่างๆ เช่น สารประกอบแอโรแมติก (aromatics) สารประกอบแนฟทาลีน (naphthalenes) สารประกอบฟีนอล (phenols) เป็นต้น

ในขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินด้วยกระบวนการทางความร้อน (thermal process) ต้องผ่านขั้นตอนการสลายโครงสร้างด้วยความร้อน (pyrolysis) ก่อน ผลผลิตในขั้นตอนนี้ คือ ถ่านชาร์ (char) และสมบัติของถ่านชาร์มีผลต่อการแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงต่อไป ไม่ว่าจะเป็นการแกซิฟาย การผลิตเป็นเชื้อเพลิงเหลว หรือการเผาไหม้ จึงมีงานวิจัยที่ศึกษาการไพโรไลส์ถ่านหินกันมาก เพราะสามารถนำความรู้ไปปรับปรุงการแปรรูปในขั้นตอนถัดไปได้

การไพโรไลส์ถ่านหิน ขึ้นอยู่กับภาวะ ตัวแปร และสมบัติของถ่านหินเริ่มต้น ตัวแปรทางเคมีที่สำคัญ ได้แก่ ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์และอนินทรีย์ และชนิดของบรรยากาศที่ใช้ไพโรไลส์ ส่วนตัวแปรทางกายภาพที่สำคัญ ได้แก่ ความดัน อุณหภูมิ ขนาดอนุภาค อัตราการให้ความร้อนและเวลาในการไพโรไลส์ สำหรับสมบัติของถ่านหินนอกจากศักดิ์ถ่านหินแล้ว องค์ประกอบของสารอนินทรีย์ก็มีผลต่อการไพโรไลส์ด้วย

เนื่องจากประเทศไทยมีงานวิจัยด้านถ่านหินและกระบวนการแปรรูปต่างๆ อยู่น้อยมาก และประเทศไทยมีแหล่งถ่านหินที่มีศักยภาพสูงที่น่าจะพัฒนาเป็นแหล่งพลังงานทดแทนปิโตรเลียมต่อไปได้ ในงานวิจัยนี้ ศึกษาถ่านหินจากแหล่งลี้ เหมืองบ้านปู จังหวัดลำพูน และแหล่งลำปาง จังหวัดลำปาง โดยแบ่งการทดลองเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเป็นการไพโรไลส์ถ่านหินจะศึกษาผลของอุณหภูมิ ขนาดอนุภาคและแร่ธาตุในถ่านหินที่ส่งผลต่อสมบัติถ่านชาร์ และขั้นตอนที่สองเป็นการนำถ่านชาร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อศึกษาถึงความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของถ่านชาร์

1.2. <u>วัตถุประสงค์ของการวิจัย</u>

1.2.1. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการไพโรไลส์ถ่านหิน เพื่อให้ได้ถ่านชาร์ที่ภาวะต่างๆ กัน

1.2.2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของถ่านชาร์ต่อความว่องไวในปฏิกิริยาแกซิฟายถ่านชาร์ในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

1.2.3. เปรียบเทียบอัตราการแกซิฟายถ่านชาร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

1.3. <u>ขอบเขตของการวิจัย</u>

1.3.1. วิเคราะห์สมบัติของถ่านหินชนิดต่างๆ ที่จะนำมาไพโรไลส์ และผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่ได้จากภาวะแตกต่างกัน โดยทำการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) วิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis) การวิเคราะห์องค์ประกอบสารอนินทรีย์ และโลหะหนัก พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน ปริมาณกำมะถัน และค่าความร้อน (heating value) เป็นต้น

1.3.2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการไพโรไลส์ถ่านหิน

1.3.3. ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของถ่านชาร์ที่ได้

1.3.4. ศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของถ่านชาร์ที่ภาวะต่างๆ

1.4. <u>ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ</u>

1.4.1. เป็นข้อมูลให้ทราบถึงภาวะที่เหมาะสมในการผลิตถ่านชาร์จากถ่านหินที่มีในประเทศไทย เพื่อให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างเหมาะสม

1.4.2. ได้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ เพื่อเป็นแนวทางในการขยายส่วนเครื่องมืออุปกรณ์ต่างๆ ในการพัฒนาถ่านหินมาใช้ประโยชน์ในภาคอุตสาหกรรมต่อไป

1.5. <u>วิธีดำเนินการวิจัย</u>

1.5.1. ค้นคว้าทฤษฎีและรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ถ่านชาร์จากการไพโรไลส์ถ่านหินชนิดต่างๆและสมบัติต่างๆ เพื่อใช้เป็นข้อมูลและวางแผนการดำเนินงาน การศึกษา ทดลอง ตลอดจนศึกษาข้อมูลของถ่านหินที่นำมาใช้

1.5.2. เตรียมตัวอย่างถ่านหินจากแหล่งลี้ จังหวัดลำพูน และแหล่งลำปาง จังหวัดลำปาง ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์เพื่อใช้ในการทดลอง

1.5.3. สังเคราะห์ถ่านชาร์ โดยไพโรไลส์ถ่านหินในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย ศึกษาผลของอุณหภูมิ ขนาดอนุภาคและแร่ธาตุที่มีอยู่ในถ่านหิน โดยควบคุมตัวแปรอื่นๆ ให้คงที่

1.5.4. นำถ่านชาร์ที่ได้มาศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น ความหนาแน่น พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน เป็นต้น และนำถ่านชาร์มาทำปฏิกิริยาแกซิฟายด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อศึกษาความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของถ่านชาร์

1.5.5. วิเคราะห์ข้อมูล และสรุปผลครั้งแรก

1.5.6. ค้นคว้าข้อมูลและทำการทดลองเพิ่มเติมหากผลการทดลองที่ได้ยังไม่สมบูรณ์ หรือสรุปผลไม่ได้อย่างชัดเจน

1.5.7. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลที่ได้และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. <u>การแปรรูปถ่านหิน</u> [2]

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงใต้พิภพ (fossil fuels) ชนิดหนึ่ง เกิดจากการเน่าเปื่อยทับถมของซากพืช ซากสัตว์ซึ่งอาจสะสมกันอยู่ชายฝั่งทะเล บริเวณน้ำกร่อย น้ำจืด หรือแผ่นดินที่ชื้นแฉะในขณะเดียวกัน เกิดการกร่อนของดินตกตะกอนลงทับถมกับซากพืชทำให้เกิดการเน่าเปื่อยผุพังกลายสภาพเป็นถ่านพีต (peat) ก่อนแล้วจึงเปลี่ยนแปลงต่อไปภายใต้ภาวะความดันและอุณหภูมิ เนื่องจากการปิดทับด้วยโคลนและตะกอนตลอดจนการเคลื่อนทับของชั้นหิน ซึ่งทำให้เนื้อถ่านหินแน่นแข็งขึ้น สูญเสียน้ำ ออกซิเจนและไฮโดรเจนมากขึ้น มีปริมาณคาร์บอนองค์ประกอบสูงขึ้นตามลำดับ ดังนี้ ลิกไนต์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัส ไปจนถึงแอนทราไซต์ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของถ่านหินศักดิ์ต่างๆ [3]

Material	Mass Percent		
	Carbon	Hydrogen	Oxygen
Wood (cellulose)*	44	6	50
Peat*	59	6	35
Lignite	71	5	24
Subbituminous coal	74	5	21
Bituminous coal	84	5	11
Anthracite	94	3	3
Graphite*	100	-	-

** Not a coal.*

การใช้ประโยชน์จากถ่านหินโดยตรงอาจทำได้โดยการใช้เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้ให้พลังงานความร้อน แต่เนื่องจากถ่านหินที่พบในประเทศไทยส่วนใหญ่เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำ ให้ค่าความร้อนน้อย และยังมีแร่ธาตุเจือปนในปริมาณสูง ซึ่งเมื่อเกิดการเผาไหม้แล้วจะก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และไม่สะดวกเท่าการใช้เชื้อเพลิงเหลวและก๊าซ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาวิธีการแปรรูปถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดและสะดวกกับการใช้งาน (synthetic fuels) โดยกระบวนการแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงรูปแบบต่างๆ ได้ดังนี้

2.1.1. กระบวนการทำให้เป็นเชื้อเพลิงแข็ง (carbonization) เป็นกระบวนการซึ่งได้ผลิตภัณฑ์ คือ ถ่านโค้ก (coke) และผลผลิตพลอยได้ คือ ก๊าซถ่านหินและของเหลวจากรีทอร์ท

2.1.2. กระบวนการทำให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (liquefaction) เป็นการผลิตเชื้อเพลิงเหลวเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันปิโตรเลียม โดยการทำให้องค์ประกอบของถ่านหินละลายลงในตัวทำละลายแล้วเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) ภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เข้าร่วมด้วย ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องใช้เทคโนโลยีสูงและจัดได้ว่าก้าวหน้าที่สุด

2.1.3. กระบวนการทำให้เป็นก๊าซเชื้อเพลิง (gasification) เป็นกระบวนการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงจากถ่านหิน โดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วน กับอากาศและออกซิเจนและหรือไอน้ำ

ซึ่งกระบวนการแปรรูปถ่านหินทั้ง 3 กระบวนการ ถ่านหินต้องเกิดการสลายโครงสร้างในขั้นตอนการไพโรไลส์ ซึ่งเป็นขั้นตอนแรกที่สารประกอบอินทรีย์ในถ่านหินเกิดการสลายตัวไปบางส่วนและให้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ ถ่านชาร์ ซึ่งเป็นผลผลิตขั้นกลางที่มีความสำคัญต่ออัตราเร็วและความว่องไวในปฏิกิริยาขั้นถัดไป

2.2. <u>ไพโรไลซิสของถ่านหิน</u> [3]

ไพโรไลซิส คือ การสลายองค์ประกอบของสารอินทรีย์ด้วยความร้อนในภาวะที่ไม่มีหรือจำกัดอากาศ นอกจากนี้ยังมีคำที่มีความหมายเหมือนไพโรไลซิส คือ thermal decomposition, devolatilization และ destructive distillation สำหรับไพโรไลซิสของถ่านหินที่ต้องการถ่านชาร์เป็นผลิตภัณฑ์หลักเรียกว่า คาร์บอไนเซชัน (carbonization)

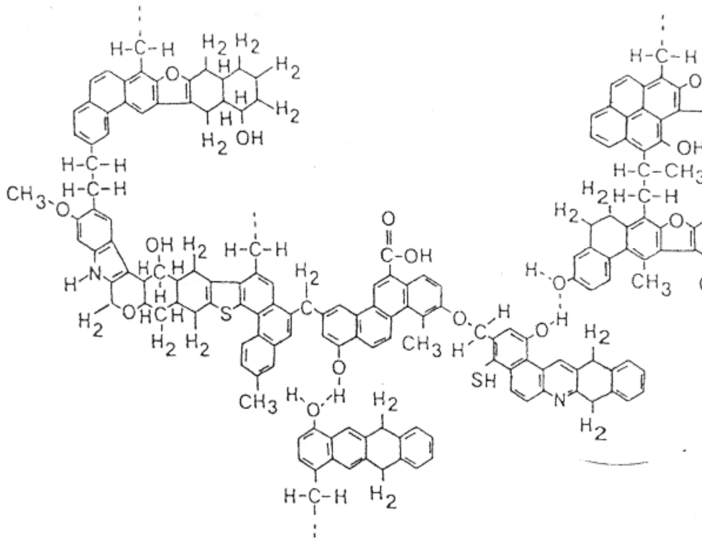
โครงสร้างทางเคมีหรือสูตรโมเลกุลในถ่านหินยังไม่เป็นที่แน่ชัด แต่ Solomon P.R. และคณะ [4] เสนอสมมติฐานว่า ถ่านหินประกอบด้วยโมเลกุลของวงแหวนอะโรมาติก (aromatic) และไฮโดรอะโรมาติก (hydroaromatic) ที่เชื่อมกันด้วยโมเลกุลอะลิฟาติก (aliphatic) ภายในโมเลกุลยังประกอบด้วยอะตอมของธาตุออกซิเจน ไนโตรเจน กำมะถันและหมู่ฟังก์ชัน (function group) ต่างๆ รวมอยู่ด้วย

โครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ตามสมบัติทางเคมี คือ ส่วนโครงสร้างอินทรีย์ (organic structure) และส่วนที่เป็นสารประกอบแร่ธาตุ

- โครงสร้างอินทรีย์ (organic structure)

ถ่านหินแอนทราไซต์มีคาร์บอน 90 - 97 ส่วน ไฮโดรเจน 3 - 5 ส่วน ออกซิเจน 1 - 3 ส่วน มีกำมะถันและไนโตรเจน ในส่วนโครงสร้างอินทรีย์ 1 - 2 ส่วน เมื่อคิดจากพื้นฐานของอัตราส่วน โดยน้ำหนักอะตอมของธาตุ (aromatic ratio) พบว่าไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในโครงสร้างถ่านหิน เมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอนและออกซิเจนต่อคาร์บอนจะลดลง

โครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ จะเชื่อมโยงกันด้วยพันธะเคมีเป็น crosslinked polymer และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างพอลิเมอร์ (polymer chain) ที่พบในถ่านหินบิทูมินัส การวัดความสามารถของการเป็นผลึก (crystallinity) ของถ่านหินโดยใช้ X-ray Scattering technique พบว่าเมื่อลำดับถ่านหินสูงขึ้น aromatic ring จะเชื่อมกันมากขึ้นและผลึกมีลักษณะคล้าย กราไฟต์ แสดงดังรูป 2.1



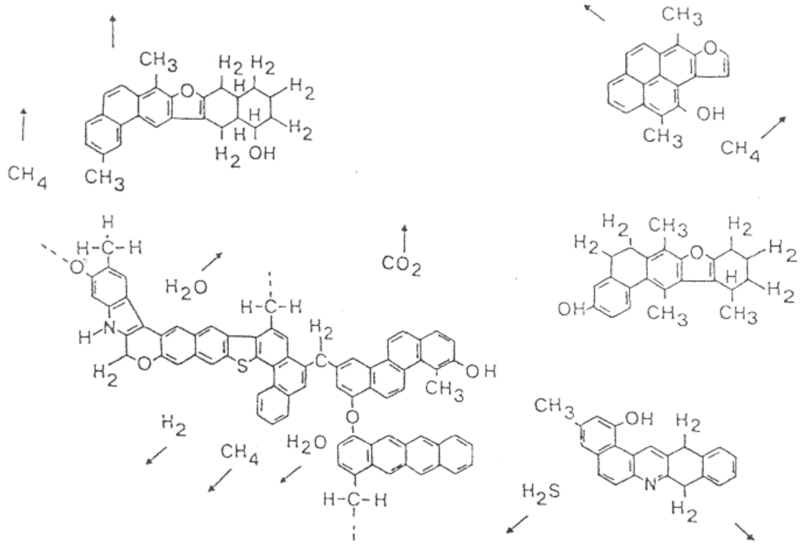
รูปที่ 2.1 ลักษณะทางโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลถ่านหิน [5]

- สารประกอบแร่ธาตุ

ซิลิกอนเป็นธาตุที่พบมากที่สุด นอกจากนี้ยังมีอลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และโปตัสเซียม ธาตุเหล่านี้รวมตัวกันเป็นสารประกอบหรือรวมตัวกับอะตอมของธาตุอื่นๆ ให้สารประกอบต่างๆ มากมาย ซึ่งสามารถจัดแบ่งเป็น 5 กลุ่ม ได้แก่

- กลุ่มอลูมิโนลิซิเกต (aluminosilicate) หรือดินเหนียว (clay) จัดเป็นกลุ่มแร่ธาตุที่มีมากที่สุดในถ่านหินได้แก่ เคโอลิไนต์ (kaolinite) อิลไลต์ (illite) เป็นต้น
- กลุ่มซัลไฟด์ (sulfide) ได้แก่ ไพไรต์ (pyrite) มาร์คาร์ไซต์ (marcasite)
- กลุ่มคาร์บอเนต (carbonates) ได้แก่ โดโลไมต์ (dolomite) แคลไซต์ (calcite) และแองเคอไรต์ (ankerite)
- กลุ่มซัลเฟต (sulfate) เป็นแร่ธาตุที่พบหลังจากการออกซิไดส์ (oxidize) ของไพไรต์
- กลุ่มซิลิกา (silica) ได้แก่ ควอตซ์ (quartz) เป็นต้น

เมื่อโมเลกุลของถ่านหินได้รับความร้อนจะเกิดการสลายตัว วงแหวนไฮโดรอะโรมาติกและแขนอะลิฟาติกซึ่งแตกตัวออกง่ายที่สุด ทำให้กลุ่มโมเลกุลวงแหวนอะโรมาติกแตกออกเป็นโมเลกุลขนาดเล็กลง ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างกลุ่มโมเลกุลจากการสลายตัวของถ่านหินเมื่อได้รับความร้อน [5]

กลุ่มโมเลกุลย่อยเหล่านี้ คือ น้ำมันทาร์ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งโครงสร้างวงแหวนและโครงสร้างอะโรมาติกไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนักแต่มีการแตกหักของกลุ่มที่เกาะอยู่กับวงแหวนและโครงสร้างที่เป็นอะลิฟาติก ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากการสลายตัวของกลุ่มคาร์บอกซิล (R_2-C=O) น้ำจากกลุ่มไฮดรอกซิล (R-OH) ก๊าซมีเทนจากกลุ่มอะลิฟาติก (CH_2-CH_2) ไฮโดรเจนซัลไฟด์จากกลุ่มซัลไฟด์ (R-S-R) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากกลุ่มอีเทอร์ (R-O-R) นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติกในน้ำมันทาร์จะแตกตัวและจัดเรียงตัวใหม่ ทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ก๊าซคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) จากวงแหวนไทโอฟีน ก๊าซไฮโดรเจนไซยาไนด์ (HCN) จากวงแหวนที่มีไนโตรเจน และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากกลุ่มอีเทอร์ที่เกาะตัวกันแน่น ในขณะเดียวกันถ่านชาร์ก็จะเป็นกราไฟต์มากขึ้น

จากการสลายตัวของโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหิน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของเชื้อเพลิงแบบต่างๆ ดังต่อไปนี้

1) ก๊าซถ่านหิน (coal gas) ประกอบด้วย ก๊าซไฮโดรเจน มีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นส่วนใหญ่และมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน ออกซิเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นก๊าซที่เผาไหม้ได้ นอกจากนี้ยังมีก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และแอมโมเนียซึ่งต้องกำจัดออกก่อนนำไปใช้เป็นก๊าซเชื้อเพลิงในกระบวนการต่างๆ

2) น้ำมันทาร์ (tar) เป็นน้ำมันที่กลั่นตัวแยกออกจากก๊าซถ่านหิน เป็นของผสมที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดและสารอินทรีย์อื่นๆ รวมถึงน้ำมันเบา (light oil) ซึ่งเรียกว่า

น้ำมันเบนโซลดิบ (crude benzole) ประกอบด้วย เบนซิน โทลูอีน และไซลีน ส่วนที่เป็นน้ำมันหนัก (heavy oil) จะผ่านการกลั่นลำดับส่วนแยกเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ น้ำมันเตาและสารเคมีชนิดต่างๆ เช่น น้ำมันครีโอโซท แนฟทาลีน แอนทราซีน ฟีนอล ไซลอล ไพริดิน เป็นต้น หรือใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีในอุตสาหกรรมต่างๆ อีกมาก ส่วนที่เหลือจากการกลั่นเรียกว่า พิทช์ (pitch) คุณค่าของน้ำมันทาร์ขึ้นกับกระบวนการผลิต เช่น ถ้าผลิตที่อุณหภูมิสูงจะกลั่นได้ผลิตภัณฑ์สำคัญ คือ แนฟทาลีนและแอนทราซีน ซึ่งสามารถแยกกันเป็นส่วนต่างๆ ที่เหมาะสมที่จะนำไปจำหน่ายได้ ส่วนการผลิตที่อุณหภูมิต่ำจะได้น้ำมันเบาและหนักเป็นของผสมอีมัลชัน (emulsion) ไม่เหมาะที่จะนำไปกลั่นแยกให้บริสุทธิ์ ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับความต้องการของตลาด

3) ถ่านชาร์ (char) เป็นของแข็งที่เหลือจากไพโรไลซิส มีสมบัติและลักษณะแตกต่างกันออกไปตามชนิดของถ่านหินและระดับอุณหภูมิในขณะไพโรไลส์ เช่น ถ่านหินชนิดบิทูมินัสเป็นถ่านหินที่มีสมบัติในการเยิ้มและพองตัวเกาะกันเป็นเค้ก (caking properties) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป จากสมบัตินี้และการที่ไอระเหยของน้ำมัน และก๊าซดันออกสู่ผิวถ่านตลอดเวลา ทำให้ถ่านหินกลายเป็นถ่านโค้กที่มีรูพรุน มีปริมาณคาร์บอนสูง และมีความแข็งแรงสูง เรียกว่า ถ่านโค้กแข็ง การเกิดถ่านโค้กนี้จะสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิ 900 - 1,200 องศาเซลเซียส ส่วนถ่านหินที่ไม่มีสมบัติในการเกาะตัวเป็นเค้กจะเกิดการระเหยและการสลายตัวของโครงสร้างโมเลกุลในช่วงอุณหภูมิสูงให้ก๊าซไฮโดรเจน ผลผลิตสุดท้ายไม่ใช่ถ่านโค้ก แต่เป็นเพียงถ่านชาร์ ผลผลิตจากไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับโครงสร้างและองค์ประกอบโมเลกุล และจะสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิ 500 - 900 องศาเซลเซียส ของแข็งที่ได้คือ ถ่านโค้กอ่อน หรือถ่านชาร์ หรือถ่านอบ ซึ่งนำมาใช้ผลิตถ่านไร้ควัน (smokeless fuel) ได้แก่ ถ่านหินที่มีศักดิ์ต่ำตั้งแต่ซับบิทูมินัสจนถึงลิกไนต์ ถ่านไร้ควันนี้สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในบ้านเรือนและอุสาหกรรมขนาดเล็กและปานกลางได้ดี เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะจากกลิ่นหรือควันจากสารระเหยในถ่านหินและไม่มีสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน และอาจนำมาผลิตเป็นถ่านโค้กเทียม (formcoke) หรือถ่านสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคการอัดก้อน (briquetting)

ดังนั้น สามารถแบ่งประเภทของไพโรไลซิสได้เป็น 2 ประเภท ตามอุณหภูมิที่ใช้และผลิตภัณฑ์หลักที่ได้ คือ

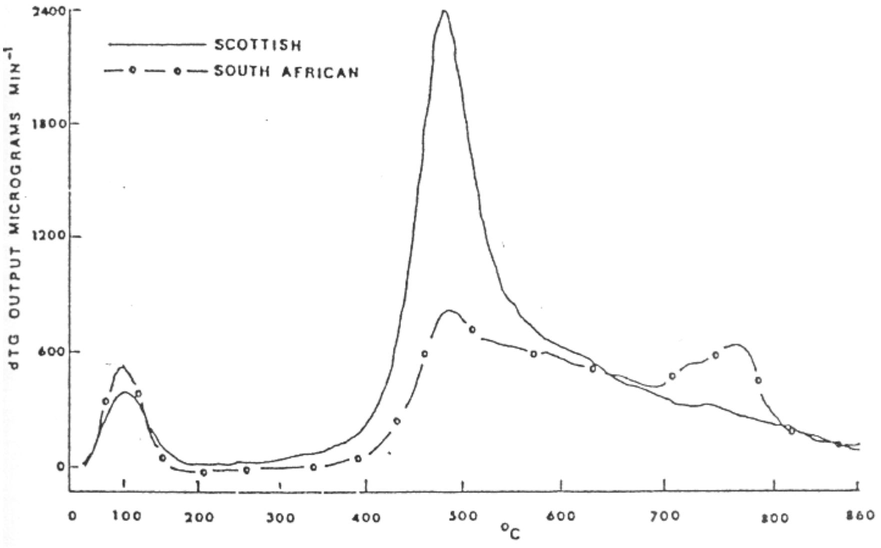
- ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature pyrolysis) ช่วงอุณหภูมิที่ไม่เกิน 800 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่มีรูพรุนสูง มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ค่อนข้างอ่อนและเปราะ เหมาะสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงทั่วไป แต่ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันทาร์ปริมาณมาก
- ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง (high temperature pyrolysis) ช่วงอุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่มีลักษณะแข็งแต่เปราะและไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาใช้มากในกระบวนการถลุงเหล็ก ให้ผลิตภัณฑ์ก๊าซปริมาณสูงมากและน้ำมันทาร์ปริมาณต่ำ

2.2.1. อิทธิพลต่อไพโรไลซิส [3]

สิ่งสำคัญที่จะต้องพิจารณาในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ (synthetic fuel) คือ อัตราการเกิดและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวัตถุดิบชนิดต่างๆ และภาวะของการไพโรไลส์ ตัวแปรทางเคมีที่สำคัญ คือ ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์และอนินทรีย์และองค์ประกอบของบรรยากาศที่ใช้ไพโรไลส์ ตัวแปรทางกายภาพที่สำคัญ ได้แก่ อุณหภูมิสุดท้าย เวลา อัตราการให้ความร้อน ขนาดของอนุภาคและความดัน ในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์จะต้องทำการควบคุมตัวแปรเหล่านี้เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติตามต้องการ

2.2.1.1. อิทธิพลของอุณหภูมิ [3,6-7]

อุณหภูมิมีผลต่อการกระบวนการไพโรไลซิสทั้งในด้านปริมาณ และองค์ประกอบของสารระเหย การศึกษาถ่านหินบิทูมินัสจากสกอตแลนด์และอัฟริกาใต้ พบว่า เกิดการสลายองค์ประกอบที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ตัวอย่าง Volatile release profile ของถ่านหินบิทูมินัสจากสกอตแลนด์และอัฟริกาใต้ [6]

จากรูปพบว่า อุณหภูมิแรกที่มีอัตราการสูญเสียน้ำหนักสูง (พีคที่ 1) คือที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ก๊าซที่ออกมาส่วนใหญ่เป็นน้ำและสารประกอบออกไซด์ของคาร์บอน สารระเหยได้จะเริ่มออกมาที่อุณหภูมิ 350 - 400 องศาเซลเซียส และมีอัตราเร็วที่สุด (พีคที่ 2) ที่อุณหภูมิประมาณ 480 องศาเซลเซียส และลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียส ซึ่งในช่วงอุณหภูมินี้เรียกว่า Active thermal decomposition

ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า ไพโรไลซิสมีขั้นตอนที่เป็นพื้นฐาน 3 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ 1 ที่อุณหภูมิระหว่าง 100 - 300 องศาเซลเซียส สารระเหยได้ที่ออกมาปริมาณไม่มาก และก๊าซที่ได้ส่วนใหญ่เป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

ขั้นตอนที่ 2 ที่อุณหภูมิประมาณ 300 - 500 องศาเซลเซียส ประมาณ 2 ใน 3 ของสารระเหยได้ทั้งหมดถูกปล่อยออกมา

ขั้นตอนที่ 3 ที่อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียส เกิดก๊าซที่ไม่ควบแน่น (noncondensable gases) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นก๊าซไฮโดรเจนจะทำให้เกิดเซกันดารีดีแกซิฟิเคชัน (secondary degasification) ซึ่งจะมีผลต่อเนื่องกับการเปลี่ยนรูปเป็นถ่านชาร์

2.2.1.2. อิทธิพลของอัตราการให้ความร้อน [3,6,8]

ในแง่ของอัตราการให้ความร้อน พบว่า มีความแตกต่างระหว่างการให้ความร้อนอย่างช้าๆ (ประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวินาที) และการให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว (10^3 - 10^5 องศาเซลเซียสต่อวินาที) ถ้าให้ความร้อนจนถึง 1,000 องศาเซลเซียส เนื่องจากการให้ความร้อนอย่างช้าๆ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะอยู่ในสมดุลกันตลอดเวลาที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ขณะที่การให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาขณะเพิ่มอุณหภูมิมีน้อยมาก ปฏิกิริยาจะเกิดเมื่อระบบถึงจุดสุดท้าย นั่นคือจะเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสุดท้ายนั่นเองและปฏิกิริยาที่เกิดที่อุณหภูมิสุดท้ายนี้จะไม่ขึ้นกับปฏิกิริยาที่เกิดมาก่อนหน้านั้นคล้ายเป็นการไพโรไลส์ที่อุณหภูมิคงที่ ในการไพโรไลส์โดยให้ความร้อนอย่างรวดเร็วนั้นจะไม่มีโอกาสเกิดการสลายตัวทุติยภูมิ (secondary decomposition) ของผลิตภัณฑ์ นั่นคือ น้ำมันทาร์ที่ออกมาไม่มีโอกาสเกิดการรวมตัวไปเป็นถ่านโค้กหรือสลายตัวต่อไป ดังนั้นจึงได้ผลิตภัณฑ์ก๊าซปริมาณมากและได้น้ำมันทาร์ที่มวลโมเลกุลมากกว่าน้ำมันทาร์ที่ได้จากการไพโรไลส์ที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ

2.2.1.3. อิทธิพลของขนาดอนุภาค [3,6]

ขนาดของถ่านหินมีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้กล่าวคือ ถ่านหินขนาดใหญ่มีผลทำให้การให้ความร้อนเข้าสู่ภายในอนุภาคเป็นไปได้ช้า ได้ผลิตภัณฑ์เป็นถ่านชาร์ที่มีปริมาณสารระเหยมากเนื่องจากสารระเหยออกจากถ่านหินได้น้อย

2.2.1.4. อิทธิพลของความดัน [3,6,8-9]

ความดันมีผลต่อปริมาณและสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การลดความดันส่งผลให้ปฏิกิริยาการสลายตัวลดลงและการเพิ่มความดันจะส่งผลให้ปฏิกิริยา การสลายตัวในถ่านหินเกิดได้ดีขึ้นและทำให้ได้ก๊าซและไฮโดรคาร์บอนเบาปริมาณมากและปริมาณน้ำมันทาร์น้อยลง

2.2.1.5. เวลาในการไพโรไลส์ [10-11]

ถ้าเวลาที่ใช้ในการไพโรไลส์ถ่านหินยาวนาน จะเกิดการระเหย และสลายตัวของโครงสร้างถ่านหิน ทำให้น้ำหนักของเม็ดอนุภาคถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลส์มีน้ำหนักเบากว่าถ่านหินก่อนการไพโรไลส์

2.2.1.6. ประเภทของถ่านหิน [11]

ถ่านหินที่มีศักดิ์ต่ำจะให้น้ำมันทาร์ที่มีสารประกอบอะโรมาติก และกลุ่มของสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวน้อย และพบว่า ถ่านบิทูมินัสและซับบิทูมินัสเหมาะที่จะนำมาไพโรไลส์เพื่อให้ได้ถ่านชาร์และน้ำมันทาร์ปริมาณมากกว่าถ่านหินชนิดอื่น

กระบวนการสำคัญอีกกระบวนการหนึ่ง ซึ่งมีหลักการคล้ายกับไพโรไลซิส คือ ไฮโดรไพโรไลซิส ซึ่งคือ การสลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน เป็นขั้นตอนที่อยู่ระหว่าง liquefaction และ integral gasification ก๊าซไฮโดรเจนทำหน้าที่ยับยั้งการแตกตัวทางความร้อนของน้ำมันทาร์ที่เกิดขึ้นในช่วงแรก ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่ประกอบด้วย น้ำมันทาร์ ของเหลวรวมทั้งสารประกอบอะโรมาติก โดยเฉพาะเบนซีน โทลูอีนและไซลีน และบางส่วนเกิดปฏิกิริยา hydrogasification ของถ่านชาร์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะมีเทนและอีเทน ปฏิกิริยาเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเวลา อุณหภูมิ และความดันที่ใช้ ไฮโดรไพโรไลซิสถูกใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงพิเศษ (premium fuel) คือ มีเทน

2.3. <u>แกซิฟิเคชัน</u> [3]

กระบวนการแกซิฟิเคชันเป็นกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นก๊าซเชื้อเพลิงโดยเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนกับอากาศ ออกซิเจน ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนหรือก๊าซผสม ผลิตภัณฑ์ก๊าซของกระบวนการแกซิฟายส่วนใหญ่ประกอบด้วยไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทนและไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ นอกจากนี้ ยังมีสารปนเปื้อนอีกเล็กน้อย ได้แก่ น้ำมันทาร์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ แอมโมเนีย เป็นต้น ขณะเกิดการแกซิฟาย สารอนินทรีย์ในถ่านหินเกิดการสลายตัวและถูกออกซิไดส์เป็นเถ้าด้วย การศึกษาการแกซิฟายมีหลายด้าน เช่น กลไกของปฏิกิริยา เทอร์โมไดนามิกส์และจลนพลศาสตร์ เป็นต้น

ขั้นตอนสำคัญขั้นตอนแรกของการแกซิฟาย ได้แก่ การไพโรไลส์ถ่านหินเป็นถ่านชาร์จากนั้นจึงตามด้วยการแกซิฟายถ่านชาร์ที่ได้เป็นก๊าซเชื้อเพลิง นอกจากนั้นเกิดการแกซิฟายน้ำมันทาร์ด้วย โดยทั่วไปอุณหภูมิของการแกซิฟายถ่านหิน คือ ตั้งแต่ 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป ภายใต้ความดันตั้งแต่ความดันบรรยากาศจนถึงมากกว่า 6,900 กิโลพาสคัล ปฏิกิริยาการแกซิฟายเกิดขึ้นพร้อมกัน และต่อเนื่องกันหลายปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ปฏิกิริยาที่เกิดในการแกซิฟายถ่านหิน [3]

Coal			$\xrightarrow{\textit{Pyrolysis}}$	Chars (C) + Gas + Tar			(1)
				(CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, C_nH_m)			
2C	+	O_2	$\xleftrightarrow{\textit{Oxygasification}}$	2CO		ΔH = -	(2)
C	+	H_2O	$\xleftrightarrow{\textit{Steam gasification}}$	CO	+ H_2	ΔH = +	(3)
C	+	CO_2	$\xleftrightarrow{\textit{Carboxygasification}}$	2CO		ΔH = +	(4)
C	+	$2H_2$	$\xleftrightarrow{\textit{Hydrogasification}}$	CH_4		ΔH = -	(5)
CO	+	H_2O	$\xleftrightarrow{\textit{Shift Conversion}}$	CO_2	+ H_2	ΔH = -	(6)
Tar	+	H_2	$\xleftrightarrow{\textit{Hydrocracking}}$	CH_4		ΔH = -	(7)
Tar	+	H_2O	$\xleftrightarrow{\textit{Gasification}}$	CO	+ H_2	ΔH = +	(8)
C	+	O_2	$\xrightarrow{\textit{Combustion}}$	CO_2		ΔH = -	(9)
Coal Minerals	+	O_2	$\xrightarrow{\textit{Decomposition \& Oxidation}}$	Ash			(10)

ตารางที่ 2.2 แสดงชื่อของปฏิกิริยาหลักๆ ที่เกิดภายใต้ภาวะแกซิฟายของถ่านชาร์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ น้ำมันทาร์กับก๊าซต่างๆ ที่เข้าทำปฏิกิริยา เช่น

<u>ออกซีแกซิฟิเคชัน</u> (Oxygasification) เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรืออากาศ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยก๊าซที่เกิดขึ้นได้แก่ คาร์บอนมอนอไซด์

<u>สตีมแกซิฟิเคชัน</u> (Steam gasification) เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับไอน้ำ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ก๊าซที่ได้ส่วนใหญ่ได้แก่ คาร์บอนมอนอไซด์ และไฮโดรเจน ก๊าซเหล่านี้มีค่าความร้อนสูงพอที่จะนำมาทำก๊าซเชื้อเพลิง

<u>คาร์บอกซีแกซิฟิเคชัน</u> (Carboxygasification) หรือปฏิกิริยาบูดูอาร์ด (Boudouard reaction) เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

<u>ไฮโดรแกซิฟิเคชัน</u> (Hydrogasification) หรือเมทาเนชัน (Methanation) เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนโดยตรง ได้ก๊าซมีเทน เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และเกิดช้าลงที่อุณหภูมิสูงขึ้น ผลิตภัณฑ์ก๊าซมีเทนเป็นก๊าซที่มีค่าความร้อนสูงจึงเป็นก๊าซที่ต้องการให้เกิดในการแกซิฟายมาก แต่ว่าปฏิกิริยานี้เกิดน้อยมาก

<u>ปฏิกิริยาชิฟท์</u> (Water-gas shift reaction) เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์กับไอน้ำซึ่งแข่งขันกับปฏิกิริยาที่ 3 ได้คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์

2.3.1. การแกซิฟายถ่านชาร์ [3,5]

ถ่านชาร์ที่เกิดขึ้นภายหลังกระบวนการไพโรไลซิสมีความว่องไวต่ำกว่าถ่านหินมาก ขั้นตอนการแกซิฟายจึงต้องอาศัยเวลาทำปฏิกิริยามากกว่าขั้นตอนไพโรไลซิสและปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่าคือที่ 600 องศาเซลเซียสขึ้นไป เกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันและไฮโดรแกซิฟิเคชันถ่านชาร์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน โดยได้รับความร้อนจากการเผาไหม้ของถ่านชาร์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ ในบรรยากาศของก๊าซขณะแกซิฟายยังเกิดปฏิกิริยาชิฟท์ (Shift reaction) และการแกซิฟายน้ำมันทาร์ด้วย

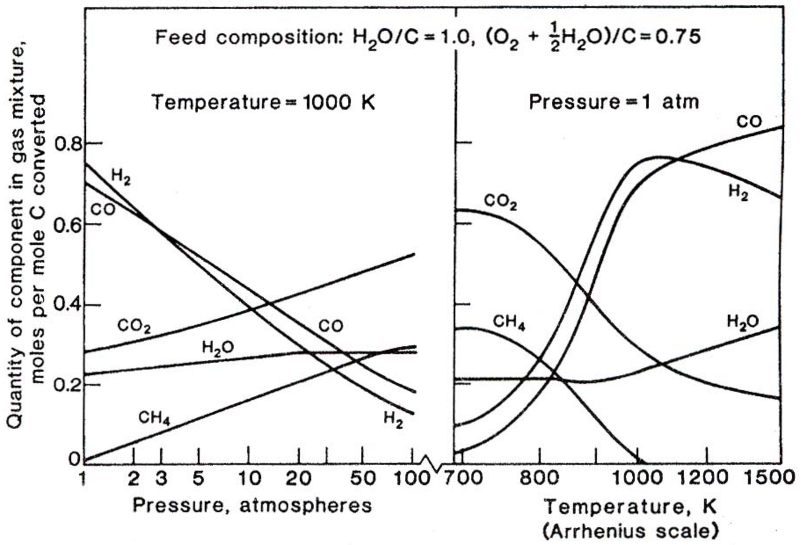
สำหรับสารอนินทรีย์ในถ่านหินเกิดการสลายตัวและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นเถ้า ซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และออกซิเจนในถ่านหินถูกเปลี่ยนเป็น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ แอมโมเนีย และสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยซัลเฟอร์ ไนโตรเจนและไอน้ำ

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดเกิดขึ้นอย่างสลับซับซ้อน บางปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาที่พื้นผิว โดยก๊าซบางชนิดเข้าทำปฏิกิริยากับอนุภาคคาร์บอนบนผิวของถ่าน หรือก๊าซบางชนิดอาจถูกดูดซับ (adsorption) อยู่บนผิวของผงถ่านและทำปฏิกิริยากับก๊าซชนิดอื่นที่อยู่ในสภาพก๊าซหรือก๊าซทั้งสองชนิดถูกดูดซับอยู่บนผิวถ่านและทำปฏิกิริยากัน เมื่อได้ผลผลิตก็คายตัวออกจากผิวผงถ่านหรือบางปฏิกิริยาเกิดในสภาพก๊าซโดยตรง (gas phase reaction)

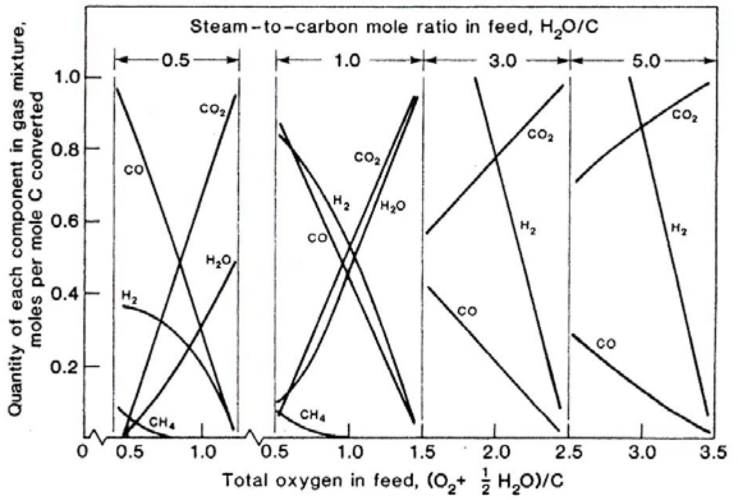
2.3.2. เทอร์โมไดนามิกส์ของการแกซิฟาย [12]

การศึกษาทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์ของการแกซิฟายมีประโยชน์ คือ ใช้ทำนายประสิทธิภาพและภาวะดำเนินการของเครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุด ซึ่งปฏิกิริยาการแกซิฟายที่มีก๊าซตัวกลางในการทำปฏิกิริยา (gasifying medium) แตกต่างกันจะมีพฤติกรรมทางเทอร์โมไดนามิกส์ต่างกัน เช่น ปฏิกิริยาการเผาไหม้ถ่านชาร์เป็นปฏิกิริยาทางเดียวที่เกิดขึ้นโดยไม่มีข้อจำกัดด้านเทอร์โมไดนามิกส์และเป็นปฏิกิริยาที่ให้ความร้อนแก่การแกซิฟาย ส่วนปฏิกิริยาแกซิฟายถ่านชาร์ทั้งโดยไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาสองทางที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,000 เคลวิน และมีค่าความร้อนของปฏิกิริยาประมาณ 125 - 170 กิโลจูลต่อโมล แต่ปฏิกิริยาไฮโดรแกซิฟิเคชันเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1,000 เคลวิน เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ความร้อนของปฏิกิริยาประมาณ 30 - 90 กิโลจูลต่อโมล ดังนั้นปฏิกิริยาแกซิฟายโดยรวมเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อมีแหล่งความร้อนภายนอกหรือมีตัวเร่งปฏิกิริยา ในทางปฏิบัติแล้วความร้อนที่ให้ระบบได้จากการเผาไหม้ของถ่านชาร์กับออกซิเจนซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนประมาณ 390 กิโลจูลต่อโมล นับเป็นการสูญเสียถ่านชาร์ส่วนหนึ่งไปกับการเผาไหม้

รูปที่ 2.4 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อองค์ประกอบที่สมดุลของก๊าซที่ความดัน 1 บรรยากาศ ในระบบการแกซิฟายของคาร์บอน - ออกซิเจน - ไอน้ำ ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ แต่มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำลดลง เมื่อความดันเพิ่มขึ้นทำให้เกิดแนวโน้มในทิศทางตรงกันข้ามคือมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำมีปริมาณเพิ่มขึ้น แต่คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนกลับลดลง ดังนั้นในการผลิตเพื่อให้ได้มีเทนในปริมาณสูงควรควบคุมให้ทำงานในอุณหภูมิต่ำ แต่ความดันสูง นอกจากนี้ปริมาณออกซิเจน หรือสัดส่วนระหว่างออกซิเจน/ไฮโดรเจน(ไอน้ำ) ที่ใส่ในระบบยังมีผลอย่างมากต่อองค์ประกอบที่สมดุลของก๊าซด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เมื่อปริมาณออกซิเจนน้อยหรืออัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนต่อไอน้ำต่ำทำให้ระบบโดยรวมเป็นแบบดูดความร้อน ต้องการความร้อนจากภายนอก และเมื่ออัตราส่วนนี้สูงทำให้ระบบโดยรวมเป็นแบบคายความร้อน จำเป็นต้องระบายความร้อนออกจากระบบ



รูปที่ 2.4 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบก๊าซที่ภาวะสมดุล [3]



รูปที่ 2.5 อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนกับไอน้ำที่มีต่อองค์ประกอบก๊าซที่ภาวะสมดุล [3]

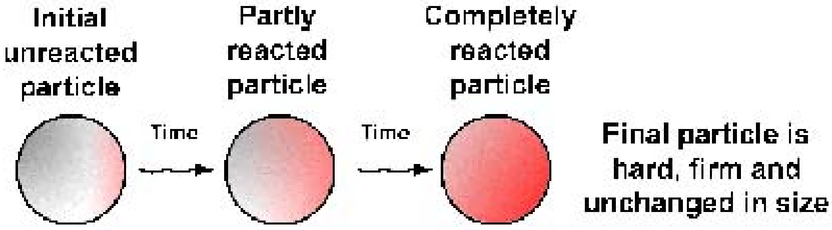
2.3.3. จลนพลศาสตร์ของการแกซิฟายถ่านหิน [12,13-15]

การแกซิฟายเป็นการเปลี่ยนถ่านหินให้เป็นก๊าซเชื้อเพลิง ซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยาเคมีย่อยๆ มากมาย ปฏิกิริยารวมของการแกซิฟายขึ้นอยู่กับแต่ละปฏิกิริยาย่อย อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยารวมขึ้นอยู่กับชนิดของถ่านหิน อุณหภูมิ ความดัน ก๊าซตัวกลางสำหรับปฏิกิริยาและภาวะภายในเครื่องปฏิกรณ์ อัตราเร็วของปฏิกิริยารวมของการแกซิฟายถ่านหิน คืออัตราเร็วของการไพโรไลส์รวมกับอัตราเร็วของของการแกซิฟายถ่านชาร์ และการแกซิฟายน้ำมันทาร์ ความเข้าใจในแต่ละขั้น จะช่วยให้เข้าใจการแกซิฟายถ่านหินทั้งระบบ

ในการศึกษาทางด้านจลนพลศาสตร์ของการแกซิฟายถ่านหินซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างก๊าซกับของแข็งนั้นสามารถทำได้โดยทดสอบข้อมูลที่ได้จากการทดลองในแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์หลายๆ แบบจำลอง สำหรับแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่ใช้อธิบายกลไกการแกซิฟายถ่านหินนั้นมีมาก แต่แบบจำลองที่เป็นพื้นฐานและนิยมใช้ในการอธิบาย คือ แบบจำลองโฮโมจีเนียส (Homogeneous model) และแบบจำลองแกนกลางหดตัว (Shrinking-core model) ซึ่งมีสมมติฐานว่า เป็นปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง และมีขั้นการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นควบคุมปฏิกิริยา

แบบจำลองโฮโมจีเนียส (Homogeneous model)

แบบจำลองนี้พิจารณาว่า ก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยากับของแข็งคาร์บอนนั้น มีอัตราการแพร่เข้าไปภายในรูพรุนต่างๆ ทั่วทั้งก้อนอนุภาคได้อย่างสม่ำเสมอ ความเข้มข้นของก๊าซภายในก้อนอนุภาคของแข็งทุกๆ จุดมีค่าใกล้เคียงกันตลอดเวลาที่เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นทั่วทั้งก้อนอนุภาคจะเกิดปฏิกิริยาพร้อมๆ กันด้วยอัตราเร็วที่มากหรือน้อยอย่างสม่ำเสมอ ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคของแข็งตามแบบจำลองโฮโมจีเนียส [15]

ในขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป ขนาดอนุภาคยังคงเท่าเดิมแต่ความหนาแน่นลดลง อัตราการแกซิฟายทั้งหมดไม่ขึ้นกับขนาดอนุภาค ดุลมวลรอบอนุภาคของแข็งสำหรับปฏิกิริยาอันดับที่ 1 ภายใต้ภาวะนี้สามารถลดรูปได้เป็น

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X) \tag{2.1}$$

หรือ

$$t = -\ln(1-X)k^{-1} \tag{2.2}$$

เมื่อ

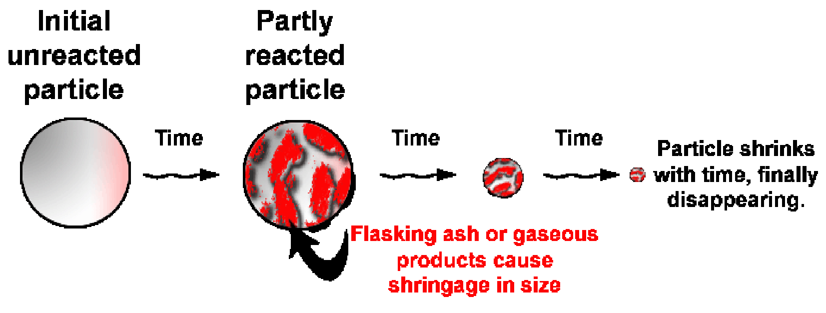
X = สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงไปของของแข็งตั้งต้น

k = ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับที่ 1

สามารถหาค่าคงที่ปฏิกิริยา (reaction rate coefficient, k) ได้จากความชันของความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $-\ln(1-X)$ กับเวลาดังแสดงในสมการที่ 2.2

แบบจำลองแกนกลางหดตัว (Shrinking-core model)

แบบจำลองนี้มีสมมติฐานว่าปฏิกิริยาเคมีมีอัตราเร็วสูง ก๊าซที่จะเข้าทำปฏิกิริยาเมื่อแพร่เข้ามาจะเกิดปฏิกิริยาทันที ดังนั้นปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เฉพาะที่ผิวด้านนอกของก้อนอนุภาคเท่านั้นโดยโซนของปฏิกิริยาจะเคลื่อนที่เข้าหาจุดศูนย์กลางของก้อนอนุภาค เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป ขนาดอนุภาคจะลดลงเรื่อยๆ จนปฏิกิริยาสมบูรณ์ เหลือไว้แต่เพียงอนุภาคของแข็งที่เฉื่อย ซึ่งเรียกว่า “เถ้า” ดังแสดงในรูปที่ 2.7 และอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงดังสมการที่ 2.3



รูปที่ 2.7 การเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคของแข็งตามแบบจำลองแกนกลางหดตัว [15]

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{2/3} \tag{2.3}$$

สามารถอินทิเกรตสมการที่ 2.3 ได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $(1-(1-X)^{1/3})$ กับเวลา ซึ่งสามารถหาค่าคงที่ปฏิกิริยา (apparent reaction rate coefficient, k) ได้จากความชันของความสัมพันธ์ดังกล่าว ดังแสดงในสมการที่ 2.4 โดยค่าคงที่ปฏิกิริยาของถ่านชาร์จะถูกกำหนด

โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวและอัตราการแพร่ของก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยาผ่านชั้นของฟิล์มก๊าซและผ่านเข้าไปภายในอนุภาค

$$1-(1-X)^{1/3} \quad = \quad \frac{1}{3}kt \tag{2.4}$$

ค่าคงที่ปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้จากสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius's Law)

$$k(T) \quad = \quad A\exp\left(-E_a/RT\right) \tag{2.5}$$

หรือ

$$\ln k \quad = \quad \ln A-(E_a/RT) \tag{2.6}$$

เมื่อ

X	=	เศษส่วนการเปลี่ยนของคาร์บอน
A	=	ค่าคงที่ (pre-exponential factor)
E_a	=	ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (apparent activation energy), กิโลจูลต่อโมล
R	=	ค่าคงที่ก๊าซ เท่ากับ 8.314 จูลต่อโมลต่อเคลวิน
T	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ของปฏิกิริยา, เคลวิน

ปัจจัยที่มีผลต่อจลนพลศาสตร์ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยทำให้อัตราการแกซิฟายเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาถูกหน่วงโดยผลิตภัณฑ์ก๊าซบางชนิดที่เกิดขึ้นจากการแกซิฟาย สารอนินทรีย์ (ในถ่านหินเริ่มต้นหรือที่เติมเข้าไป) ช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการแกซิฟาย แต่ในขณะเดียวกันยังหน่วงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ปัจจัยเหล่านี้ทำให้จลนพลศาสตร์ของการแกซิฟายเปลี่ยนแปลงไป สำหรับความว่องไวในการแกซิฟายนั้น นิยมชี้บ่งในเทอม Reactivity index (R_S) ซึ่งเป็นที่นิยมใช้ในการเปรียบเทียบความว่องไวในการแกซิฟายถ่านหินที่แตกต่างกัน [16] ดังแสดงในสมการที่ 2.7

$$R_s=0.5/\tau_{0.5} \tag{2.7}$$

เมื่อ $\tau_{0.5}$ คือ เวลาที่ใช้ไปเมื่อคาร์บอนคงตัวเปลี่ยนแปลงร้อยละ 50 (หน่วยเป็นชั่วโมง)

2.3.4. ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวในการแกซิฟาย [12,16-17]

จากงานวิจัยที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแกซิฟายพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวในการแกซิฟายถ่านชาร์ประกอบด้วยปัจจัยหลักดังนี้

1. ศักดิ์และสารอนินทรีย์ของถ่านหินตั้งต้น

ถ่านหินศักดิ์ต่ำมีความว่องไวในการแกซิฟายสูงกว่าถ่านหินศักดิ์สูงทั้งนี้เนื่องมาจากถ่านหินศักดิ์ต่ำมีลักษณะเด่นที่ควบคุมอัตราการแกซิฟาย คือ มีหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตำแหน่งที่ว่องไว (active site) และตำแหน่งแลกเปลี่ยนประจุ (exchanging site) เป็นจำนวนมากประกอบกับการมีรูพรุนขนาดใหญ่และมีการกระจายตัวของสารอนินทรีย์ เช่น โซเดียม แคลเซียม โพแทสเซียม และเหล็ก ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ทั่วไป นอกจากนี้ความว่องไวไม่สามารถพิจารณาได้จากปริมาณเถ้าที่เป็นองค์ประกอบเพียงอย่างเดียว เนื่องจากความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันนอกจากขึ้นกับความเข้มข้นแล้ว ยังขึ้นกับการกระจายตัวและรูปทางเคมีของสารอนินทรีย์ที่อยู่ในโครงสร้างถ่านหิน พบว่าแคลเซียมส่งผลต่อความว่องไวสูงสุดและแมกนีเซียมส่งผลต่อความว่องไวต่ำสุด [17] อย่างไรก็ตามสารอนินทรีย์มิได้มีผลในการเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว ซึ่งมีการศึกษาพบว่าซิลิกาจะมีผลในการหน่วงปฏิกิริยา [18]

การศึกษาถึงผลของสารอนินทรีย์ต่อความว่องไวของถ่านชาร์มักจะเปรียบเทียบความว่องไวของถ่านชาร์ที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์ ซึ่งโดยทั่วไปมักใช้กรดไฮโดรคลอริกช่วยล้างสารอนินทรีย์ออกและอาจใช้กรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้นล้างซิลิกาที่ไม่สามารถล้างออกโดยไฮโดรคลอริกได้ นอกจากนี้โลหะที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาเหล่านี้อาจเสื่อมสภาพไปเนื่องจากการหลอมตัวระหว่างการไพโรไลส์ที่อุณหภูมิสูงมาก [13]

2. โครงสร้างของถ่านชาร์ [17,19-20]

ถ่านชาร์ที่ได้จากถ่านหินแหล่งเดียวกันภายใต้สภาวะการไพโรไลส์ที่แตกต่างกัน มีความว่องไวในการแกซิฟายต่างกัน เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของถ่านหินและสารอนินทรีย์ระหว่างการไพโรไลส์ โดยการใช้อุณหภูมิไพโรไลส์สูงและเวลานาน จะเป็นการลดตำแหน่งที่ว่องไวของคาร์บอน ซึ่งส่งผลต่อถ่านหินศักดิ์ต่ำชัดเจนกว่าถ่านหินศักดิ์สูง อย่างไรก็ตามอิทธิพลของอุณหภูมิในการไพโรไลส์ถ่านชาร์ต่อความว่องไวในการแกซิฟายของถ่านชาร์ยังไม่ชัดเจนมากนัก ซึ่งจำเป็นต้องพิจารณาปัจจัยอื่นร่วมด้วย

3. ผลของผลิตภัณฑ์ก๊าซ [12]

ในบางกรณีผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการแกซิฟายจะหน่วงปฏิกิริยาด้วย เช่น สตีมแกซิฟิเคชันที่มีโลหะแอลคาไลหรือโลหะทรานสิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกหน่วงโดยไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น หรือคาร์บอกซีแกซิฟิเคชันจะถูกหน่วงโดยคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่เกิดขึ้น เป็นต้น

2.4. <u>เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</u>

Liu, H. et al., 2004. [10] ศึกษาถึงผลของเวลาในการไพโรไลส์ต่อความว่องไวในการแกซิฟายถ่านชาร์ในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนสูงด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิไดซ์เบด พบว่าอุณหภูมิและเวลาในการไพโรไลส์ที่มากขึ้นจะส่งผลให้ถ่านชาร์ที่ได้มีความว่องไวลดลง และแสดงผลชัดเจนในช่วงแรกของการแกซิฟาย เนื่องจากโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงระหว่างการไพโรไลส์ โดยความว่องไวที่ลดลงนี้จะมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อใช้เวลาไพโรไลส์มากขึ้นและจะส่งผลมากต่อถ่านหินที่มีสารระเหยสูง นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราการแกซิฟายถ่านชาร์จะแตกต่างจากถ่านหินมาก

Sun, Q. et al., 2004. [16] ศึกษาถึงอิทธิพลของสารอนินทรีย์ในเนื้อถ่านหิน (macerals) ต่อความว่องไวในการแกซิฟายถ่านชาร์ (maceral char) โดยเปรียบเทียบระหว่างถ่านชาร์ที่ล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์ ประกอบกับการเติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางอุณหภูมิและความร้อน (thermogravimetric analyzer, TGA) ที่ภาวะต่างๆ พบว่าอัตราการแกซิฟายถ่านชาร์ขึ้นกับอุณหภูมิ ความดัน พื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านชาร์และขอบเขต ในการแกซิฟาย (gasification extent) โดยอัตราการแกซิฟายถ่านชาร์จะสูงขึ้นตามอุณหภูมิและความดันที่สูงขึ้น แต่ความว่องไวนี้จะลดลงเมื่อถ่านชาร์ผ่านการล้างสารอนินทรีย์ ส่วนการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้ถ่านชาร์มีความว่องไวในการแกซิฟายมากขึ้น นอกจากนี้ยังขึ้นกับวิธีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล่าวคือ การเติมด้วยวิธี ultrasonic จะให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าการเติมด้วยวิธี impregnation และการแกซิฟาย vitrinite char ซึ่งมีปริมาณคาร์บอนต่ำมีความว่องไวมากกว่า inertinite char ที่มีปริมาณคาร์บอนสูงกว่า แต่ปริมาณไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจนต่ำกว่าไม่ว่าจะผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์ เติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาก็ตามซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ทางด้านจลนพลศาสตร์ด้วยแบบจำลอง Distributed activation energy: DAEM ดังสมการที่ 2.8

$$\frac{d\nu}{dt} = k_i\left(\nu^* - \nu\right) \tag{2.8}$$

เมื่อ

ν^* = ปริมาณถ่านชาร์ที่ถูกแกซิฟายทั้งหมด

ν = ปริมาณถ่านชาร์ที่ถูกแกซิฟายที่เวลาใดๆ

ν/ν^* = ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์ที่เวลาใดๆ

k_i = ค่าคงที่ปฏิกิริยา (reaction rate coefficient) ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius's Law) ดังสมการที่ 2.9

$$k_i = A\exp(-E_a/RT) \qquad (2.9)$$

เมื่อ

A = ค่าคงที่ (pre - exponential factor)

E_a = ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (activation energy), กิโลจูลต่อโมล

R = ค่าคงที่ก๊าซ เท่ากับ 8.314 จูลต่อโมลต่อเคลวิน

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ของปฏิกิริยา, เคลวิน

พบว่า inertinite char มีค่าพลังงานกระตุ้นสูงกว่า vitrinite char และตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาทำให้อัตราการแกซิฟายสูงขึ้น

Samara, P. et al., 2001. [17] ศึกษาผลของปัจจัยที่ส่งผลต่อความว่องไวในการแกซิฟายถ่านชาร์ ได้แก่ ชนิดและปริมาณสารอนินทรีย์ในเถ้าจากถ่านหินลิกไนต์ประเทศกรีก และภาวะที่ใช้ในการทดลอง เช่น อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน และความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เข้าทำปฏิกิริยา โดยวัดอัตราการแกซิฟายถ่านชาร์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 900 องศาเซลเซียสด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางอุณหภูมิและความร้อน พบว่า ถ่านชาร์ที่มีเถ้าเป็นองค์ประกอบสูงมีอัตราการแกซิฟายสูงกว่าถ่านชาร์ที่มีเถ้าต่ำ เนื่องจากมีองค์ประกอบของสารอนินทรีย์ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า โดยอัตราการแกซิฟายนี้จะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของธาตุแมกนีเซียมที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ผลของธาตุแคลเซียม โซเดียม และโพแทสเซียมไม่ชัดเจนนัก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากรูปทางเคมีในโครงสร้างอินทรีย์ของธาตุดังกล่าว นอกจากนี้ถ่านชาร์ที่ผ่านการไพโรไลส์อย่างช้าๆ มีอัตราการแกซิฟายสูงกว่าถ่านชาร์ที่ผ่านการไพโรไลส์อย่างรวดเร็วและอัตราการแกซิฟายจะสูงขึ้นแปรผันตามความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เข้าทำปฏิกิริยา รวมถึงอัตราการให้ความร้อนและความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลต่ออัตราการแกซิฟายถ่านชาร์ที่ไม่ได้ผ่านการล้างสารอนินทรีย์ชัดเจนกว่าถ่านชาร์ที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์

Matsuoka, K. et al., 2005. [21] ศึกษาถึงลักษณะโครงสร้างพื้นผิว องค์ประกอบทางเคมี พื้นที่ผิวจำเพาะที่มีต่อความว่องไวในการแกซิฟายถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลส์ถ่านหิน 7 ชนิดที่ภาวะต่างๆด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบ drop tube พบว่าการไพโรไลส์อย่างรวดเร็วนี้จะได้ถ่านชาร์ที่แบ่งตามลักษณะโครงสร้างได้ 2 ลักษณะ คือ ถ่านชาร์ที่มีโครงสร้างหนาแน่น (dense char) และถ่านชาร์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน (porous chars) ซึ่งจำแนกได้เป็นแบบ network char และ cenospheric char โดยถ่านชาร์ทั้งสองมีองค์ประกอบทางเคมีและพื้นที่ผิวจำเพาะใกล้เคียงกัน แต่ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวและความหนาแน่น (bulk density) แตกต่างกันซึ่งจะส่งผลให้ความว่องไวในช่วงหลังของการแกซิฟายถ่านชาร์ทั้ง 2 ชนิดแตกต่างกัน โดยพิจารณาจากภาพถ่าย SEM ของถ่านชาร์ระหว่างแกซิฟาย

พบว่าในระหว่างการแกซิฟายถ่านชาร์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนนั้น ในช่วงแรกคาร์บอนที่แผ่เป็นฟิล์ม (film like carbon) จะถูกแกซิฟายก่อน จากนั้นคาร์บอนโครงสร้างแข็ง (skeleton carbon) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไม่ว่องไวจะถูกแกซิฟายในขั้นถัดมาจึงเป็นผลให้อัตราการแกซิฟายในช่วงหลังนั้นช้ากว่า นอกจากนี้ยังพบว่า ในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถ่านชาร์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนมีความว่องไวในการแกซิฟายต่ำกว่าถ่านชาร์ที่มีโครงสร้างหนาแน่นทั้งนี้เป็นเพราะว่ามีโครงสร้างคาร์บอนที่แข็งแรงกว่า (more graphitic) และมีปริมาณแคลเซียมซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่า

Liu, H. et al., 2003. [18] ศึกษาถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของถ่านชาร์ระหว่างการแกซิฟายในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยไพโรไลส์และแกซิฟายถ่านชาร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิไดซ์เบดที่อุณหภูมิ 1,200 ถึง 1,800 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิไพโรไลส์ส่งผลต่ออัตราการแกซิฟายถ่านชาร์อย่างชัดเจน โดยถ่านชาร์ที่อุณหภูมิต่ำจะมีความว่องไวสูงกว่าถ่านชาร์ที่อุณหภูมิสูง ทั้งนี้เนื่องมาจากธาตุซิลิกอนในเถ้าจะรวมตัวกับคาร์บอนกลายเป็นสารประกอบซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) ซึ่งสารประกอบนี้จะสลายตัวเป็นธาตุซิลิกอนกับคาร์บอนในรูปแกรไฟต์ที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเมื่อเกิดการแกซิฟาย จึงส่งผลให้ความว่องไวของถ่านชาร์ลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราการแกซิฟายไม่ขึ้นกับปริมาณสารระเหยได้ที่เป็นองค์ประกอบเพียงอย่างเดียว แต่ขึ้นกับปฏิกิริยาของสารอนินทรีย์ในเถ้าด้วย ส่วนอุณหภูมิในการแกซิฟายที่ต่างกันจะส่งผลให้อนุภาคถ่านชาร์และสารอนินทรีย์ในเถ้าเกิดปฏิกิริยาและเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระหว่างการแกซิฟายนั้นแตกต่างกัน

Ye, D.P. et al., 1998. [13] ศึกษาความว่องไวและจลนพลศาสตร์ของการแกซิฟายถ่านหินศักดิ์ต่ำในทวีปออสเตรเลียใต้ ในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบอนุภาคเดี่ยว (single - particle reactor) ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ 714 - 892 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราการแกซิฟายถ่านหินไม่ขึ้นกับขนาดอนุภาคถ่านหินและสามารถอธิบายผลการทดลองได้ด้วยแบบจำลอง Homogeneous ดังสมการที่ 2.10

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \tag{2.10}$$

จากผลการทดลอง พบว่าสมการค่าคงที่อัตราการแกซิฟายถ่านหินในบรรยากาศก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ แสดงดังสมการที่ 2.11 และ 2.12 ตามลำดับ

สำหรับการแกซิฟายในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

$$k = 1372\exp(-10945/T) \tag{2.11}$$

สำหรับการแกซิฟายในบรรยากาศของไอน้ำ

$$k = 261276\exp(-15733/T) \tag{2.12}$$

นอกจากนี้ยังพบว่า ถ่านหินที่มีปริมาณสารอนินทรีย์มากจะมีความว่องไวมากกว่าถ่านหินชนิดอื่นๆ จึงทำการทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของสารอนินทรีย์ โดยนำถ่านหินที่มีปริมาณสารอนินทรีย์มากไปผ่านกระบวนการล้างสารอนินทรีย์ด้วยกรดก่อนแกซิฟาย พบว่า ถ่านหินที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์แล้วมีความว่องไวในการแกซิฟายใกล้เคียงกับถ่านหินที่มีปริมาณสารอนินทรีย์ต่ำและสารอนินทรีย์ต่างชนิดกันจะมีความว่องไวแตกต่างกันซึ่งเรียงตามลำดับความว่องไวได้ดังนี้ Na > K > Ca > Ni เมื่อไอออนลบเป็นสารชนิดเดียวกัน

Sinag, A. et al., 2003. [22] ศึกษาถึงความว่องไวและจลนพลศาสตร์ของการแกซิฟายถ่านชาร์จากถ่านหินลิกไนต์ในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อสร้างความเข้าใจในกระบวนการการใช้ประโยชน์จากถ่านหินศักดิ์ต่ำให้มากขึ้น และภาวะการไพโรไลส์ถ่านหินลิกไนต์แล้วได้ถ่านชาร์ที่มีความว่องไวสูงสุด รวมถึงปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการแกซิฟาย พบว่าถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลส์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันจะมีความว่องไวและอัตราแกซิฟายแตกต่างกัน ซึ่งสามารถวัดได้จากค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ (E_A, k_m, η) และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific - surface area) ผลการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ แสดงให้เห็นว่า ในช่วงอุณหภูมิ 800 - 1,050 องศาเซลเซียส อัตราการแกซิฟายถ่านชาร์ถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาเคมี จากข้อมูลดังกล่าวสามารถนำมาใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์และเลือกภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการแปรรูปถ่านชาร์ให้เป็นก๊าซเชื้อเพลิงเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงขึ้น

Ahn, D.H. et al., 2001. [14] ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการแกซิฟายถ่านชาร์จากถ่านหินซับบิทูมินัสประเทศอินโดนีเซียในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันสูงด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบ drop - tube โดยมีตัวแปรที่ทำการศึกษา คือ อุณหภูมิแกซิฟาย 900 - 1,400 องศาเซลเซียส ความดันย่อยของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 0.1 - 0.5 เมกะพาสคัลและความดันรวมของระบบ 0.5 0.7 1.0 และ 1.5 เมกะพาสคัล พบว่าอัตราการแกซิฟายถ่านชาร์ (apparent reaction rate) ขึ้นกับอุณหภูมิแกซิฟาย ความดันย่อยของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และความดันรวมของระบบ โดยเมื่อความดันรวมของระบบสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าคงที่อัตราการแกซิฟาย (apparent reaction rate coefficient, k) ลดลง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะแรงต้านทานการแพร่ของก๊าซที่เข้าไปทำปฏิกิริยาในรูพรุนมีมากขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ n^{th} - order rate equation แสดงดังสมการที่ 2.13

$$R = kP_{gas}^{n} \tag{2.13}$$

เมื่อความดันรวมของระบบมีการเปลี่ยนแปลงจะได้สมการใหม่ คือ สมการที่ 2.14

$$R = kP_{gas}^{n} P_{total}^{m} \tag{2.14}$$

ดังนั้นที่อุณหภูมิและความดันสูง สมการอัตราการแกซิฟายถ่านชาร์ในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังสมการที่ 2.15

$$\frac{dX}{dt} = (174.1)\exp(-71.5/RT)(P_{CO_2})^{0.4}(P_{total})^{0.65}(1-X)^{2/3} \qquad (2.15)$$

Kajitani, K. et al., 2003. [19] ศึกษาการแกซิฟายถ่านชาร์ในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือไอน้ำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ pressurized drop tube furnace (PDTF) ที่ภาวะอุณหภูมิและความดันสูงกว่าบรรยากาศ เพื่อหาสมการอัตราการแกซิฟายที่เหมาะสม โดยสังเคราะห์ถ่านชาร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบ PDTF เช่นกันจากถ่านหิน 2 ชนิด คือ ถ่านหิน Australian NL bituminous (มีอัตราส่วนเชื้อเพลิง และจุดหลอมเหลวของเถ้าสูง) และถ่านหิน Chinese S bituminous (มีอัตราส่วนเชื้อเพลิง และจุดหลอมเหลวของเถ้าต่ำ) ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส และแกซิฟายถ่านชาร์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1,100 ถึง 1,500 องศาเซลเซียส ความดันตั้งแต่ 0.2 ถึง 2 เมกะพาสคัล จากผลการทดลอง พบว่าระหว่างปฏิกิริยาแกซิฟายดำเนินไปพื้นที่ผิวของถ่านชาร์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และมีค่าสูงสุด ถึงหกเท่าของขนาดพื้นที่ผิวเริ่มต้น เมื่อถ่านชาร์เปลี่ยนแปลงไป 40 % โดยการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวและอัตราการแกซิฟายสามารถอธิบายได้จากแบบจำลอง Random Pore Model (RPM) ดังแสดงในสมการที่ 2.16 และตารางที่ 2.3 แสดงสมการอัตราการแกซิฟายและค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของถ่านชาร์ที่ภาวะอุณหภูมิและความดันสูง

$$\frac{dx}{dt} = A_o \cdot P_A^n \cdot e^{-E/RT} \cdot (1-x) \cdot \sqrt{1-\psi \cdot \ln(1-x)} \qquad (2.16)$$

2.5. <u>งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในประเทศไทย</u>

บัณฑิต ปัตทวีคงคา, 2529 [23] ศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของกระบวนการแกซิฟายถ่านหินลิกไนต์ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิไดซ์เบดไม่ต่อเนื่อง โดยถ่านหินขนาด 0.72 มิลลิเมตรจะถูกไล่สารระเหยก่อนการแกซิฟายในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน และก๊าซผสมระหว่างไนโตรเจน และไอน้ำ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิระหว่าง 700 - 950 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ พบว่า ความเร็วของฟลูอิไดซ์ก๊าซไม่มีอิทธิพลต่ออัตราการแกซิฟาย ผลการทดลองสามารถอธิบายจลนพลศาสตร์ได้อย่างดีโดยใช้แบบจำลองแกนกลางไม่ทำปฏิกิริยา (Unreacted - Core Model) ปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนปฏิกิริยาเคมีในช่วงประมาณ 25 นาทีแรกของการเกิดปฏิกิริยา แต่ภายหลังจากนั้นปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นเถ้าของถ่านที่เกิดขึ้น ซึ่งมีผลทำให้อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ยังพบว่า อุณหภูมิมีอิทธิพลต่อองค์ประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์ก๊าซที่เกิดขึ้น

ตารางที่ 2.3 สมการอัตราการแกซิฟายและค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของถ่านชาร์

Test char	NL bituminous char				S bituminous char
Gasifying agent	CO_2		H_2O	O_2	CO_2
Applicability[a]	Hight temp. (>1200 ^oC) (pore diffusion)	Low temp. (<1200 ^oC) (reaction control)	High temp.	Low temp. (reaction control)	High and low temp. (reaction control)
Pore structure : ψ	3	3	3	14	0.1
Reaction order : n	0.73	0.54	0.86	0.68	0.49
Activation energy : E (kJ/mol)	163	283	214	130	261
Frequency factor : A_o	6.78x10^4	1.09x10^9	2.45x10^7	1.36x10^6	1.23x10^9

[a] The reaction rate equation based on the Random Pore Model is the following :

$$\frac{dx}{dt} = A_o \cdot P_A^n \cdot e^{-E/RT} \cdot (1-x) \cdot \sqrt{1-\psi \cdot \ln(1-x)}$$

x: conversion ratio [-], t: time [s], P_A: partial pressure of gasifying agent [MPa],

T: temperature [K], gas constant: R=8.314x10^{-3}kJ/mol K.

สมพร บรรลือศรีเรือง, 2537 [24] ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลน์คาร์บอเนต ในการแกซิฟายถ่านชาร์จากถ่านหิน 3 ชนิด คือ บางปูดำ110 แม่เมาะและบางปูดำ163 ด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางอุณหภูมิและความร้อน (thermo gravimetric analyzer, TGA) ในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ วิเคราะห์ในเทอมของค่าพลังงานกระตุ้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา เพื่อหาปัจจัยและภาวะที่มีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาและผลผลิตก๊าซ พบว่า ถ่านชาร์ที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแกซิฟายได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาเกิดได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยมีอัตราเร็ว 0.24x10^{-3} - 11.79x10^{-2} มิลลิกรัมต่อมิลลิกรัมคาร์บอนเริ่มต้นต่อนาทีและมีพลังงานกระตุ้นในช่วง 98.84 - 110.78 กิโลจูลต่อโมล เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา การแกซิฟายเกิดที่อุณหภูมิต่ำลงและอัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณที่เติมคิดเป็น 9 - 50 เท่าของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า Na_2CO_3 อย่างไรก็ดี ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีส่วนลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา

สุภาภรณ์ เศวตาภรณ์ และคณะ, 2544 [25] ศึกษาผลของอัตราการให้ความร้อนและอุณหภูมิสุดท้ายของการไพโรไลส์ถ่านหินต่อสมบัติและความว่องไวของถ่านชาร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 300 - 700 องศาเซลเซียสและอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 20 40 และ 60 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่า อัตราการให้ความร้อนมีผลต่อสมบัติของถ่านชาร์ ไม่มากนัก แต่อุณหภูมิสุดท้ายส่งผลต่อปริมาณและสมบัติของถ่านชาร์อย่างชัดเจน กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ได้ปริมาณถ่านชาร์ลดลงแต่คุณภาพดีขึ้น โดยมีร้อยละคาร์บอนคงตัว ค่าความร้อน และปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้น ดังนั้นการไพโรไลส์ถ่านหินที่อัตราการให้ความร้อน 40 องศาเซลเซียสต่อนาที อุณหภูมิสุดท้าย 700 องศาเซลเซียส จะได้ถ่านชาร์ที่มีสมบัติดีที่สุด

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการดำเนินการวิจัย

3.1. การเตรียมตัวอย่างถ่านหิน (ASTM Standard: D2013 - 86) [26]

3.1.1. ถ่านหินที่ใช้ในการทดลอง

ถ่านหินที่ใช้ในการทดลองนี้ นำมาจาก 2 แหล่งด้วยกัน ได้แก่ แหล่งลี้ จังหวัดลำพูน และแหล่งลำปาง จังหวัดลำปาง โดยได้ความอนุเคราะห์จากบริษัทบ้านปู จำกัด (มหาชน)

3.1.2. อุปกรณ์ในการเตรียมตัวอย่างถ่านหิน

3.1.2.1. เครื่องบดถ่านหินอย่างหยาบชนิด Hammer Mill

3.1.2.2. เครื่องบดถ่านหินละเอียดชนิด Cross Beater Mill

3.1.2.3. อุปกรณ์แบ่งตัวอย่างถ่านหิน (Riffle)

3.1.2.4. ตะแกรงร่อน(Sieve Analysis) ขนาด 4.0, 2.0, 1.0, 0.75 มิลลิเมตร (ของเครื่องบดถ่านหิน)

3.1.2.5. เครื่องเขย่าร่อน(Test Sieve Shaker) และตะแกรงร่อน ขนาด 75, 150 และ 250 ไมโครเมตร

3.1.3. วิธีการบดและแบ่งตัวอย่างถ่านหิน

3.1.3.1. นำตัวอย่างถ่านหินขนาด 1-3 นิ้ว จำนวน 50 กิโลกรัม ถ้าตัวอย่างถ่านหินรวมความชื้นให้เกลี่ยบนถาดผึ่งไว้ในที่ร่มให้แห้งก่อนบด

3.1.3.2. นำตัวอย่างถ่านหินที่ได้ทั้งหมดไปบด โดยใช้เครื่องบดถ่านหินอย่างหยาบชนิด Hammer Mill เพื่อให้ได้ถ่านหินมีขนาดเล็กกว่า 4 มิลลิเมตร

3.1.3.3. นำตัวอย่างถ่านหินที่ได้ทั้งหมดไปบดให้มีขนาดเล็กกว่า 2 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องบดถ่านหินละเอียดชนิด Cross Beater Mill โดยบดอย่างน้อยร้อยละ 95 ของตัวอย่างทั้งหมด

3.1.3.4. นำตัวอย่างถ่านหินทั้งหมดที่ได้ไปผ่าน อุปกรณ์แบ่งตัวอย่างถ่านหินให้ได้ตัวอย่างประมาณ 24 กิโลกรัมหรือมากกว่า

3.1.3.5. นำตัวอย่างถ่านหินที่ได้ทั้งหมดไปบดให้มีขนาดเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร โดยใช้ เครื่องบดถ่านหินละเอียดชนิด Cross Beater Mill อย่างน้อยร้อยละ 95 (ประมาณ 23 กิโลกรัม)

3.1.3.6. นำตัวอย่างถ่านหินที่ได้ไปผ่านอุปกรณ์แบ่งตัวอย่างถ่านหินให้ได้ตัวอย่างประมาณ 11 กิโลกรัมหรือมากกว่า

3.1.3.7. นำตัวอย่างถ่านหินที่ได้ทั้งหมดไปบดให้มีขนาดเล็กกว่า 0.75 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องบดถ่านหินละเอียดชนิด Cross Beater Mill อย่างน้อยร้อยละ 95 (ประมาณ 10.6 กิโลกรัม)

3.1.3.8. นำตัวอย่างถ่านหินที่ได้ไปผ่าน อุปกรณ์แบ่งตัวอย่างถ่านหิน ให้ได้ตัวอย่างประมาณ 5 กิโลกรัมหรือมากกว่า

3.1.3.9. นำตัวอย่างถ่านหินที่ได้ไปผ่านตะแกรงร่อนขนาด 250 ไมโครเมตร (ผ่านทั้งหมด) และเก็บตัวอย่างถ่านหินที่มีขนาดน้อยกว่า 250 ไมโครเมตร (ไม่น้อยกว่า 50 กรัม) เพื่อเป็นตัวแทนของแหล่งถ่านหินตามมาตรฐาน ASTM

3.1.3.10. นำตัวอย่างถ่านหินที่บดได้เก็บใส่ขวดปิดมิดชิดแล้วเก็บไว้ในหม้อดูดความชื้น (desiccator)

3.2. <u>การเตรียมตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการทดลอง</u>

3.2.1. นำตัวอย่างถ่านหินที่ได้จากข้อ 3.1.3.4 ไปผ่านตะแกรงร่อนขนาด 1.18, 0.85 และ 0.25 มิลลิเมตร ตามลำดับ และเก็บตัวอย่างถ่านหินที่มีขนาด 0.85 - 0.25 มิลลิเมตร ไปบดให้มีขนาดเล็กกว่า 0.75 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องบดถ่านหินละเอียดชนิด Cross Beater Mill

3.2.2. นำตัวอย่างถ่านหินที่ได้ไปผ่านตะแกรงร่อนขนาด 250, 150 และ 75 ไมโครเมตร ตามลำดับ และเก็บตัวอย่างถ่านหิน 2 ช่วงขนาดเพื่อใช้ในการทดลอง ดังนี้ 250 - 150 และ <75 ไมโครเมตร

3.2.3. นำตัวอย่างถ่านหินที่บดได้เก็บใส่ขวดปิดมิดชิดแล้วเก็บไว้ในหม้อดูดความชื้น

3.3. <u>การล้างสารอนินทรีย์ออกจากถ่านหิน (Demineralization)</u> [27]

3.3.1. อุปกรณ์ และสารเคมี

- ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร พร้อมฝาปิด
- เครื่องเขย่า (digital shaker model GFL-3020)
- ชุดอุปกรณ์กรองแบบสุญญากาศ (suction) ประกอบด้วย
    - กระดาษกรองเบอร์ 1
    - Suction filtering flask ขนาด 1,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร
    - กรวยกรอง (buchner funnel)
    - ปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump)

- กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 37.6
- สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต

3.3.2. วิธีการล้างสารอนินทรีย์

3.3.2.1. นำถ่านหิน 5 กรัมผสมกับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 5 นอร์มัล ปริมาตร 125 มิลลิลิตร จากนั้นใช้แท่งแก้วคนจนถ่านหินจมลงในกรดจนหมด

3.3.2.2. กวนสารผสมในข้อ 1 นาน 72 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง

3.3.2.3. กรอง และล้างถ่านหินด้วยน้ำกลั่นร้อน 5 - 6 ครั้ง จนกระทั่งไม่มีไอออนคลอไรด์ (Cl^-) เหลืออยู่โดยทดสอบด้วยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต

3.3.2.4. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ชั่งน้ำหนักของถ่านหินที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์ออกแล้ว เก็บตัวอย่างถ่านหินในหม้อดูดความชื้นเพื่อใช้ทดลองต่อไป

3.4. <u>การวิเคราะห์ถ่านหิน</u>

3.4.1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) (ASTM Standard: D3172 - 89) [28] แสดงวิธีการวิเคราะห์ในภาคผนวกที่ ก1.

3.4.2. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) (ASTM Standard: D3176 - 89) [29] ส่งตัวอย่างวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ด้วยเครื่อง CHNS/O ANALYSER รุ่น PE2400 SeriesII ยี่ห้อ Perkin Elmer

3.4.3. การวิเคราะห์หาค่าความร้อนของถ่านหินและปริมาณกำมะถันรวม (Heating Value and Total Sulfur) (ASTM Standard: D2015 - 91 และ D3177 - 89) [30,31] แสดงวิธีการวิเคราะห์ในภาคผนวกที่ ก2.

3.4.4. การวิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET (Specific Surface Area) ส่งตัวอย่างวิเคราะห์ที่วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ด้วยเครื่อง Surface area Analyzer (Physisorption by N_2) รุ่น Sorptomatic 1990 ยี่ห้อ Thermo Finnigan

3.4.5. การวิเคราะห์หาปริมาณสารอนินทรีย์ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry: XRF (ASTM Standard: D4326 - 94) [32] ส่งตัวอย่างวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ด้วยเครื่อง X-ray fluorescence Spectrometer รุ่น PW 2400 ยี่ห้อ Philips

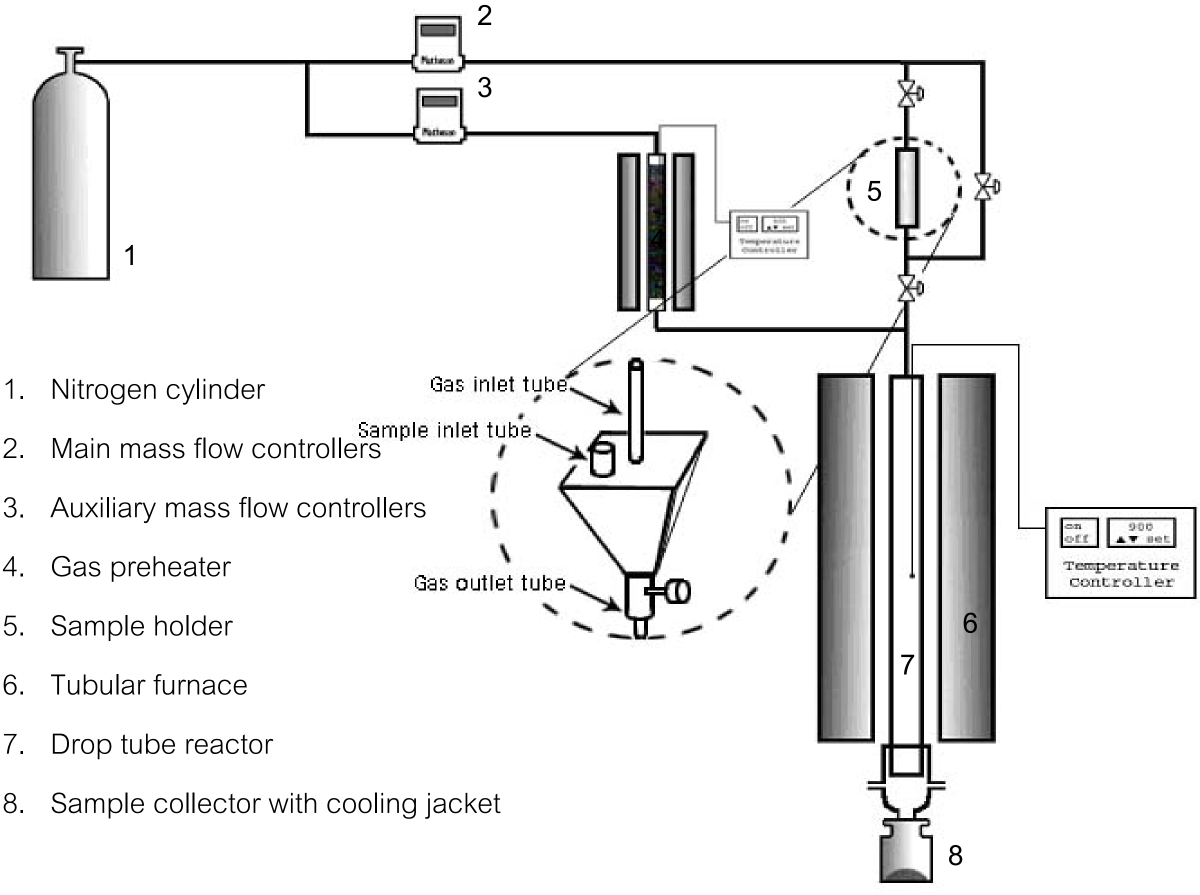
3.4.5.1 วิธีการเตรียมเถ้าเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณสารอนินทรีย์

นำถ่านหินที่ล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์อย่างละ 10 กรัม แบ่งใส่ครูซิเบิลพอร์ซเลน จากนั้นนำไปเผาในเตาเผา Muffle Furnace ที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงและที่ 750 องศาเซลเซียส

เป็นเวลา 2 ชั่งโมงหรือน้ำหนักคงที่ ให้ได้ปริมาณเถ้าอย่างน้อย 3 กรัมถ้าตัวอย่างมีเถ้าน้อยให้เพิ่มปริมาณถ่านหินเริ่มต้น ส่งศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเป็นผู้ดำเนินการวิเคราะห์ให้

3.5. <u>การไพโรไลส์ถ่านหิน</u>

3.5.1. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการไพโรไลส์ถ่านหิน ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ประกอบด้วย



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการไพโรไลส์

3.5.1.1. ถังก๊าซไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.95

3.5.1.2. อุปกรณ์วัด และควบคุมอัตราการไหลเข้าของก๊าซ (main Metheson mass flow meter and controller) สำหรับควบคุมก๊าซไนโตรเจนปฐมภูมิ (primary gas) โดยมีอัตราการไหลสูงสุด 1,000 มิลลิลิตรต่อนาที

3.5.1.3. อุปกรณ์วัด และควบคุมอัตราการไหลเข้าของก๊าซ (auxiliary Metheson mass flow meter and controller) สำหรับควบคุมก๊าซไนโตรเจนทุติยภูมิ (secondary gas) โดยมีอัตราการไหลสูงสุด 200 มิลลิลิตรต่อนาที

3.5.1.4. อุปกรณ์ให้ความร้อนเบื้องต้น (gas preheater) เป็นเตาเผาทรงกระบอก สูง 30 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 25 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4 เซนติเมตร สามารถตั้งอุณหภูมิได้ในช่วง 300 - 1,200 องศาเซลเซียส

3.5.1.5. Sample holder มีลักษณะเป็นพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมคว่ำซึ่งทำด้วยแผ่นอะครีลิค หนา 1 เซนติเมตร ขนาดพื้นที่ฐาน 25 ตารางเซนติเมตร สูง 10 เซนติเมตร ด้านบนมีช่อง 2 ช่องโดยช่องที่หนึ่งยึดติดกับท่อก๊าซและช่องที่สองมีฝาปิด - เปิด สำหรับบรรจุถ่านหินตัวอย่าง

3.5.1.6. เตาเผาไฟฟ้า (tubular furnace) เป็นเตาทรงกระบอก ด้านบนเปิด สูง 76 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 30 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7.5 เซนติเมตร สามารถตั้งอุณหภูมิได้ในช่วง 300 - 1,200 องศาเซลเซียส

3.5.1.7. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับไพโรไลส์ (pyrolysis reactor) เป็นท่อควอทซ์ (quartz tube) กลวง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1.6 เซนติเมตร หนา 0.3 เซนติเมตร ยาว 100 เซนติเมตร

3.5.1.8. ขวดแก้วเก็บตัวอย่างถ่านชาร์ (sample collector) ภายนอกมีน้ำหล่อเย็นอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียส

3.5.2. วิธีการไพโรไลส์ถ่านหิน

3.5.2.1. เปิดเตาเผา (tubular furnace) ควบคุมอุณหภูมิที่ 500 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งป้อนก๊าซไนโตรเจนผ่านท่อทั้งสอง โดยท่อแรกเป็นท่อก๊าซไนโตรเจนปฐมภูมิที่พาตัวอย่างถ่านหินเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ และท่อที่สองเป็นท่อก๊าซไนโตรเจนทุติยภูมิซึ่งผ่านอุปกรณ์ให้ความร้อนเบื้องต้นเพื่ออุ่นก๊าซให้ร้อนก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ด้วยอัตราไหล 1,000 และ 20 มิลลิลิตรต่อนาทีที่อุณหภูมิห้องตามลำดับ เพื่อไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ และทำระบบให้อยู่ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนรอจนระบบเข้าสู่สถานะคงตัว (steady state) ประมาณ 1 ชั่วโมง ตรวจวัดโดยการวัดก๊าซที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

3.5.2.2. ชั่งตัวอย่างถ่านหินน้ำหนักประมาณ 300 มิลลิกรัม

3.5.2.3. เปิดวาล์ว by pass พร้อมทั้งปิดวาล์วทั้งด้านบนและด้านล่างของ sample holder ใช้ช้อนตักถ่านหินครั้งละประมาณ 300 มิลลิกรัม บรรจุใน sample holder (ช่องสำหรับบรรจุถ่านหิน)

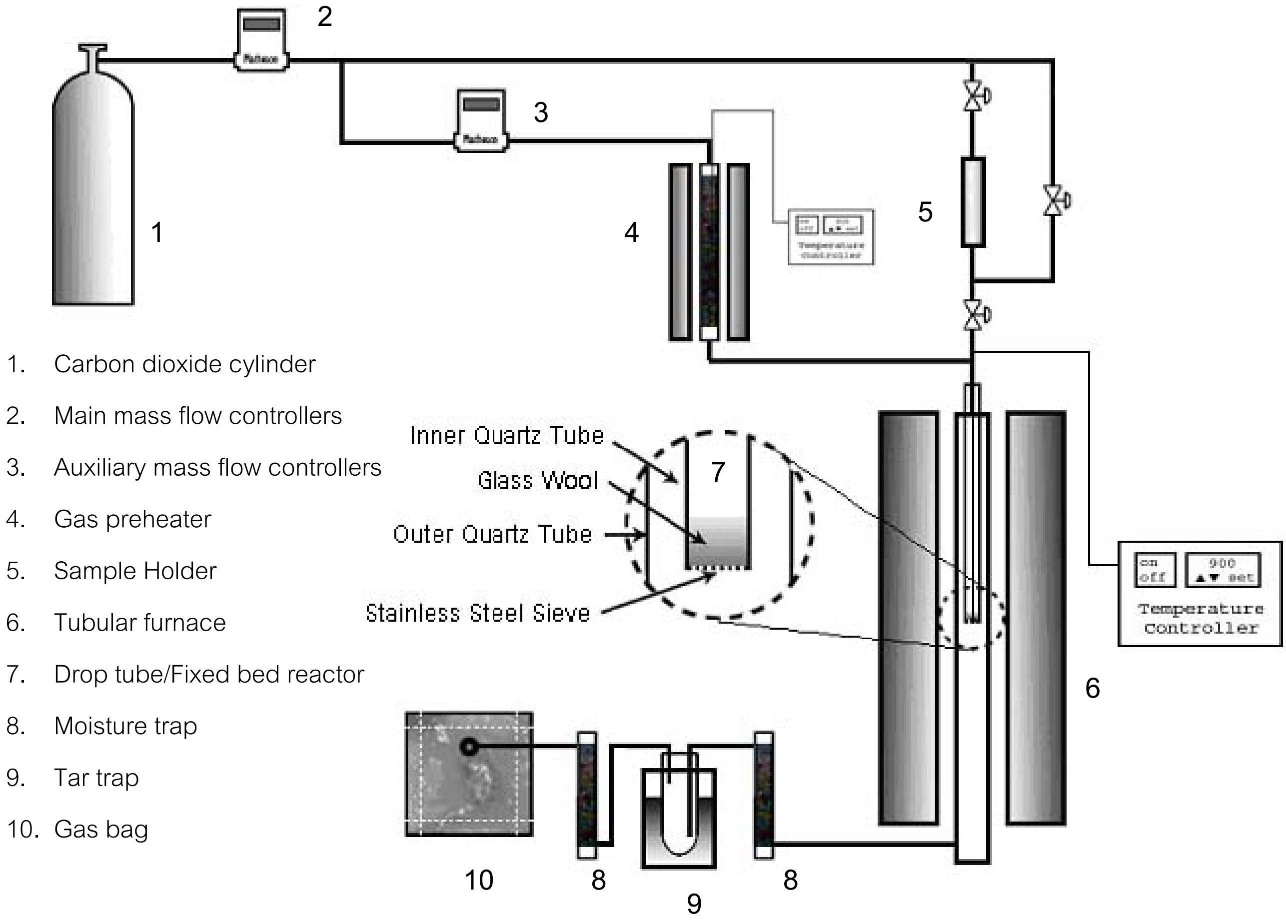
3.5.2.4. ปิดวาล์ว by pass พร้อมทั้งเปิดวาล์วด้านบนและด้านล่างของ sample holder พร้อมกัน เพื่อให้ตัวอย่างถ่านหินตกเข้าเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับก๊าซไนโตรเจนปฐมภูมิ ซึ่งเมื่อถ่านหินได้รับความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ ความชื้นและสารระเหยได้บางส่วนจะระเหยออกมาพร้อมทั้งถ่านชาร์ที่ได้หล่นลงสู่ขวดแก้วเก็บตัวอย่าง

3.5.2.5. ทำซ้ำข้อ 3.5.2.3 - 3.5.2.4 จนกระทั่งตัวอย่างถ่านหินหมด

3.5.2.6. ชั่งน้ำหนักถ่านชาร์ที่ได้ และเก็บไว้ในขวดแก้วเก็บตัวอย่าง สำหรับการทดลองในขั้นต่อไป

3.6. <u>การแกซิฟายถ่านชาร์</u>

3.6.1. <u>อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการแกซิฟายถ่านชาร์</u> ใช้อุปกรณ์ในส่วนควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ การให้ความร้อนเบื้องต้น และส่วนของ sample holder ชุดเดียวกับการไพโรไลส์ถ่านหินและปรับปรุงในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้สำหรับแกซิฟายถ่านชาร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ประกอบด้วย



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการแกซิฟาย

3.6.1.1. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับแกซิฟาย (gasify reactor) เป็นท่อควอทซ์ (quartz tube) กลวง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1.4 เซนติเมตร หนา 0.2 เซนติเมตร ยาว 70 เซนติเมตร โดยส่วนปลายของท่อจะปิดด้วยใยแก้ว (glass wool) สวมในท่อควอทซ์ที่ใช้ในการไพโรไลส์

3.6.1.2. ชุดดักความชื้น (moisture trap) เป็นหลอดแก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.5 เซนติเมตร สูง 20 เซนติเมตร ภายในบรรจุซิลิกาเจล

3.6.1.3. ชุดดักน้ำมันทาร์ (tar trap) เป็นหลอดแก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4 เซนติเมตร สูง 20 เซนติเมตร ด้านบนเจาะช่องสำหรับก๊าซเข้าและออก จุ่มในน้ำแข็งอุณหภูมิประมาณ 5 - 10 องศาเซลเซียส

3.6.1.4. ถุงเก็บก๊าซตัวอย่าง (gas bag) ขนาด 1 ลิตร

3.6.2. วิธีการแกซิฟายถ่านชาร์

3.6.2.1. เปิดเตาเผา (tubular furnace) ควบคุมอุณหภูมิที่ 900 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งป้อนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยอัตราไหล 660 มิลลิลิตรต่อนาทีที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ตัวทำปฏิกิริยามากเกินพอและปริมาณคาร์บอนในถ่านชาร์เป็นตัวทำปฏิกิริยาจำกัด เพื่อไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์และทำระบบให้อยู่ในบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ รอจนระบบเข้าสู่สถานะคงตัว ประมาณ 1 ชั่วโมง ตรวจวัดโดยวัดก๊าซที่ออกจากระบบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

3.6.2.2. ชั่งถ่านชาร์น้ำหนักประมาณ 100 มิลลิกรัม บรรจุใน sample holder โดยวิธีการเดียวกันกับในขั้นตอนการไพโรไลส์

3.6.2.3. ปิดวาล์ว by pass พร้อมทั้งเปิดวาล์วด้านบนและด้านล่างของ sample holder พร้อมกัน เพื่อให้ตัวอย่างถ่านชาร์ตกเข้าเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นจับเวลาแกซิฟาย และเก็บผลิตภัณฑ์ก๊าซทุกๆ 1 นาที ครั้งละ 1 นาที จนกระทั่งไม่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้น

3.6.2.4. วิเคราะห์ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากผลิตภัณฑ์ก๊าซที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

3.7. <u>การตรวจสอบก๊าซด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ</u>

ภาวะในการตรวจสอบก๊าซ

- ก๊าซตัวพา : ก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที
- อุณหภูมิอินเจคเตอร์ : 60 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิดีเทคเตอร์ : 250 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิคอลัมน์ : 130 องศาเซลเซียส
- ชนิดคอลัมน์ : packed column ขนาด 10 เมตร x 0.3175 เซนติเมตร บรรจุด้วย Carbosphere - Carbon Molecular Sieve (Carbospere 80/100)
- ดีเทคเตอร์ : ชนิด flame ionization detector (FID) ที่มี methanizer เป็นส่วนประกอบ
- ปริมาตรที่ฉีด : 50 ไมโครลิตร

โดยตัวอย่างโครมาโทแกรมและวิธีการคำนวณก๊าซมาตรฐานแสดงในภาคผนวก ค1.

3.8. ตัวแปรที่ทำการศึกษา

1. ศักดิ์ของถ่านหิน คือ ลิกไนต์และซับบิทูมินัส
2. ขนาดอนุภาคถ่านหิน (particle size) คือ <75 และ 150 - 250 ไมโครเมตร
3. อุณหภูมิไพโรไลส์ (pyrolysis temperature) ตั้งแต่ 500 - 900 องศาเซลเซียส
4. อุณหภูมิแกซิฟาย (gasification temperature) ตั้งแต่ 900 - 1,100 องศาเซลเซียส
5. สารอนินทรีย์ในถ่านหิน (mineral matters)

โดยมีภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะการทดลอง

Sample	Pyrolysis temperature (°C)	Particle Size					
		S (<75 μm)			L (150 - 250 μm)		
		Gasification temperature (°C)			Gasification temperature (°C)		
		900	1,000	1,100	900	1,000	1,100
Ban Pu coal (lignite)	500	y_{1111},y_{1112}	y_{2111},y_{2112}	y_{3111},y_{3112}	y_{1121},y_{1122}	y_{2121},y_{2122}	y_{3121},y_{3122}
	700	y_{1211},y_{1212}	y_{2211},y_{2212}	y_{3211},y_{3212}	y_{1221},y_{1222}	y_{2221},y_{2222}	y_{3221},y_{3222}
	900	y_{1311},y_{1312}	y_{2311},y_{2312}	y_{3311},y_{3312}	y_{1321},y_{1322}	y_{2321},y_{2322}	y_{3321},y_{3322}
Lampang coal (subbituminous)	500	y_{1111},y_{1112}	y_{2111},y_{2112}	y_{3111},y_{3112}	y_{1121},y_{1122}	y_{2121},y_{2122}	y_{3121},y_{3122}
	700	y_{1211},y_{1212}	y_{2211},y_{2212}	y_{3211},y_{3212}	y_{1221},y_{1222}	y_{2221},y_{2222}	y_{3221},y_{3222}
	900	y_{1311},y_{1312}	y_{2311},y_{2312}	y_{3311},y_{3312}	y_{1321},y_{1322}	y_{2321},y_{2322}	y_{3321},y_{3322}

เมื่อ y_{abcd} หมายถึง ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นกับเวลา เมื่อแกซิฟายตัวอย่างถ่านชาร์ใดๆ

a หมายถึง อุณหภูมิแกซิฟาย 900, 1,000 และ 1,100 องศาเซลเซียส

b หมายถึง อุณหภูมิไพโรไลส์ 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส

c หมายถึง ขนาดอนุภาคถ่านหิน <75 และ 150 - 250 ไมโครเมตร

d หมายถึง จำนวนครั้งที่ทำการทดลอง

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1. สัญลักษณ์ที่ใช้

เนื่องจากตัวอย่างที่ใช้มีการทดลองหลายภาวะ จึงนำรหัสย่อมาใช้เพื่อความสะดวกในการเรียก ดังแสดงในตารางที่ 4.1 คือ

ตารางที่ 4.1 รหัสย่อของตัวอย่างในการทดลองต่างๆ

ประเภท	รหัส	ความหมาย
ถ่านหินดิบ	BP (ASTM)	ถ่านหินบ้านปู ขนาด <250 ไมโครเมตร
	BPS	ถ่านหินบ้านปู ขนาด <75 ไมโครเมตร
	BPL	ถ่านหินบ้านปู ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร
	LP (ASTM)	ถ่านหินลำปาง ขนาด <250 ไมโครเมตร
	LPS	ถ่านหินลำปาง ขนาด <75 ไมโครเมตร
	LPL	ถ่านหินลำปาง ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร
ถ่านหินที่ล้างสารอนินทรีย์แล้ว	DBP	ถ่านหินบ้านปูที่ล้างสารอนินทรีย์แล้ว
	DLP	ถ่านหินลำปางที่ล้างสารอนินทรีย์แล้ว
ถ่านชาร์	CBPS	ถ่านชาร์บ้านปู ขนาด <75 ไมโครเมตร
	CBPL	ถ่านชาร์บ้านปู ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร
	CLPS	ถ่านชาร์ลำปาง ขนาด <75 ไมโครเมตร
	CLPL	ถ่านชาร์ลำปาง ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร
ถ่านชาร์ที่ล้างสารอนินทรีย์แล้ว	DCBP	ถ่านชาร์บ้านปูที่ล้างสารอนินทรีย์แล้ว

ด้านหลังของอักษรย่อเหล่านี้บ่งบอกภาวะที่ทำการศึกษา เช่น

CBPS500 หมายถึง ถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลส์ถ่านหินบ้านปูขนาด <75 ไมโครเมตร ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

CBPS500,1,000 หมายถึง ถ่านชาร์จากถ่านหินบ้านปูขนาด <75 ไมโครเมตร ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส และแกซิฟายที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส

4.2. ผลการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของถ่านหิน

4.2.1. ผลการวิเคราะห์ถ่านหินแบบประมาณ (Proximate Analysis)

4.2.1.1. ผลการวิเคราะห์แบบประมาณโดยวิธีมาตรฐาน ASTM D3172 - 3175

การวิเคราะห์แบบประมาณเป็นการวิเคราะห์ในขั้นแรกเพื่อศึกษาสมบัติของถ่านหินในงานวิจัยนี้ใช้ถ่านหินจาก 2 แหล่ง คือ ถ่านหินบ้านปู แหล่งลี้ จังหวัดลำพูน และถ่านหินลำปาง แหล่งลำปาง จังหวัดลำปาง ซึ่งมีสมบัติแสดงดังตารางที่ 4.2

4.2.1.2. ผลการวิเคราะห์แบบประมาณโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน แสดงในตารางที่ 4.3 ทั้งนี้การวิเคราะห์ทางความร้อนเป็นเทคนิคใหม่ที่ได้รับความนิยมมาใช้แทนวิธีการวิเคราะห์แบบประมาณตามวิธีมาตรฐาน ASTM โดยใช้เครื่องมือ Thermo gravimetric analyzer (TGA) ซึ่งให้ความร้อนแก่ถ่านหินตัวอย่าง จนกระทั่งน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปคงที่ภายใต้ภาวะที่กำหนด มีข้อดี คือ ใช้น้ำหนักตัวอย่างถ่านหินน้อยกว่าและเวลาในการทดสอบเร็วกว่าการวิเคราะห์ถ่านหินตามวิธีมาตรฐาน ASTM ปัจจัยที่มีผลต่อการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน คือ อัตราการให้ความร้อน เวลาที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิคงที่ และอุณหภูมิสุดท้าย ในการทดลองนี้ได้ใช้วิธีลองผิด ลองถูก (trial and error) เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านหิน โดยพิจารณาผลการวิเคราะห์ที่ได้ให้อยู่ในช่วงความแตกต่างของการตรวจสอบต่างห้องปฏิบัติการตามมาตรฐาน ASTM ดังแสดงในภาคผนวก ข1 สำหรับโปรแกรมการวิเคราะห์แบบประมาณโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนที่เหมาะสมที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงในตารางที่ 4.4

4.2.1.3. การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์แบบประมาณระหว่างวิธีมาตรฐาน ASTM กับการใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน

เมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์แบบประมาณระหว่างวิธีมาตรฐาน ASTM กับการใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่า ผลการวิเคราะห์มีความแตกต่างกันอยู่บ้าง แต่เมื่อเทียบกับความแตกต่างของการทดสอบต่างห้องปฏิบัติการกัน พบว่า ความแตกต่างนี้อยู่ในเกณฑ์ที่สามารถยอมรับได้ ยกเว้นร้อยละความชื้นและร้อยละสารระเหยบางตัวอย่างแตกต่างกันมาก ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าการวิเคราะห์ถ่านหินทั้งสองวิธีไม่ได้ทำในช่วงเวลาเดียวกันและในระหว่างนั้นตัวอย่างถ่านหินที่เก็บไว้อาจมีการเปลี่ยนแปลงความชื้นและสารระเหย ถึงแม้จะเก็บไว้ในภาชนะที่มีฝาปิดแน่นในหม้อดูดความชื้นแล้วก็ตาม นอกจากนั้นการทดลองต่างวันกันก็อาจมีผลมาจากความชื้นของบรรยากาศที่แตกต่างกันในแต่ละวันอีกด้วย เพื่อพิจารณาชัดเจนขึ้นได้นำสมบัติต่างๆ มาคำนวณโดยหักค่าความชื้นและเถ้าออก ดังแสดงตารางที่ 4.6 และ 4.7 พบว่า ค่าความแตกต่างของสมบัติดังกล่าวชัดเจนขึ้นและความแตกต่างนี้อยู่ในเกณฑ์ที่สามารถยอมรับได้ เนื่องจากการวิเคราะห์แบบประมาณโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนใช้ตัวอย่างถ่านหินปริมาณน้อยและใช้เวลาวิเคราะห์สั้น ตลอดจนให้ผลการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับการวิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM จึงเลือกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปูและลำปางแบบประมาณตามวิธีมาตรฐาน ASTM D3172 - 3175

Sample	As received basis				Dry basis			Dry, ash - free basis	
	Moisture (% w/w)	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)
BP (ASTM)	3.77 ± 0.1	18.13 ± 0.09	38.07 ± 0.39	40.04 ± 0.36	18.84 ± 0.09	39.56 ± 0.4	41.6 ± 0.38	48.74 ± 0.5	51.26 ± 0.47
BPS	2.94 ± 0.57	15.37 ± 0.08	43.69 ± 0.14	38 ± 0.63	15.84 ± 0.08	45.01 ± 0.14	39.15 ± 0.65	53.48 ± 0.17	46.52 ± 0.78
BPL	3.54 ± 0.38	9.92 ± 0.05	41.61 ± 0.07	44.93 ± 0.38	10.28 ± 0.05	43.14 ± 0.07	46.58 ± 0.39	48.08 ± 0.08	51.92 ± 0.44
LP (ASTM)	2.29 ± 1.79	12.3 ± 0.06	40.6 ± 2.42	44.81 ± 0.71	12.59 ± 0.06	41.55 ± 2.48	45.86 ± 0.73	47.54 ± 2.83	52.46 ± 0.83
LPS	1.37 ± 0.13	10.41 ± 0.05	41.67 ± 0.1	46.55 ± 0.15	10.55 ± 0.05	42.25 ± 0.11	47.2 ± 0.15	47.23 ± 0.12	52.77 ± 0.17
LPL	3.69 ± 0.32	6.81 ± 0.23	43.25 ± 0.62	46.26 ± 1.14	7.07 ± 0.24	44.9 ± 0.64	48.03 ± 1.19	48.32 ± 0.69	51.68 ± 1.28

หมายเหตุ : ตามมาตรฐาน ASTM D3172 – 3175 กำหนดให้

Moisture มีค่า reproducibility เท่ากับ 0.3 - 0.5 % และ ค่า repeatability เท่ากับ 0.2 - 0.3 %

Volatile matter มีค่า reproducibility เท่ากับ 1.0 - 2.0 % และ ค่า repeatability เท่ากับ 0.5 - 1.0 %

Ash มีค่า reproducibility เท่ากับ 0.3 - 1.0 % และ ค่า repeatability เท่ากับ 0.2 - 0.5 %

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปูและลำปางแบบประมาณ โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน

Sample	As received basis				Dry basis			Dry, ash - free basis	
	Moisture (% w/w)	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)
BP (ASTM)	7.41 ± 0.04	18.16 ± 0.06	36.92 ± 0.13	37.51 ± 0.15	19.61 ± 0.06	39.88 ± 0.13	40.51 ± 0.18	49.61 ± 0.19	50.39 ± 0.19
BPS	7.05 ± 0.34	15.21 ± 0.01	38.65 ± 0.23	39.09 ± 0.09	16.36 ± 0.04	41.58 ± 0.1	42.06 ± 0.06	49.71 ± 0.09	50.29 ± 0.09
BPL	6.91 ± 0.25	9.55 ± 0.41	38.85 ± 0.44	44.69 ± 0.21	10.26 ± 0.46	41.73 ± 0.36	48.01 ± 0.1	46.51 ± 0.16	53.49 ± 0.16
LP (ASTM)	6.82 ± 0.5	12.77 ± 0.68	38.78 ± 0.24	41.63 ± 0.43	13.7 ± 0.66	41.62 ± 0.04	44.68 ± 0.7	48.22 ± 0.41	51.78 ±0.41
LPS	5.92 ± 0.25	9.69 ± 0.99	42.32 ± 0.79	42.06 ± 0.05	10.3 ± 1.02	44.99 ± 0.96	44.71 ± 0.06	50.15 ± 0.5	49.85 ± 0.5
LPL	5.63 ± 0.16	6.98 ± 0.6	40.98 ± 0.04	46.42 ± 0.4	7.39 ± 0.62	43.42 ± 0.11	49.19 ± 0.51	46.89 ± 0.19	53.11 ± 0.19

ตารางที่ 4.4 โปรแกรมการวิเคราะห์แบบประมาณโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน

Step	Start temperature (°C)	Limit temperature (°C)	Heating rate (°C/min.)	Holding time (min.)	Gas
1	30	130	20	15	N_2
2	130	950	250	3	N_2
3	950	750	110	45	Air

4.2.2. ผลการวิเคราะห์ถ่านหินแบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)

การวิเคราะห์แบบแยกธาตุเป็นการวิเคราะห์อย่างละเอียดโดยวิเคราะห์ธาตุสำคัญที่มีในถ่านหิน คือ คาร์บอน ไนโตรเจน ไฮโดรเจน กำมะถันและออกซิเจน จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHNS/O analyzer ได้ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.5 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปู่และลำปางแบบประมาณ (ถ่านหินผึ่งแห้ง) ระหว่างวิธีมาตรฐาน ASTM กับการใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน

Sample	ASTM D3172 - 3175				thermogravimetric (TGA)				Difference			
	Moisture (% w/w)	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Moisture (% w/w)	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Moisture (% w/w)	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)
BP (ASTM)	3.77 ± 0.1	18.13 ± 0.09	38.07 ± 0.39	40.04 ± 0.36	7.41 ± 0.04	18.16 ± 0.06	36.92 ± 0.13	37.51 ± 0.15	-3.64	-0.03	1.15	2.53
BPS	2.94 ± 0.57	15.37 ± 0.08	43.69 ± 0.14	38 ± 0.63	7.05 ± 0.34	15.21 ± 0.01	38.65 ± 0.23	39.09 ± 0.09	-4.11	0.17	5.04	-1.09
BPL	3.54 ± 0.38	9.92 ± 0.05	41.61 ± 0.07	44.93 ± 0.38	6.91 ± 0.25	9.55 ± 0.41	38.85 ± 0.44	44.69 ± 0.21	-3.37	0.37	2.76	0.24
LP (ASTM)	2.29 ± 1.79	12.3 ± 0.06	40.6 ± 2.42	44.81 ± 0.71	6.82 ± 0.5	12.77 ± 0.68	38.78 ± 0.24	41.63 ± 0.43	-4.53	-0.47	1.83	3.18
LPS	1.37 ± 0.13	10.41 ± 0.05	41.67 ± 0.1	46.55 ± 0.15	5.92 ± 0.25	9.69 ± 0.99	42.32 ± 0.79	42.06 ± 0.05	-4.55	0.71	-0.65	4.49
LPL	3.69 ± 0.32	6.81 ± 0.23	43.25 ± 0.62	46.26 ± 1.14	5.63 ± 0.16	6.98 ± 0.6	40.98 ± 0.04	46.42 ± 0.4	-1.94	-0.16	2.27	-0.16

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปูและลำปางแบบประมาณ (ถ่านหินแห้ง) ระหว่างวิธีมาตรฐาน ASTM กับการใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน

Sample	ASTM D3172 - 3175			thermogravimetric (TGA)			Difference		
	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)
BP (ASTM)	18.84 ± 0.09	39.56 ± 0.4	41.6 ± 0.38	19.61 ± 0.06	39.88 ± 0.13	40.51 ± 0.18	-0.77	-0.32	1.09
BPS	15.84 ± 0.08	45.01 ± 0.14	39.15 ± 0.65	16.36 ± 0.04	41.58 ± 0.1	42.06 ± 0.06	-0.52	3.43	-2.91
BPL	10.28 ± 0.05	43.14 ± 0.07	46.58 ± 0.39	10.26 ± 0.46	41.73 ± 0.36	48.01 ± 0.1	0.02	1.41	-1.43
LP (ASTM)	12.59 ± 0.06	41.55 ± 2.48	45.86 ± 0.73	13.7 ± 0.66	41.62 ± 0.04	44.68 ± 0.7	-1.12	-0.06	1.18
LPS	10.55 ± 0.05	42.25 ± 0.11	47.2 ± 0.15	10.3 ± 1.02	44.99 ± 0.96	44.71 ± 0.06	0.25	-2.74	2.49
LPL	7.07 ± 0.24	44.9 ± 0.64	48.03 ± 1.19	7.39 ± 0.62	43.42 ± 0.11	49.19 ± 0.51	-0.32	1.48	-1.16

ตารางที่ 4.7 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปูและลำปางแบบประมาณ (ถ่านหินแห้ง, ไม่รวมเถ้า) ระหว่างวิธีมาตรฐาน ASTM กับการใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน

Sample	ASTM D3172 - 3175		thermogravimetric (TGA)		Difference	
	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)
BP(ASTM)	48.74 ± 0.5	51.26 ± 0.47	49.61 ± 0.19	50.39 ± 0.19	-0.87	0.87
BPS	53.48 ± 0.17	46.52 ± 0.78	49.71 ± 0.09	50.29 ± 0.09	3.77	-3.77
BPL	48.08 ± 0.08	51.92 ± 0.44	46.51 ± 0.16	53.49 ± 0.16	1.58	-1.58
LP(ASTM)	47.54 ± 2.83	52.46 ± 0.83	48.22 ± 0.41	51.78 ± 0.41	-0.69	0.69
LPS	47.23 ± 0.12	52.77 ± 0.17	50.15 ± 0.5	49.85 ± 0.5	-2.92	2.92
LPL	48.32 ± 0.69	51.68 ± 1.28	46.89 ± 0.19	53.11 ± 0.19	1.43	-1.43

ตารางที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ถ่านหินบ้านปูและลำปางแบบแยกธาตุ (ถ่านหินแห้ง)

Sample	Carbon (% w/w)	Hydrogen (% w/w)	Nitrogen (% w/w)	Sulfur (% w/w)	Oxygen (% w/w)	Ash (% w/w)	Total
BP (ASTM)	42.75	4.37	0.66	2.54	30.84	18.84	100.00
LP (ASTM)	48.40	4.68	0.57	1.85	31.91	12.59	100.00

4.2.3. ผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันและค่าความร้อน (% Sulfur and Heating Value)

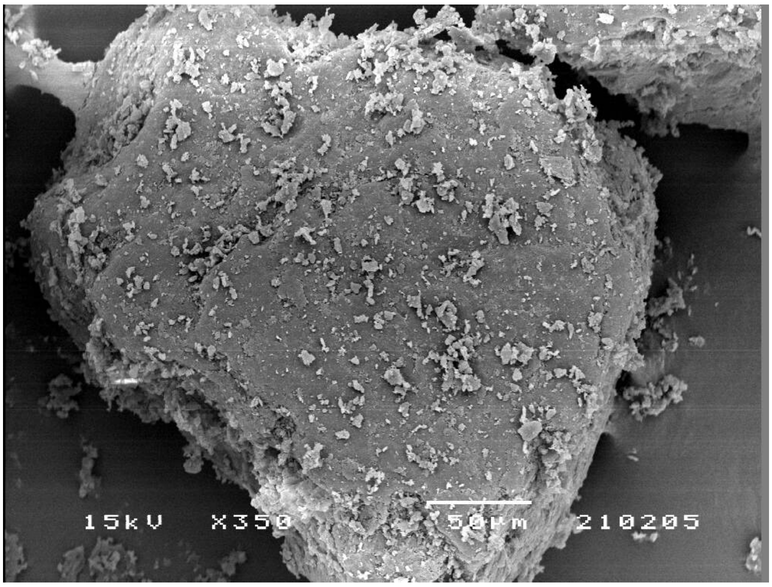
ค่าความร้อนของถ่านหินเป็นสมบัติที่สำคัญที่สุดของเชื้อเพลิง ซึ่งได้จากการทดลองในบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (Bomb Calorimeter) และปริมาณกำมะถันก็เช่นเดียวกัน พบว่า ถ่านหินแหล่งลี้ (ถ่านหินแห้ง) มีกำมะถันร้อยละ 2.44 และค่าความร้อน 4,581 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม สำหรับถ่านหินแหล่งลำปาง (ถ่านหินแห้ง) มีค่าความร้อน 5,309 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม และกำมะถันร้อยละ 1.81 เมื่อคำนวณหักปริมาณแร่ธาตุเพื่อเทียบศักดิ์ของถ่านหินตามข้อกำหนดมาตรฐาน ASTM D388 แล้ว พบว่า ถ่านหินแหล่งลี้ มีค่าความร้อน 5,709 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัมของถ่านหินรวมความชื้นปราศจากแร่ธาตุ ซึ่งสามารถเทียบได้เป็นศักดิ์ลิกไนต์ เอ และถ่านหินแหล่งลำปาง มีค่าความร้อน 6,192 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัมของถ่านหินรวมความชื้นปราศจากแร่ธาตุเทียบได้เป็นศักดิ์ซับบิทูมินัส บี

4.2.4. ผลการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET

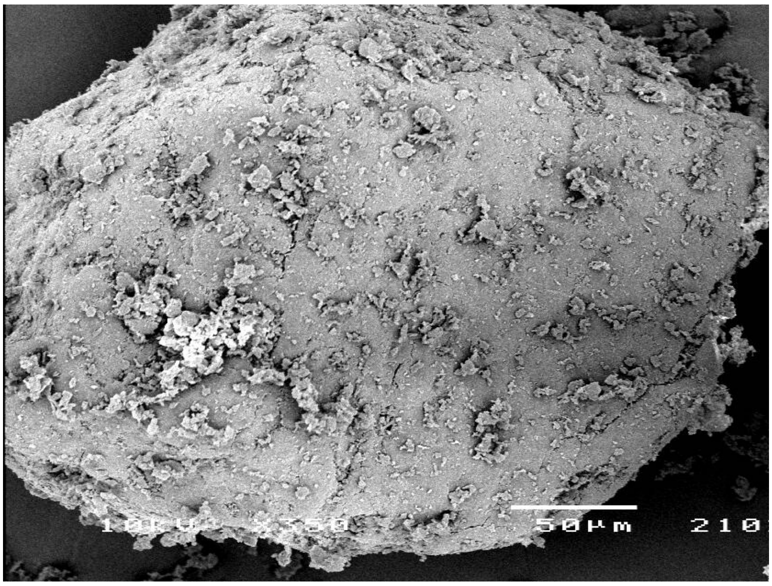
ผลการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านหินแหล่งลี้ (BP) และถ่านหินแหล่งลำปาง (LP) มีค่าเท่ากับ 17.26 และ 25 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ

4.2.5. ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายนอกด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายนอกของถ่านหินแหล่งลี้ (BP) และถ่านหินแหล่งลำปาง (LP) ด้วยเครื่อง SEM แสดงดังรูปที่ 4.1



ก ถ่านหินบ้านปู แหล่งลี้ (BP)



ข ถ่านหินลำปาง แหล่งลำปาง (LP)

รูปที่ 4.1 ลักษณะพื้นผิวของถ่านหิน

4.2.6. ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ในเถ้าถ่านหิน

ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ในเถ้าถ่านหินบ้านปู แหล่งลี้ (BP) และถ่านหินลำปาง แหล่งลำปาง (LP) ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF) แสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ในเถ้าถ่านหินด้วยเทคนิค XRF

Basis: 100 g of ash.

Elemental Oxide	Mwt	Ash composition (%wt)		Ash composition (mole)	
		BP	LP	BP	LP
Na_2O	62	0.81	0.79	0.013	0.013
MgO	40.3	2.67	2.28	0.043	0.037
Al_2O_3	102	21.11	20.05	0.340	0.323
SiO_2	60.1	35.72	38.03	0.576	0.613
P_2O_5	142	0.06	0.03	0.001	0.001
SO_3	80.1	14.85	13.84	0.240	0.223
K_2O	94.2	1.17	1.58	0.019	0.025
CaO	56.1	7.69	7.17	0.124	0.116
TiO_2	79.9	0.34	0.32	0.006	0.005
Fe_2O_3	160	15.19	15.43	0.245	0.249
	Total	99.60	99.50		

จากตารางที่ 4.9 พบว่า เถ้าถ่านหินทั้งสองแหล่งส่วนใหญ่มีสารอนินทรีย์จำพวก Al_2O_3, SiO_2, SO_3, CaO และ Fe_2O_3 เป็นองค์ประกอบ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาณสารอนินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบในถ่านหินทั้งสองแหล่ง จึงคำนวณเทียบปริมาณสารอนินทรีย์ในถ่านหิน 100 กรัมเท่ากัน แสดงดังตารางที่ 4.10 พบว่า ถ่านหินบ้านปูซึ่งเป็นถ่านหินศักดิ์ต่ำกว่าและมีปริมาณสารอนินทรีย์เป็นองค์ประกอบมากกว่าถ่านหินลำปาง

ตารางที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ในเถ้าถ่านหินด้วยเทคนิค XRF

Basis: 100 g of coal.

Elemental Oxide	Mwt	Ash composition (%wt)		Ash composition (mole)	
		BP	LP	BP	LP
Na_2O	62	0.153	0.099	0.002	0.002
MgO	40.3	0.503	0.287	0.008	0.005
Al_2O_3	102	3.976	2.524	0.064	0.041
SiO_2	60.1	6.728	4.787	0.109	0.077
P_2O_5	142	0.011	0.004	0.000	0.000
SO_3	80.1	2.797	1.742	0.045	0.028
K_2O	94.2	0.221	0.198	0.004	0.003
CaO	56.1	1.448	0.903	0.023	0.015
TiO_2	79.9	0.065	0.040	0.001	0.001
Fe_2O_3	160	2.861	1.942	0.046	0.031
	Total	18.761	12.525		

4.2.7. เปรียบเทียบสมบัติของถ่านหินบ้านปูระหว่างถ่านหินที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์

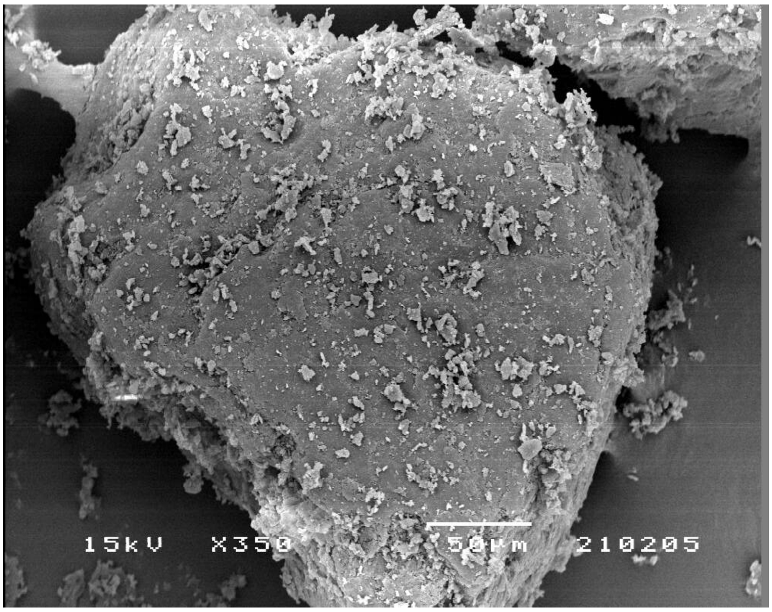
เพื่อให้เห็นถึงความแตกต่างของการล้างสารอนินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบในถ่านหินอย่างชัดเจน จึงนำเฉพาะถ่านหินบ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตรมาล้างสารอนินทรีย์ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และผลการเปรียบเทียบสมบัติของถ่านหินบ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตรระหว่างถ่านหินที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์แสดงในตารางที่ 4.11 พบว่า เมื่อล้างสารอนินทรีย์ในถ่านหินด้วยกรดไฮโดรคลอริกตามวิธีดังกล่าวสามารถลดปริมาณเถ้าถ่านหินได้ โดยไอออนของไฮโดรเจนในกรดไฮโดรคลอริกเข้าแทนที่ประจุบวกซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ในถ่านหินและสามารถลดลงถึงร้อยละ 53.82 และรูปที่ 4.2 แสดงลักษณะพื้นผิวของถ่านหินบ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร ที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์ พบว่า พื้นผิวภายนอกของถ่านหินบ้านปูที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์มีลักษณะเรียบกว่าและไม่มีสารอนินทรีย์เกาะที่พื้นผิวมากเท่ากับของถ่านหินบ้านปูที่ไม่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์

ตารางที่ 4.11 ผลการเปรียบเทียบสมบัติของถ่านหินบ้านปูระหว่างถ่านหินที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์

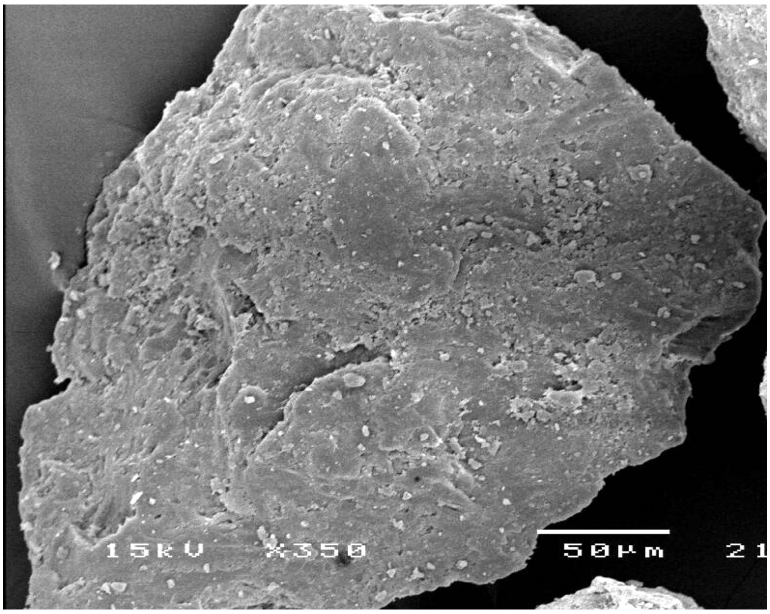
	BP	DBP
Proximate analysis (wt% dry basis)		
Ash	18.84	8.70
Volatile matter	39.56	42.97
Fixed carbon	41.60	48.33
Total	100.00	100.00
Q_v(MJ/kg)	29.10	*N/D*
Ultimate analysis (wt% dry basis)		
C	42.75	51.23
H	4.37	4.04
N	0.66	0.89
S	2.54	35.14*
O	30.84	
Ash	18.84	8.70
Total	100.00	100.00
Ash composition (%wt dry basis)		
Na_2O	0.81	0.18
MgO	2.67	0.82
Al_2O_3	21.11	28.72
SiO_2	35.72	56.38
P_2O_5	0.06	0.04
SO_3	14.85	0.22
K_2O	1.17	1.79
CaO	7.69	0.28
TiO_2	0.34	0.44
Fe_2O_3	15.19	10.99
Total	99.60	99.86

N/D is not determined

** Sulfur and Oxygen*



ก ถ่านหินบ้านปูที่ไม่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์



ข ถ่านหินบ้านปูที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์

รูปที่ 4.2 ลักษณะพื้นผิวของถ่านหินบ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร

4.3. <u>ผลการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของถ่านชาร์</u>

4.3.1. ผลการวิเคราะห์ถ่านชาร์แบบประมาณ (Proximate Analysis) โดยเทคนิคทางความร้อน

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านชาร์บ้านปูและลำปางที่ผ่านการไพโรไลส์ถ่านหินที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.12

4.3.2. ผลการวิเคราะห์ถ่านชาร์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)

ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของถ่านชาร์บ้านปู่และลำปางที่ผ่านการไพโรไลส์ถ่านหินที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.13

4.3.3. ผลการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET

ผลการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านชาร์บ้านปู่และลำปางที่ผ่านการไพโรไลส์ถ่านหินที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.14

4.3.4. ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายนอกของถ่านชาร์

ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายนอกของถ่านชาร์บ้านปู่และลำปางที่ผ่านการไพโรไลส์ถ่านหินที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเครื่อง SEM แสดงดังรูปที่ 4.3 - 4.4

4.4. <u>ผลการแกซิฟายถ่านชาร์</u>

นำถ่านชาร์ที่สังเคราะห์จากการไพโรไลส์ถ่านหินบ้านปู่และลำปาง ขนาด <75 และ 150 - 250 ไมโครเมตร ที่อุณหภูมิ 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส รวมแหล่งละ 36 ตัวอย่างมาทำปฏิกิริยาแกซิฟายด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 900, 1,000 และ 1,100 องศาเซลเซียส และเก็บผลิตภัณฑ์ก๊าซที่เวลาต่างๆ จากนั้นวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ก๊าซที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ โดยมีสมมติฐานว่าเกิดปฏิกิริยาบูดูอาร์ดเพียงปฏิกิริยาเดียวและเกิดผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงชนิดเดียวดังแสดงในสมการที่ 4.1 ซึ่งสามารถยืนยันได้ด้วยตัวอย่างโครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ก๊าซที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ดังแสดงในภาคผนวก ค1.1.

$$C + CO_2 \quad \leftrightarrow \quad 2CO \qquad (4.1)$$

จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นกับเวลา สามารถนำมาคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยน (% conversion) ของถ่านชาร์ได้ดังแสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ค2.

4.4.1. อิทธิพลของอุณหภูมิไพโรไลส์ต่ออัตราการแกซิฟายถ่านชาร์

อุณหภูมิที่ใช้ไพโรไลส์ถ่านหินแตกต่างกันจะส่งผลให้ถ่านชาร์ที่ได้มีสมบัติแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 4.12 - 4.14 ซึ่งส่งผลโดยตรงต่ออัตราการแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปู่และลำปางที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 - 4.7 และ 4.8 - 4.10 ตามลำดับ พบว่า อัตราการแกซิฟายถ่านชาร์แปรผกผันกับอุณหภูมิไพโรไลส์ที่ใช้สังเคราะห์ถ่านชาร์ โดยถ่านชาร์ที่ได้จากอุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส จะถูกแกซิฟายด้วยอัตราที่เร็วกว่าถ่านชาร์ที่ได้จากอุณหภูมิไพโรไลส์ 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และอัตราการแกซิฟายถ่านชาร์จะสูงขึ้นแปรผันตามอุณหภูมิแกซิฟายที่เพิ่มสูงขึ้นจาก 900 - 1,100 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์ถ่านชาร์แบบประมาณ

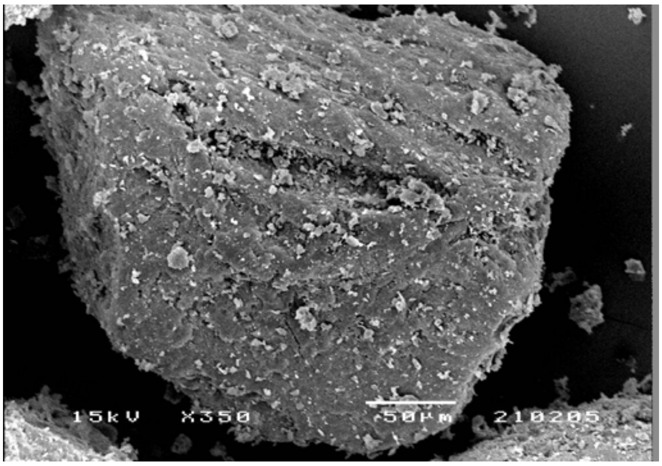
Sample	As received basis				Dry basis			Dry, ash - free basis	
	Moisture (% w/w)	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Ash (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)	Volatile Matter (% w/w)	Fixed Carbon (% w/w)
CBPS500	2.97 ± 0.19	15.85 ± 1.49	34.56 ± 0.15	46.63 ± 1.52	16.33 ± 1.57	35.62 ± 0.09	48.05 ± 1.48	42.58 ± 0.69	57.42 ± 0.69
CBPS700	3.56 ± 0.26	20.01 ± 0.3	24.07 ± 3.24	52.35 ± 2.68	20.75 ± 0.36	24.96 ± 3.29	54.29 ± 2.93	31.49 ± 4.01	68.51 ± 4.01
CBPS900	2.91 ± 0.1	22.16 ± 0.36	18.12 ± 0.66	56.81 ± 0.4	22.82 ± 0.35	18.66 ± 0.7	58.52 ± 0.35	24.17 ± 0.79	75.83 ± 0.79
CBPL500	3.92 ± 0.78	8.35 ± 0.58	40.29 ± 0.69	47.44 ± 0.67	8.7 ± 0.68	41.93 ± 0.38	49.37 ± 0.3	45.92 ± 0.08	54.08 ± 0.08
CBPL700	3.46 ± 1.02	12.95 ± 2.11	27.89 ± 6.17	55.7 ± 3.03	13.43 ± 2.33	28.85 ± 6.09	57.72 ± 3.75	33.25 ± 6.13	66.75 ± 6.13
CBPL900	2.22 ± 0.18	14.81 ± 0.07	20.14 ± 0.5	62.83 ± 0.25	15.14 ± 0.1	20.6 ± 0.47	64.26 ± 0.37	24.27 ± 0.52	75.73 ± 0.52
CLPS500	3.91 ± 0.94	11.79 ± 0.6	34.94 ± 0.99	49.35 ± 0.65	12.27 ± 0.5	36.36 ± 0.68	51.37 ± 1.18	41.45 ± 1.01	58.55 ± 1.01
CLPS700	4.14 ± 0.37	12.63 ± 0.48	27.38 ± 4.28	55.85 ± 4.39	13.17 ± 0.45	28.55 ± 4.36	58.28 ± 4.8	32.89 ± 5.19	67.11 ± 5.19
CLPS900	3.6 ± 0.58	14.43 ± 0.65	19.17 ± 0.9	62.8 ± 0.34	14.97 ± 0.77	19.89 ± 0.81	65.14 ± 0.04	23.38 ± 0.74	76.62 ± 0.74
CLPL500	4.33 ± 1.82	6.08 ± 1.96	41.67 ± 0.98	47.91 ± 0.85	6.34 ± 1.92	43.58 ± 1.86	50.08 ± 0.07	46.52 ± 1.03	53.48 ± 1.03
CLPL700	3.01 ± 0.19	6.19 ± 1.11	34.26 ± 1.28	56.54 ± 0.36	6.38 ± 1.13	35.32 ± 1.39	58.29 ± 0.25	37.72 ± 1.02	62.28 ± 1.02
CLPL900	3.33 ± 0.3	10.04 ± 2.45	19.83 ± 0.68	66.8 ± 2.07	10.39 ± 2.57	20.51 ± 0.64	69.1 ± 1.93	22.89 ± 0.06	77.11 ± 0.06

ตารางที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์ถ่านชาร์แบบแยกธาตุ (ถ่านชาร์แห้ง)

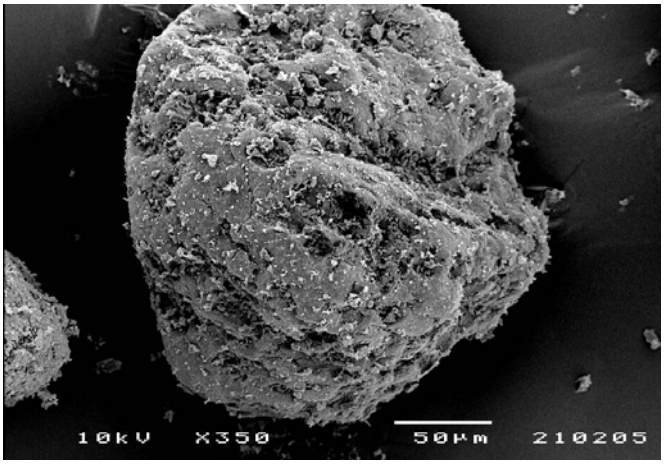
Sample	Carbon (% w/w)	Hydrogen (% w/w)	Nitrogen (% w/w)	Sulfur+Oxygen (% w/w)	Ash (% w/w)
CBPS500	48.75 ± 1.43	2.25 ± 0.06	0.85 ± 0.04	31.81 ± 0.11	16.33 ± 1.57
CBPS700	49.36 ± 1.02	1.88 ± 0.03	0.77 ± 0	27.23 ± 0.62	20.75 ± 0.36
CBPS900	49.94 ± 0.35	1.03 ± 0.44	0.82 ± 0.01	25.35 ± 0.2	22.86 ± 0.29
CBPL500	53.53 ± 0.88	4.56 ± 0.06	0.87 ± 0.04	32.34 ± 0.3	8.7 ± 0.68
CBPL700	57.37 ± 0.63	3.42 ± 0.01	0.71 ± 0.22	25.07 ± 1.5	13.43 ± 2.33
CBPL900	54.57 ± 0.46	2.42 ± 0.37	1.07 ± 0.07	26.8 ± 0.86	15.14 ± 0.1
CLPS500	55.45 ± 0.69	2.91 ± 0.01	1.1 ± 0.24	28.27 ± 0.05	12.27 ± 0.5
CLPS700	58.66 ± 0.37	2.59 ± 0.25	0.85 ± 0.02	24.73 ± 0.16	13.17 ± 0.45
CLPS900	59.51 ± 1.41	1.04 ± 0.39	1.09 ± 0.15	23.39 ± 0.41	14.97 ± 0.77
CLPL500	57.88 ± 0.81	4.92 ± 0.93	0.99 ± 0.15	29.88 ± 0.03	6.34 ± 1.92
CLPL700	64.43 ± 0.73	3.4 ± 0.12	0.72 ± 0.04	25.06 ± 0.24	6.38 ± 1.13
CLPL900	61.7 ± 2.01	2.41 ± 0.16	1.2 ± 0.01	24.29 ± 0.4	10.39 ± 2.57

ตารางที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านชาร์

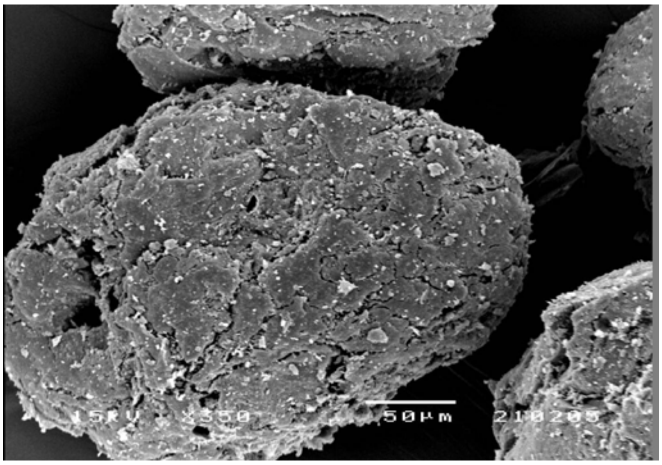
Sample	Particle size (μm)	Pyrolysis temperature (^{o}C)	Specific surface area (m^2/g)
CBP	< 75	500	14.09 ± 12.67
		700	270.55 ± 0
		900	171.94 ± 141.65
CBP	150 - 250	500	33.93 ± 13.6
		700	294.74 ± 0
		900	213.78 ± 24.15
CLP	< 75	500	96.78 ± 13.31
		700	263.06 ± 0
		900	276.79 ± 1.34
CLP	150 - 250	500	36.41 ± 7.82
		700	227.47 ± 0
		900	210.81 ± 29.12



ก อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส

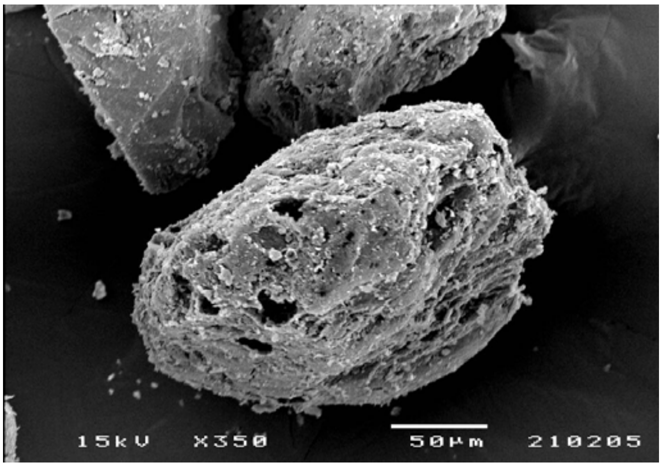


ข อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส

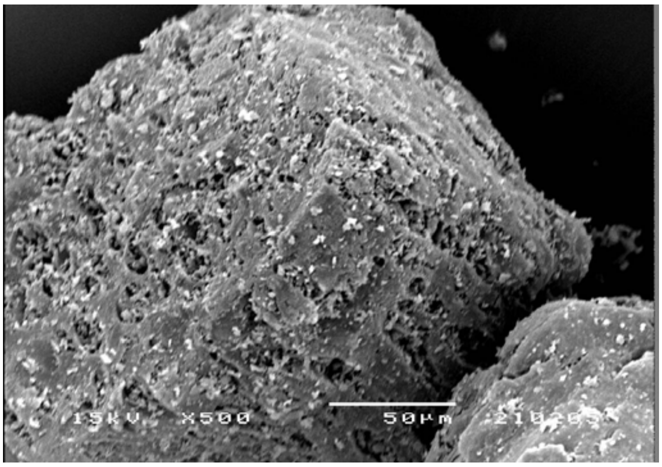


ค อุณหภูมิไพโรไลส์ 900 องศาเซลเซียส

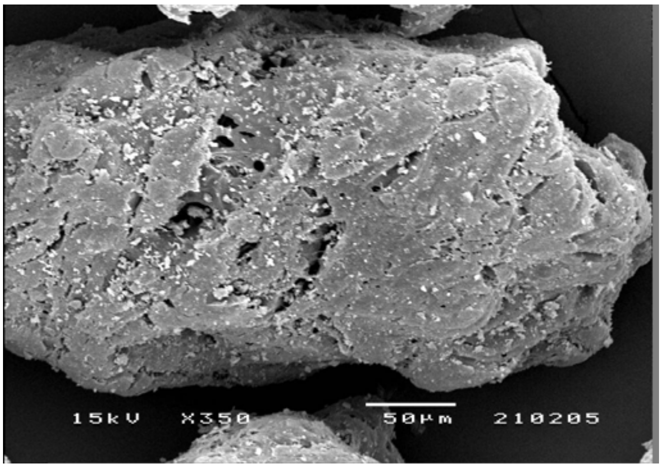
รูปที่ 4.3 ลักษณะพื้นผิวของถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ



ก อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส

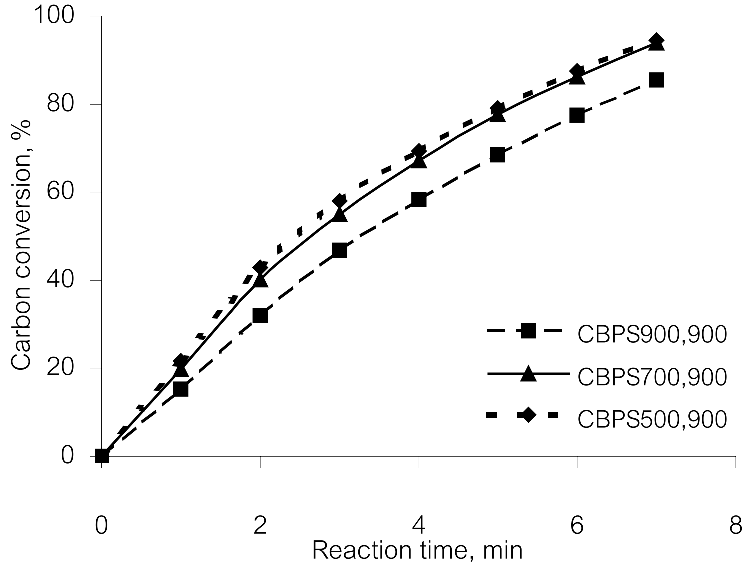


ข อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส

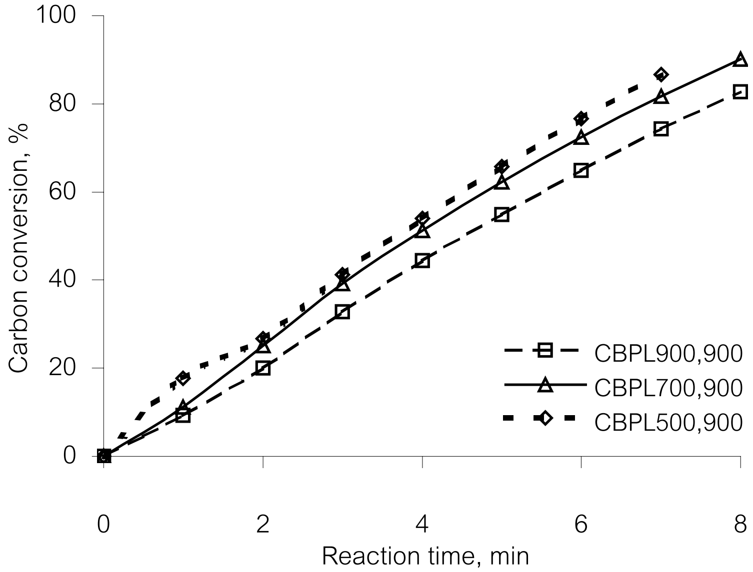


ค อุณหภูมิไพโรไลส์ 900 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.4 ลักษณะพื้นผิวของถ่านชาร์ลำปางขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ

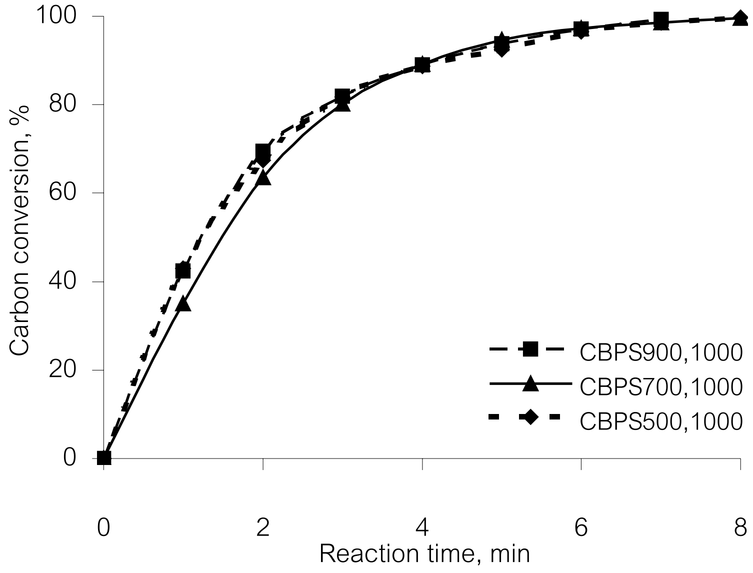


ก ถ่านชาร์ขนาด <75 ไมโครเมตร

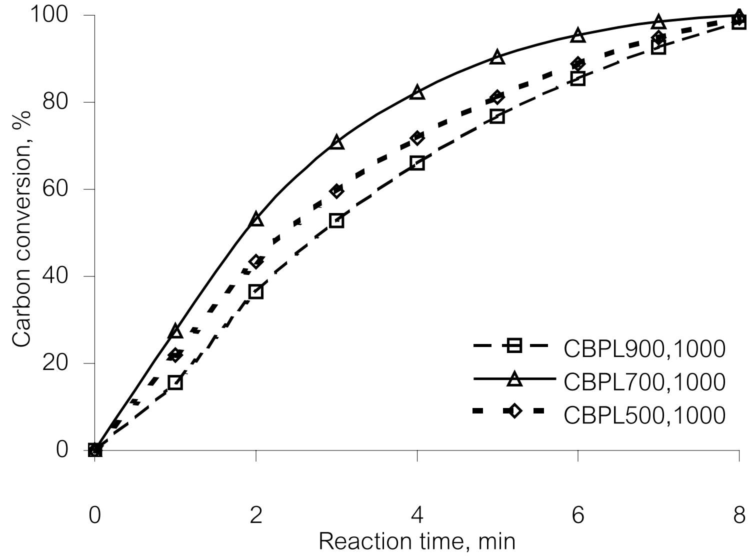


ข ถ่านชาร์ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร

รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูกับเวลา ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ และอุณหภูมิแกซิฟาย 900 องศาเซลเซียส

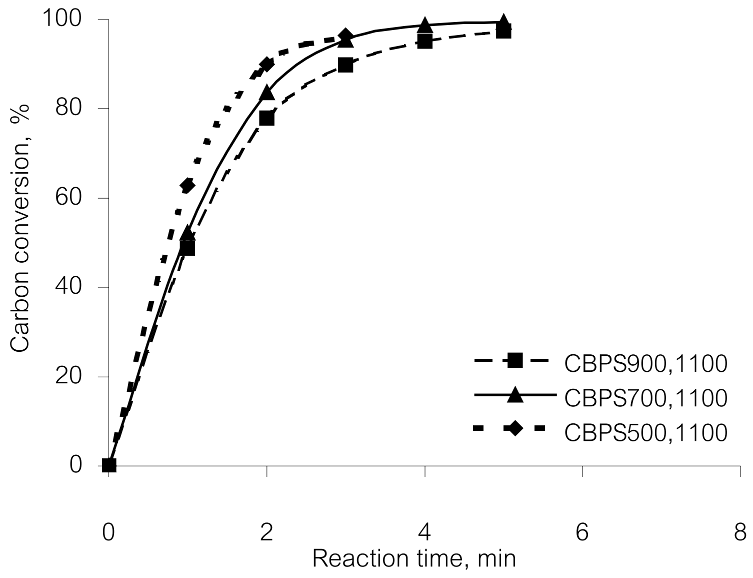


ก ถ่านชาร์ขนาด <75 ไมโครเมตร

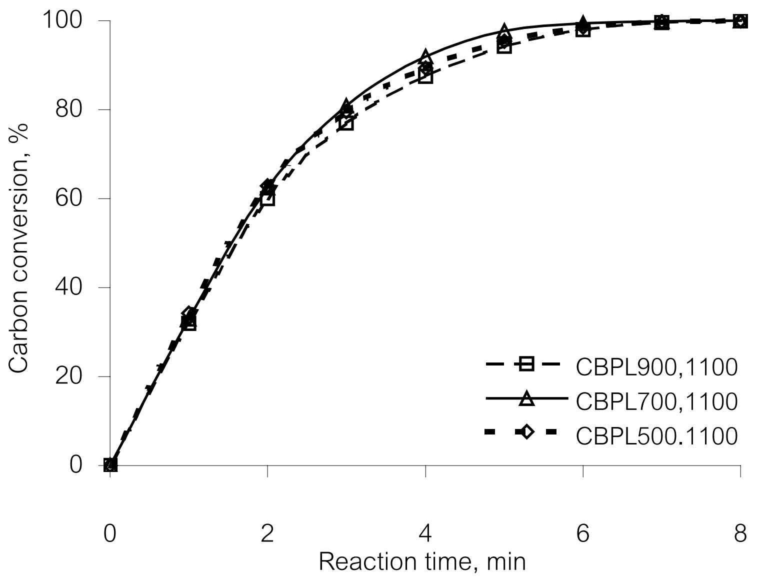


ข ถ่านชาร์ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร

รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูกับเวลา ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ และอุณหภูมิแกซิฟาย 1,000 องศาเซลเซียส

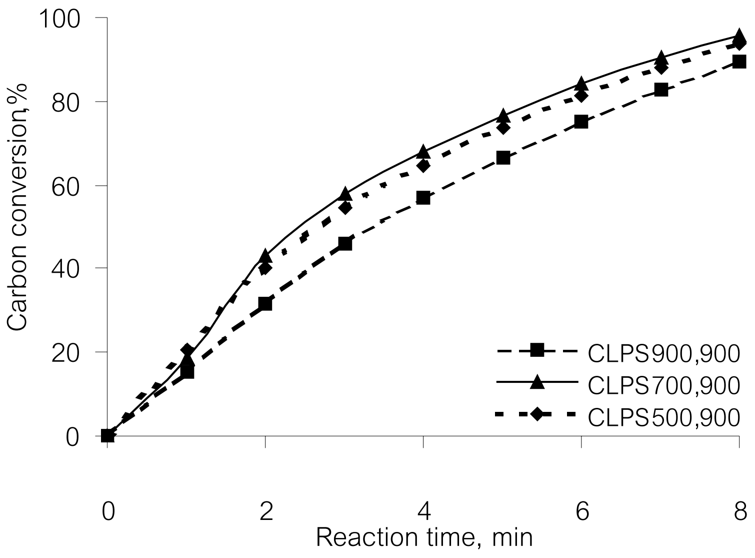


ก ถ่านชาร์ขนาด <75 ไมโครเมตร

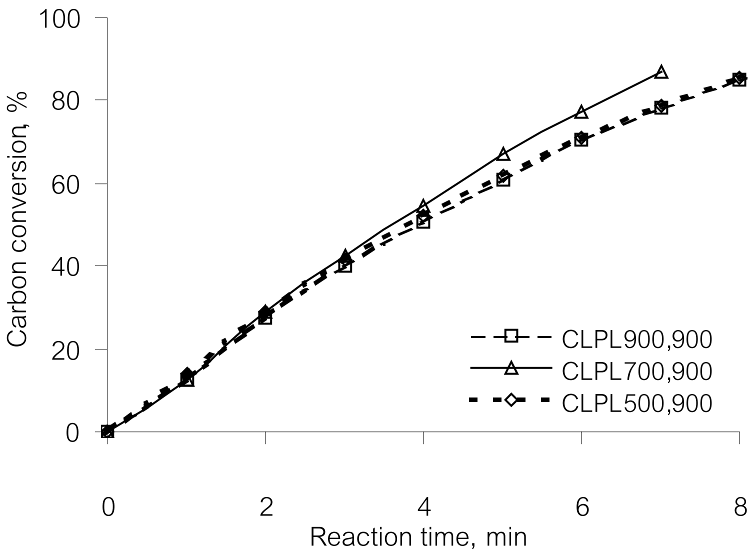


ข ถ่านชาร์ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร

รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูกับเวลา ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ และอุณหภูมิแกซิฟาย 1,100 องศาเซลเซียส

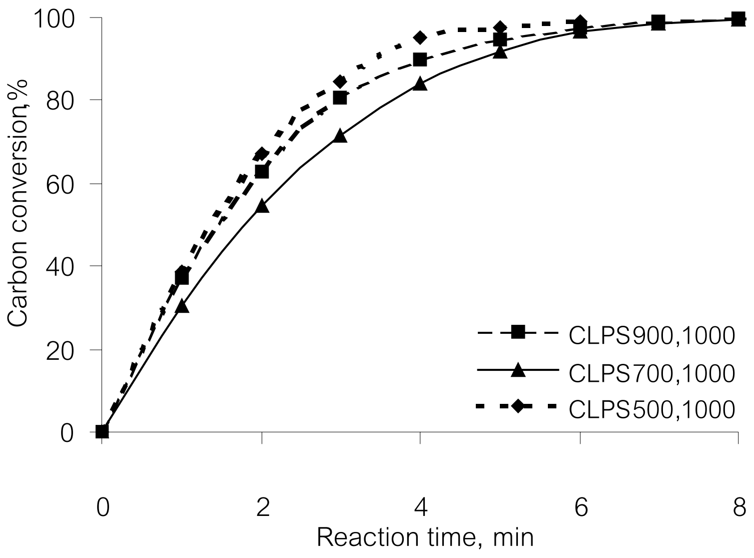


ก ถ่านชาร์ขนาด <75 ไมโครเมตร

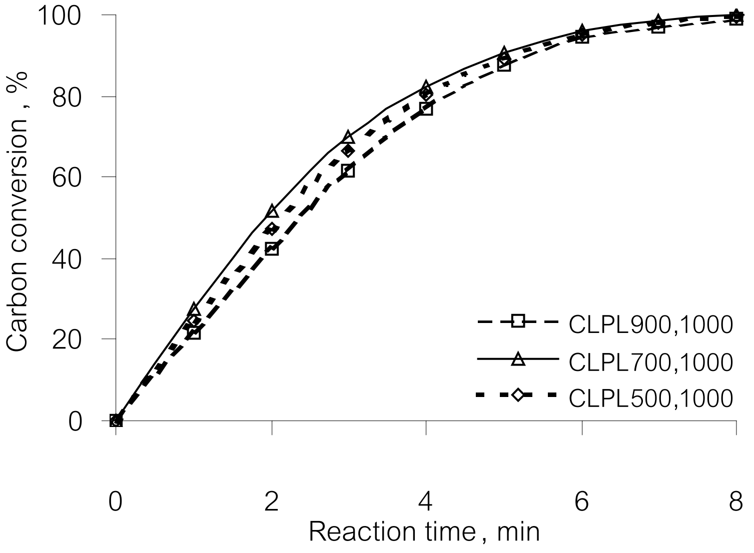


ข ถ่านชาร์ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร

รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์ลำปางกับเวลา ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ และอุณหภูมิแกซิฟาย 900 องศาเซลเซียส

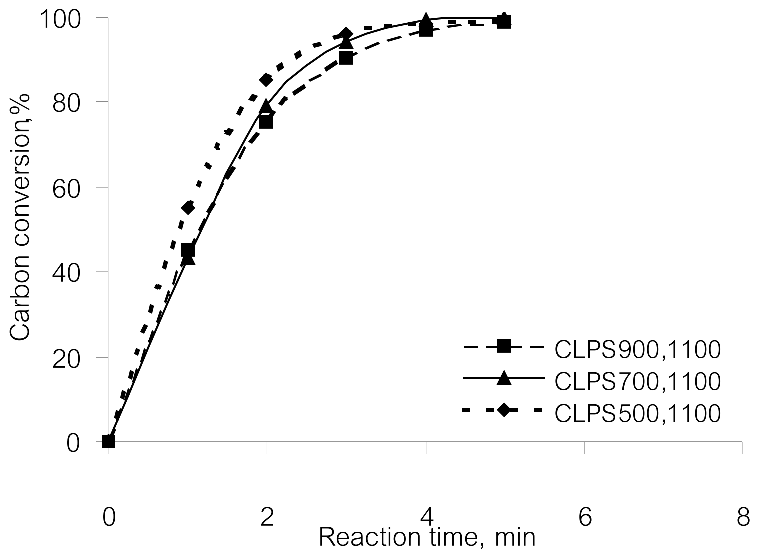


ก ถ่านชาร์ขนาด <75 ไมโครเมตร

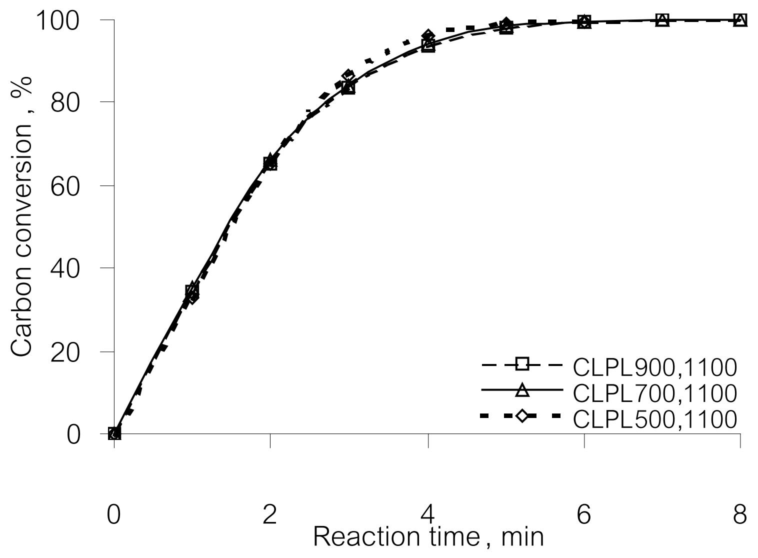


ข ถ่านชาร์ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร

รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์ลำปางกับเวลา ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ และอุณหภูมิแกซิฟาย 1,000 องศาเซลเซียส



ก ถ่านชาร์ขนาด <75 ไมโครเมตร



ข ถ่านชาร์ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร

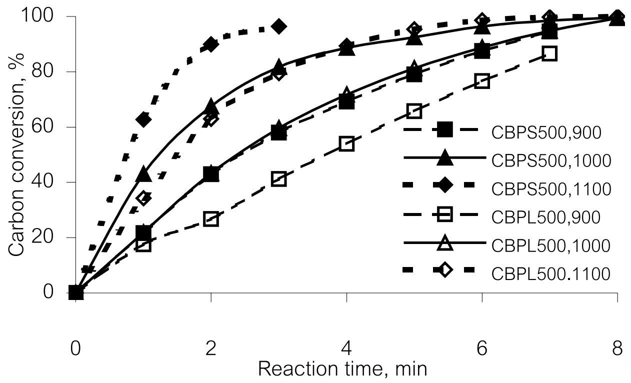
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์ลำปางกับเวลา ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ และอุณหภูมิแกซิฟาย 1,100 องศาเซลเซียส

4.4.2. อิทธิพลของขนาดอนุภาคถ่านชาร์ต่ออัตราการแกซิฟายถ่านชาร์

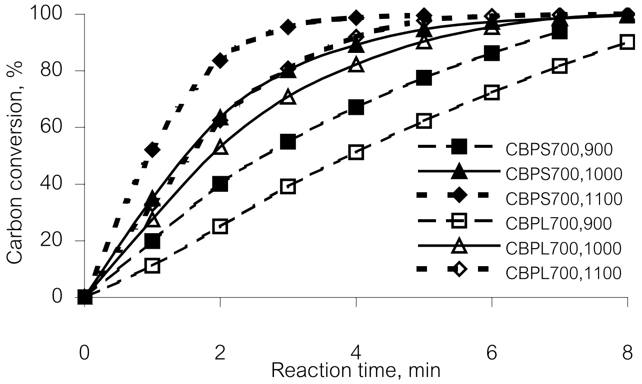
ในการศึกษาอิทธิพลของขนาดอนุภาคถ่านชาร์ต่ออัตราการแกซิฟาย สามารถพิจารณาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูและลำปางกับเวลา ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 - 4.12 โดยเปรียบเทียบอัตราแกซิฟายถ่านชาร์ที่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน พบว่า อุณหภูมิแกซิฟายในช่วง 900 - 1,100 องศาเซลเซียส ถ่านชาร์บ้านปูและลำปางขนาดอนุภาค <75 ไมโครเมตรมีอัตราแกซิฟายสูงกว่าขนาดอนุภาค 150 - 250 ไมโครเมตร โดยอัตราการแกซิฟายจะสูงขึ้นตามอุณหภูมิแกซิฟายที่สูงขึ้นด้วยเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องมาจากถ่านชาร์ขนาดเล็กนอกจากจะมีพื้นที่ผิวอนุภาคสูงกว่าแล้วยังมีปริมาณสารอนินทรีย์มากกว่าถ่านชาร์ขนาดใหญ่ (ตารางที่ 4.13) จึงส่งผลให้ถ่านชาร์ขนาดเล็กมีอัตราการแกซิฟายสูงกว่าถ่านชาร์ขนาดใหญ่ โดยผลการทดลองที่ได้นี้ขัดแย้งกับงานวิจัยของ Ye D.P. และคณะ [16] ที่กล่าวว่า ขนาดอนุภาคไม่ส่งผลต่ออัตราการแกซิฟายถ่านชาร์

4.4.3. อิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่ออัตราแกซิฟายถ่านชาร์

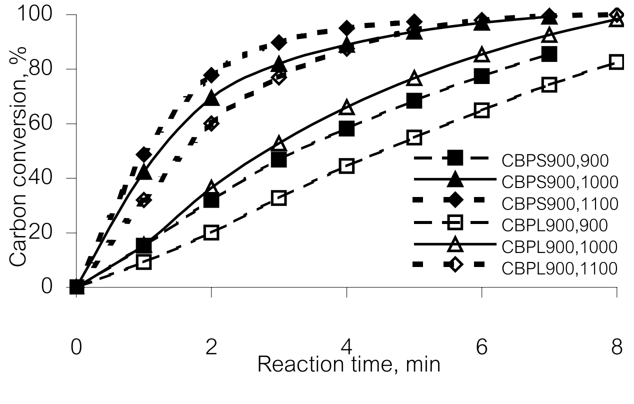
ในการศึกษาอิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่ออัตราแกซิฟายถ่านชาร์ จะพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์กับเวลา โดยเปรียบเทียบอัตราแกซิฟายถ่านชาร์ขนาดอนุภาค 150 - 250 ไมโครเมตร ที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์ที่อุณหภูมิแกซิฟาย 900 - 1,100 องศาเซลเซียส ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.13 - 4.15 พบว่า อัตราการแกซิฟายถ่านชาร์ที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์จะต่ำกว่าถ่านชาร์ที่ไม่ผ่านการล้างมาก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นที่ทำการศึกษาผลของสารอนินทรีย์ต่ออัตราการแกซิฟาย [12, 13, 16, 18, 35] และจากผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ (ตารางที่ 4.11) เห็นได้ว่า ถ่านชาร์ที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์มีปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตุที่ทำหน้าที่เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยา เช่น Na, Mg, Ca และ Fe ลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยสามารถขจัดออกได้ถึงร้อยละ 89.77, 85.79, 98.30 และ 66.57 ตามลำดับ ในขณะเดียวกันการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกไม่สามารถขจัดสารประกอบออกไซด์ของธาตุ Al และ Si ซึ่งมีผลหน่วงปฏิกิริยาได้



ก อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส

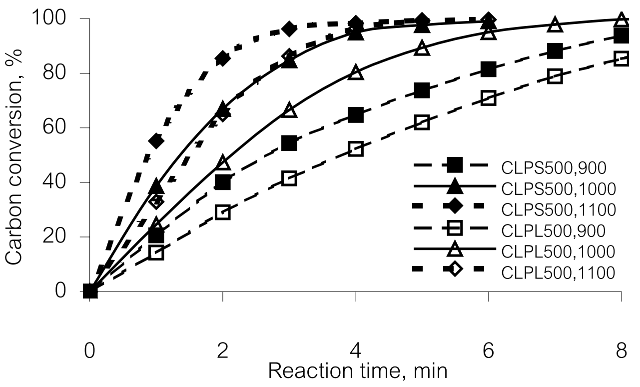


ข อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส

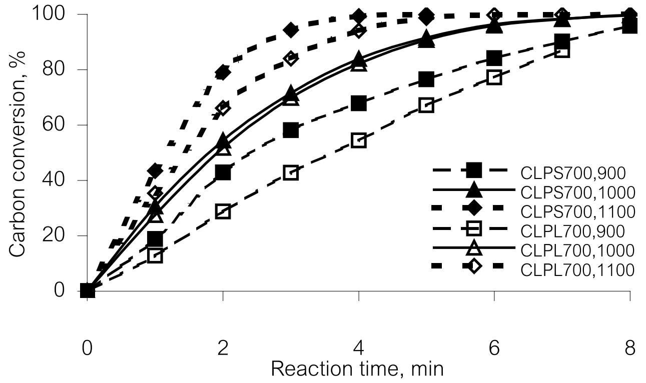


ค อุณหภูมิไพโรไลส์ 900 องศาเซลเซียส

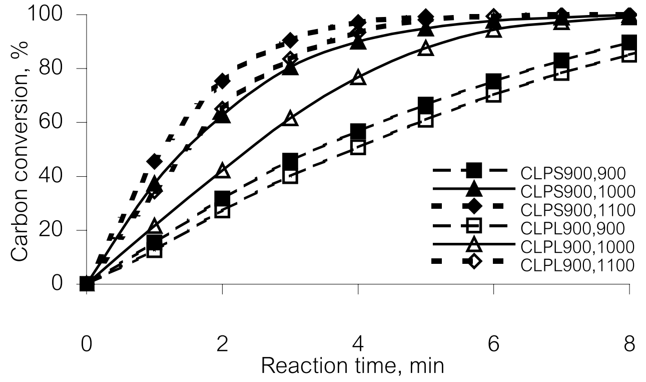
รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูกับเวลา ที่อุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ



ก อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส

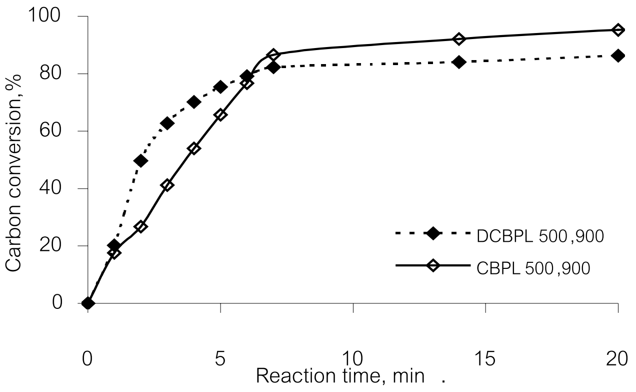


ข อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส

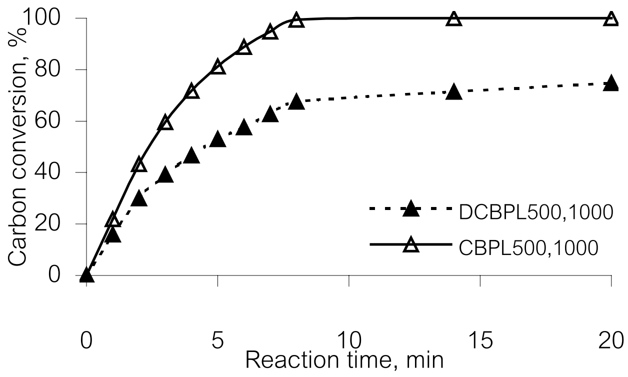


ค อุณหภูมิไพโรไลส์ 900 องศาเซลเซียส

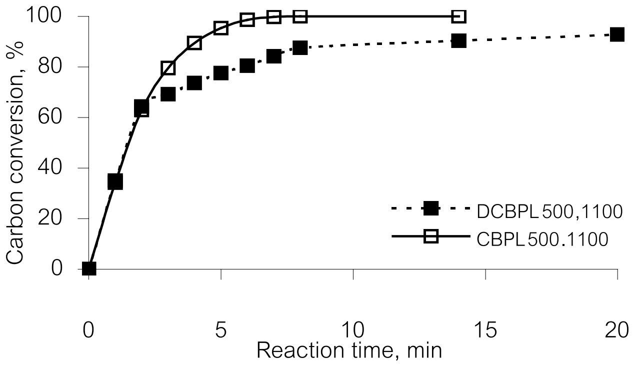
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์ลำปางกับเวลา ที่อุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ



ก อุณหภูมิแกซิฟาย 900 องศาเซลเซียส

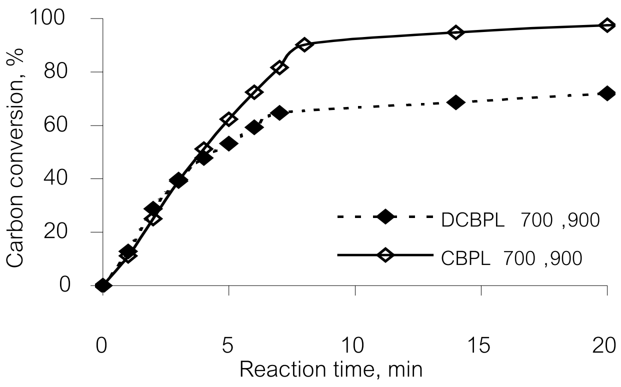


ข อุณหภูมิแกซิฟาย 1,000 องศาเซลเซียส

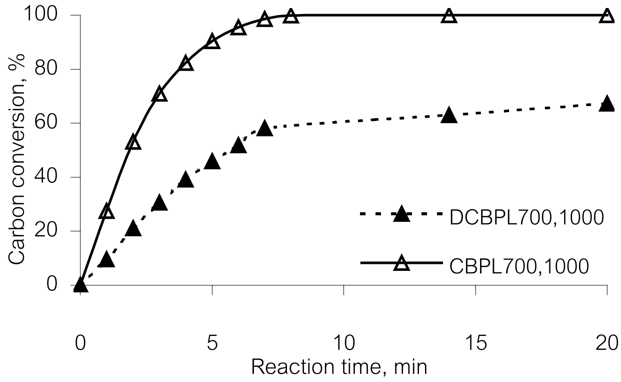


ค อุณหภูมิแกซิฟาย 1,100 องศาเซลเซียส

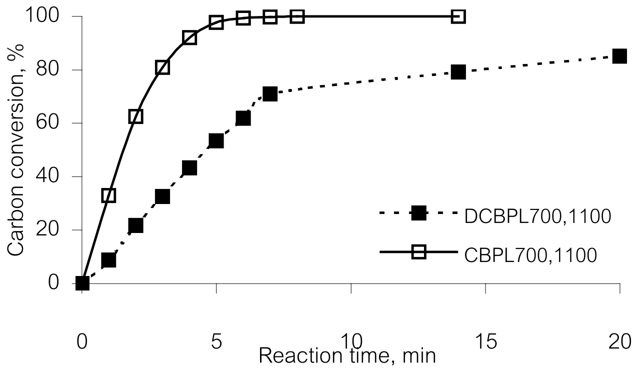
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูอุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียสที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์กับเวลา ที่อุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ



ก อุณหภูมิแกซิฟาย 900 องศาเซลเซียส

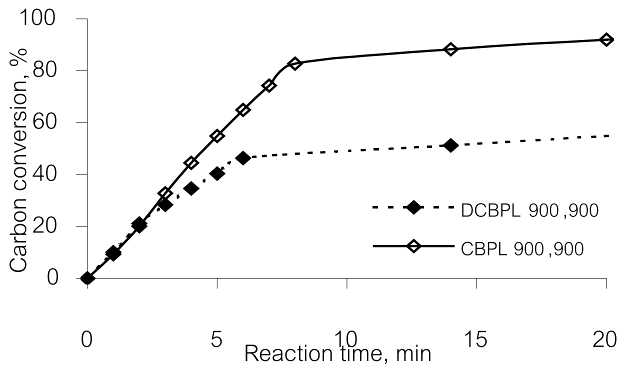


ข อุณหภูมิแกซิฟาย 1,000 องศาเซลเซียส

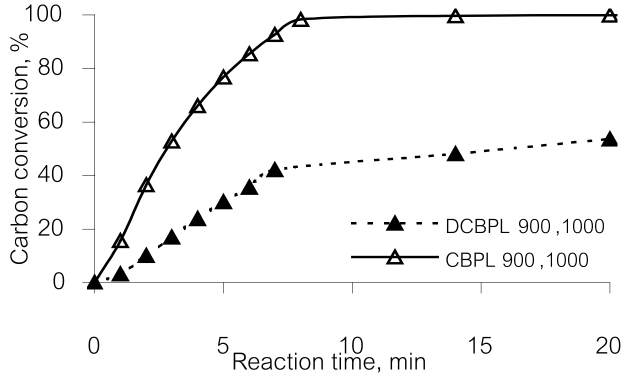


ค อุณหภูมิแกซิฟาย 1,100 องศาเซลเซียส

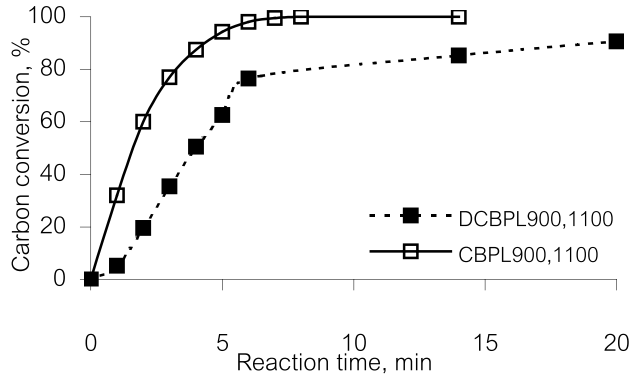
รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูอุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียสที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์กับเวลา ที่อุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ



ก อุณหภูมิแกซิฟาย 900 องศาเซลเซียส



ข อุณหภูมิแกซิฟาย 1,000 องศาเซลเซียส



ค อุณหภูมิแกซิฟาย 1,100 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูอุณหภูมิไพโรไลส์ 900 องศาเซลเซียสที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์กับเวลา ที่อุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ

4.5. ความว่องไวในการแกซิฟาย

การเปรียบเทียบความว่องไวในการแกซิฟายถ่านชาร์ที่อุณหภูมิแกซิฟาย 900, 1,000 และ 1,100 องศาเซลเซียสนั้น จะพิจารณาในเทอม Reactivity index (R_S) คำนวณตามสมการที่ 2.7

$$R_s = 0.5/\tau_{0.5} \quad (2.7)$$

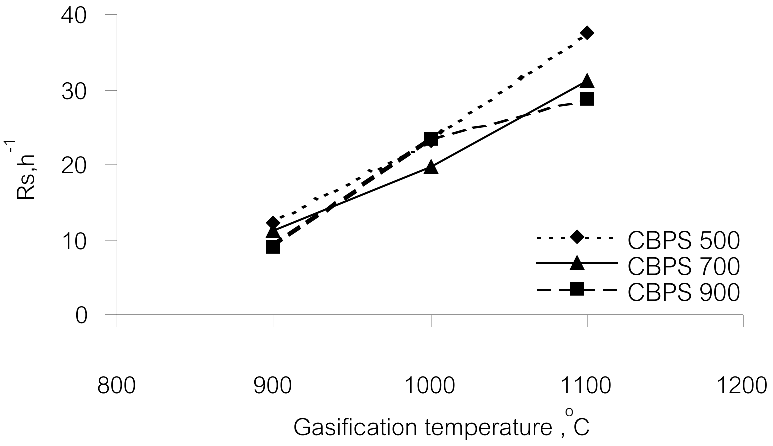
ซึ่งเปรียบเทียบเวลาที่ถ่านชาร์มีร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 50 โดยถ่านชาร์ที่ใช้เวลาน้อยกว่าหรือมีความว่องไวในการแกซิฟายมาก จะมีค่า Reactivity index (R_S) สูง ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.15

ตารางที่ 4.15 ค่า Reactivity index (R_S) ของถ่านชาร์บ้านปูและลำปาง

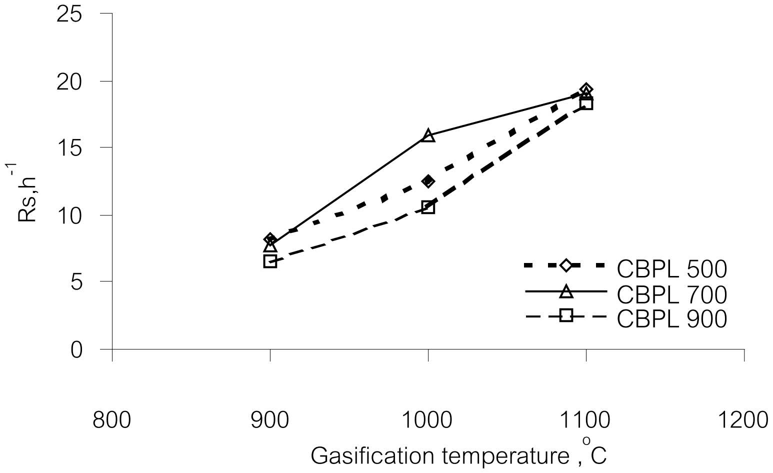
Sample	Particle size (μm)	Pyrolysis temperature (°C)	$R_s = 0.5/\tau_{0.5}$ (h^{-1}) Gasification temperature(°C)		
			900	1,000	1,100
CBP	< 75	500	12.1	23.3	37.7
		700	11.2	19.7	31.3
		900	9.1	23.4	28.8
CBP	150 - 250	500	8.1	12.4	19.4
		700	7.7	16.0	19.0
		900	6.6	10.6	18.3
CLP	< 75	500	11.1	21.4	33.1
		700	12.2	16.5	25.4
		900	8.9	20.0	26.1
CLP	150 - 250	500	7.9	14.0	19.6
		700	8.3	15.6	20.3
		900	7.6	12.5	19.9

4.5.1. อิทธิพลของอุณหภูมิไพโรไลส์ต่อความว่องไวของถ่านชาร์

ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูและลำปางที่อุณหภูมิไพโรไลส์ 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17

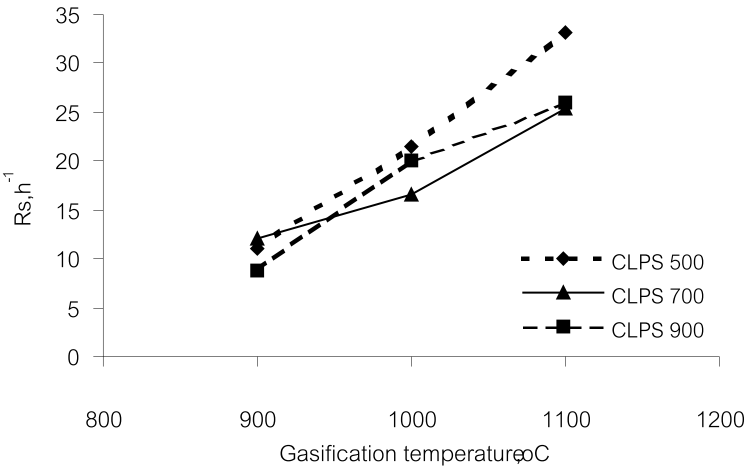


ก ถ่านชาร์ขนาด <75 ไมโครเมตร

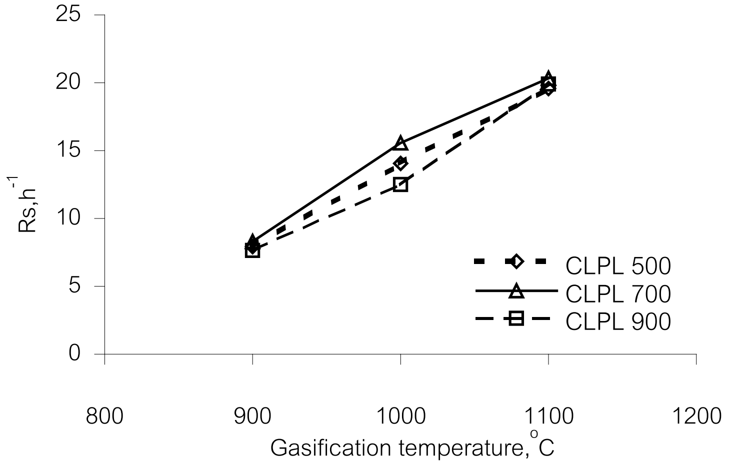


ข ถ่านชาร์ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร

รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ



ก ถ่านชาร์ขนาด <75 ไมโครเมตร



ข ถ่านชาร์ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร

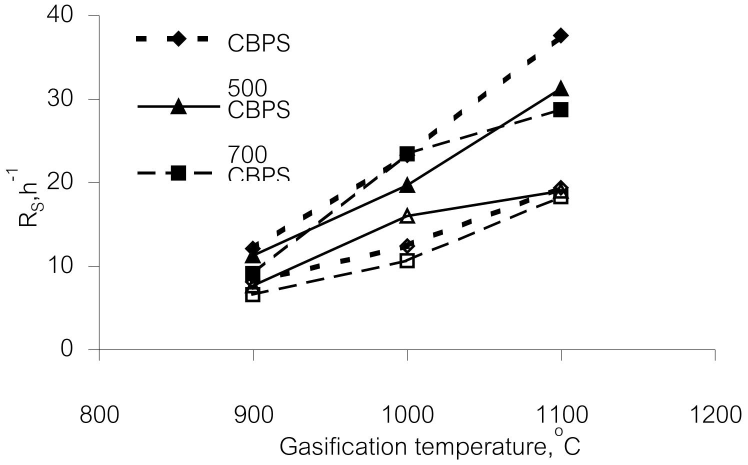
รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟายถ่านชาร์ลำปาง ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ

พบว่า อุณหภูมิแกซิฟายระหว่าง 900 - 1,100 องศาเซลเซียส ถ่านชาร์บ้านปูที่อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส มีความว่องไวในการแกซิฟายมากกว่าถ่านชาร์ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยจะเห็นผลได้อย่างชัดเจนจากค่า Reactivity index ของถ่านชาร์ขนาด <75 ไมโครเมตรที่มีค่าอยู่ในช่วง 12.1 - 37.7, 11.3 - 31.3 และ 9.2 - 28.8 ต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิไพโรไลส์ 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส การสลายโครงสร้างของถ่านหินยังไม่สมบูรณ์ทำให้ถ่านชาร์ที่ได้มีปริมาณสารระเหยสูง ดังแสดงในตารางที่ 4.12 ส่งผลให้อัตราการแกซิฟายเร็วกว่า โดยเฉพาะในระยะเริ่มต้นซึ่งสังเกตได้จากความชันของความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์กับเวลาดังรูปที่ 4.5 - 4.7 และ 4.8 - 4.10 และที่อุณหภูมิไพโรไลส์สูงขึ้น คาร์บอนในถ่านชาร์เกิดการเปลี่ยนแปลง

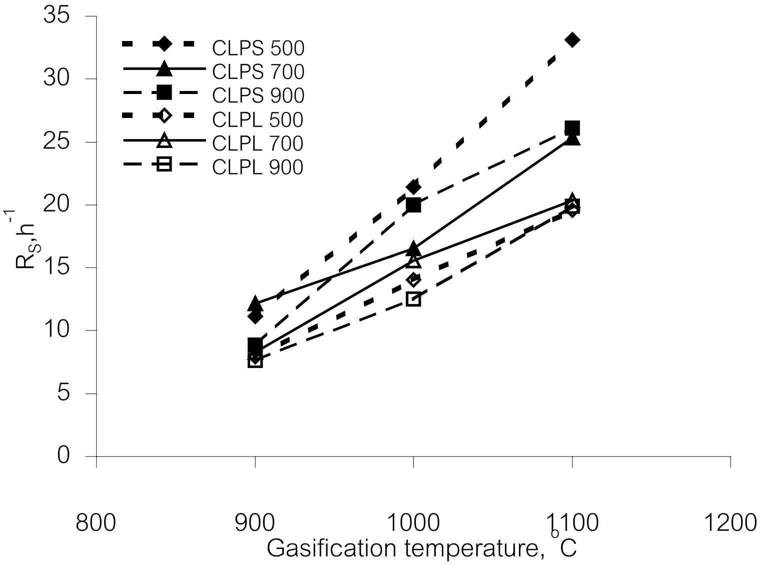
โครงสร้างมีการจัดเรียงตัวที่เสถียรขึ้นและอาจสูญเสียบริเวณที่ว่องไวไปในระหว่างนั้น จึงส่งผลให้ความว่องไวลดลง [34] สำหรับความว่องไวในการแกซิฟายถ่านชาร์ลำปางที่อุณหภูมิไพโรไลส์ต่างๆ ก็ให้ผลเช่นเดียวกัน

4.5.2. อิทธิพลของขนาดอนุภาคต่อความว่องไวของถ่านชาร์

อิทธิพลของขนาดอนุภาคถ่านชาร์ต่อความว่องไวในการแกซิฟายที่ภาวะต่างๆ จะพิจารณาจากความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) ของถ่านชาร์บ้านปูและลำปางขนาดแตกต่างกันกับอุณหภูมิแกซิฟายดังแสดงในรูปที่ 4.18



ก ถ่านชาร์บ้านปู



ข ถ่านชาร์ลำปาง

รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟายถ่านชาร์ที่ภาวะต่างๆ

พบว่า อุณหภูมิแกซิฟายในช่วง 900 - 1,100 องศาเซลเซียส ถ่านชาร์บ้านปูขนาด <75 และ 150 - 250 ไมโครเมตรมีค่า Reactivity index อยู่ในช่วง 9.2 - 37.7 และ 6.6 - 19.4 ต่อชั่วโมง ตามลำดับ และถ่านชาร์ลำปางขนาด <75 และ 150 - 250 ไมโครเมตรมีค่า Reactivity index อยู่ในช่วง 8.9 - 33.1 และ 7.7 - 20.4 ต่อชั่วโมง ตามลำดับ โดยจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแกซิฟายที่สูงขึ้น ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า ถ่านชาร์บ้านปูและลำปางขนาดเล็ก (<75 ไมโครเมตร) มีความว่องไวในการแกซิฟายมากกว่าถ่านชาร์ขนาดใหญ่ (150 - 250 ไมโครเมตร) สัมพันธ์กับอัตราแกซิฟาย เนื่องมาจากถ่านชาร์ขนาดเล็กมีปริมาณสารอนินทรีย์มากกว่าถ่านชาร์ขนาดใหญ่ ดังแสดงในตารางที่ 4.13 จึงส่งผลให้ถ่านชาร์ขนาดเล็กมีความว่องไวในปฏิกิริยาแกซิฟายมากกว่า

เมื่อเปรียบเทียบความว่องไวของถ่านชาร์จากถ่านหินทั้งสองแหล่งดังแสดงในรูปที่ 4.19 พบว่า สำหรับถ่านชาร์ขนาด <75 ไมโครเมตร ถ่านชาร์บ้านปูมีความว่องไวในปฏิกิริยาแกซิฟายมากกว่าถ่านชาร์ลำปาง โดยมีค่า Reactivity index อยู่ในช่วง 9.2 - 37.7 และ 8.9 - 33.1 ต่อชั่วโมง ตามลำดับ เนื่องจากถ่านชาร์บ้านปูมีปริมาณสารอนินทรีย์มากกว่าถ่านชาร์ลำปาง โดยเฉพาะปริมาณธาตุ Na, Mg, Ca ที่มีผลในการกระตุ้นปฏิกิริยา แต่ผลการกระตุ้นนี้ส่งผลไม่ชัดเจนนัก สำหรับถ่านชาร์ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร และจากค่า Reactivity index ของถ่านชาร์บ้านปูและลำปางที่อยู่ในช่วง 6.6 - 19.7 และ 7.7 - 20.4 ต่อชั่วโมง ตามลำดับ จะเห็นว่า ถ่านชาร์ลำปางมีความว่องไวมากกว่าถ่านชาร์บ้านปูเล็กน้อย

4.5.3. อิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่อความว่องไวของถ่านชาร์

ในการศึกษาอิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่อความว่องไวของถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร ที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์ มาทำปฏิกิริยาแกซิฟายด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 900 - 1,100 องศาเซลเซียส ซึ่งได้ค่า Reactivity index (R_S) ของถ่านชาร์แสดงดังตารางที่ 4.16 และความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟายถ่านชาร์ต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.20 พบว่า ที่อุณหภูมิแกซิฟายเดียวกัน ถ่านชาร์ที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์จะมีความว่องไวต่ำกว่าถ่านชาร์ที่ไม่ผ่านการล้างอย่างชัดเจน และถ่านชาร์จะมีความว่องไวสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิแกซิฟายสูงขึ้น โดยมีค่า Reactivity index อยู่ในช่วง 1.9 - 19.8 ต่อชั่วโมง และจากรูปที่ 4.20 ก จะสังเกตเห็นว่า ที่อุณหภูมิแกซิฟาย 900 องศาเซลเซียส ถ่านชาร์ที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์ อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส มีความว่องไวสูงกว่าถ่านชาร์ที่ไม่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์แตกต่างจากถ่านชาร์ที่ไพโรไลส์ที่อุณหภูมิ 700 และ 900 องศาเซลเซียส คาดว่าเป็นผลมาจากความผิดพลาดในการทดลองขณะเก็บผลิตภัณฑ์ก๊าซไปวิเคราะห์

ตารางที่ 4.16 ค่า Reactivity index (R_S) ของถ่านชาร์บ้านปูที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์

Sample	Particle size (μm)	Pyrolysis temperature (°C)	$R_s = 0.5/\tau_{0.5}$ (h^{-1}) Gasification temperature (°C) 900	1,000	1,100
CBP	150 - 250	500	8.1	12.4	19.4
DCBP			14.8	6.6	19.8
CBP	150 - 250	700	7.7	16.0	19.0
DCBP			6.8	5.3	6.4
CBP	150 - 250	900	6.6	10.6	18.3
DCBP			2.5	1.9	7.6

4.6. จลนพลศาสตร์ของการแกซิฟาย [16,20,32]

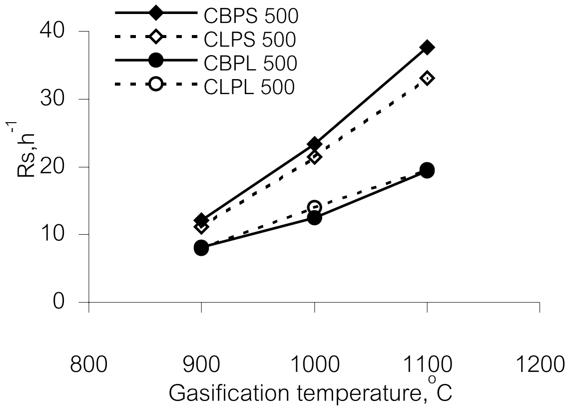
การศึกษาทางด้านจลนพลศาสตร์ของการแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูและลำปางที่อุณหภูมิต่างๆ ของงานวิจัยนี้ได้ทดสอบแบบจำลองทั้งสองแบบจำลอง คือ แบบจำลองโฮโมจีเนียส (Homogeneous model) และแบบจำลองแกนกลางหดตัว (Shrinking-core model) ซึ่งมีสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X) \qquad (2.1)$$

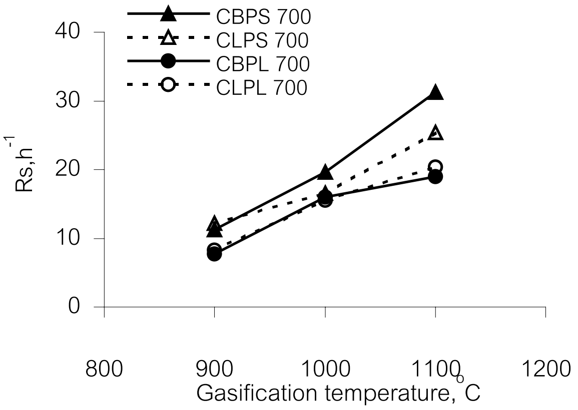
$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{2/3} \qquad (2.2)$$

ผลการแกซิฟายถ่านชาร์ดังแสดงผลการทดสอบในภาคผนวก ค3. พบว่า แบบจำลองแกนกลางหดตัว (Shrinking - core model) สามารถอธิบายผลการทดลองที่ได้จากการแกซิฟายถ่านชาร์ ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ดีที่สุด ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จึงเลือกใช้แบบจำลองแกนกลางหดตัวมาอธิบายผลการแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูและลำปางที่อุณหภูมิต่างๆ

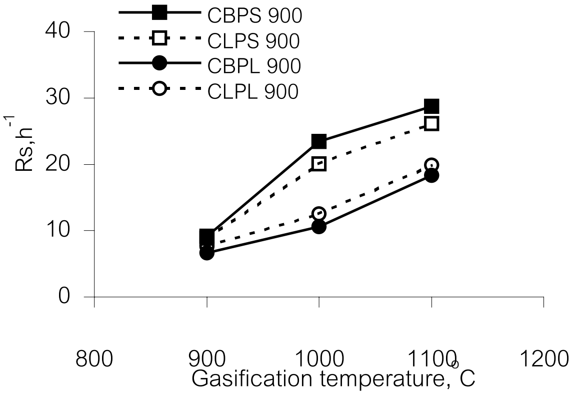
โดยสามารถหาค่าคงที่ปฏิกิริยา (apparent reaction rate coefficient, k) ได้จากความชันของความสัมพันธ์ระหว่าง $(1-(1-X)^{1/3})$ กับเวลา ดังแสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ค4. และค่าคงที่ปฏิกิริยานี้สามารถอธิบายได้จากสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius's equation) ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) และค่าคงที่ (pre - exponential factor) ของปฏิกิริยาแกซิฟายจะหาได้จากความชันและจุดตัดแกนของกราฟระหว่าง $\ln(k)$ กับ $1/T$ ดังแสดงในตารางที่ 4.17 ถึง 4.19



ก อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส



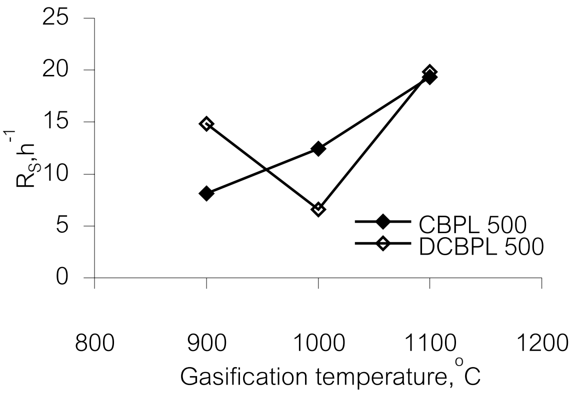
ข อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส



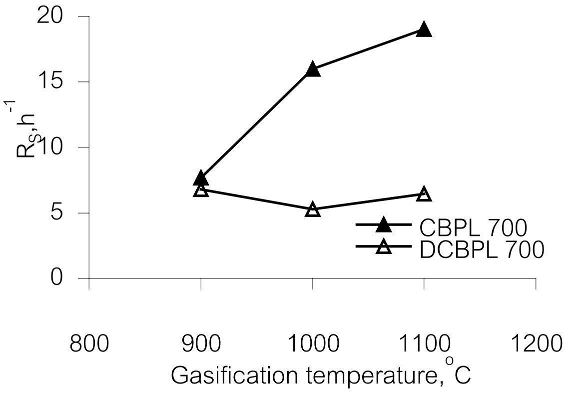
ค อุณหภูมิไพโรไลส์ 900 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟาย

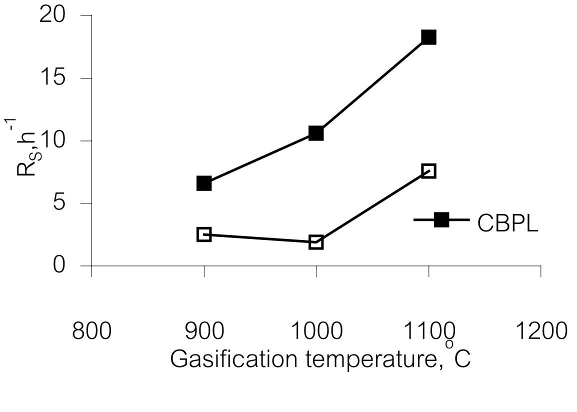
ถ่านชาร์บ้านปูและลำปาง



ก อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส



ข อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส



ค อุณหภูมิไพโรไลส์ 900 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปู ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร ที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์

ตารางที่ 4.17 ค่าคงที่ปฏิกิริยาและค่าพลังงานกระตุ้นการแกซิฟายของถ่านชาร์บ้านปู

Sample	Particle size	Pyrolysis temperature	Gasification temperature	k	E_a	A
	(μm)	(°C)	(°C)	(min^{-1})	(kJ/mol)	(min^{-1})
CBP	< 75	500	900	0.25	69	276
			1,000	0.34		
			1,100	0.72		
CBP	< 75	700	900	0.25	55	66
			1,000	0.34		
			1,100	0.56		
CBP	< 75	900	900	0.20	59	89
			1,000	0.36		
			1,100	0.47		
CBP	150 - 250	500	900	0.19	44	18
			1,000	0.28		
			1,100	0.37		
CBP	150 - 250	700	900	0.18	51	37
			1,000	0.33		
			1,100	0.39		
CBP	150 - 250	900	900	0.15	59	64
			1,000	0.25		
			1,100	0.36		

จากตารางที่ 4.17 จะเห็นว่า ที่อุณหภูมิแกซิฟายระหว่าง 900 - 1,100 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ปฏิกิริยาแกซิฟายของถ่านชาร์จะสูงขึ้นแปรผันตามอุณหภูมิแกซิฟายสอดคล้องกับกฎของอาร์เรเนียสและที่อุณหภูมิแกซิฟายเดียวกัน ค่าคงที่ปฏิกิริยาแกซิฟายของถ่านชาร์ขนาดเล็ก (<75 ไมโครเมตร) มีค่าสูงกว่าถ่านชาร์ขนาดใหญ่ โดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.20 - 0.72 และ 0.15 - 0.39 ต่อนาที ตามลำดับ เนื่องจากถ่านชาร์ขนาดเล็กมีปริมาณสารอนินทรีย์ที่ส่งผลกระตุ้นปฏิกิริยาแกซิฟายมากกว่าถ่านชาร์ขนาดใหญ่ดังแสดงในตารางที่ 4.10 แต่เมื่อพิจารณาค่าพลังงานกระตุ้นปฏิกิริยาของถ่านชาร์ที่สังเคราะห์จากอุณหภูมิไพโรไลส์เดียวกัน พบว่า ที่อุณหภูมิแกซิฟายเดียวกัน ถ่านชาร์ขนาดเล็กมีค่าพลังงานกระตุ้นสูงกว่าถ่านชาร์ขนาดใหญ่ โดยมีค่าอยู่ในช่วง 55 - 69 และ 44 - 59 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ

ตารางที่ 4.18 ค่าคงที่ปฏิกิริยาและค่าพลังงานกระตุ้นการแกซิฟายของถ่านชาร์บ้านปูที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์แล้ว

Sample	Particle size	Pyrolysis temperature	Gasification temperature	k	E_a	A
	(μm)	(^oC)	(^oC)	(min^{-1})	(kJ/mol)	(min^{-1})
DCBP	150 - 250	500	900	0.01	57	4
			1,000	0.02		
			1,100	0.03		
DCBP	150 - 250	700	900	0.01	77	33
			1,000	0.02		
			1,100	0.05		
DCBP	150 - 250	900	900	0.02	73	24
			1,000	0.02		
			1,100	0.05		

จากตารางที่ 4.18 จะเห็นว่า ที่อุณหภูมิแกซิฟายระหว่าง 900 - 1,100 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ปฏิกิริยาของถ่านชาร์บ้านปูที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์แล้วมีค่าต่ำกว่าถ่านชาร์ที่ไม่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์อย่างชัดเจน โดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.01 - 0.05 ต่อนาที และเมื่อพิจารณาค่าพลังงานกระตุ้น พบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์แล้วอยู่ในช่วง 57 - 77 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งสูงกว่าค่าพลังงานกระตุ้นของถ่านชาร์ที่ไม่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์ โดยค่าพลังงานกระตุ้นนี้จะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของถ่านชาร์และการล้างสารอนินทรีย์

เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ปฏิกิริยาระหว่างถ่านชาร์บ้านปูและลำปาง พบว่า ที่อุณหภูมิแกซิฟายเดียวกัน ค่าคงที่ปฏิกิริยาแกซิฟายของถ่านชาร์บ้านปูมีค่าสูงกว่าของถ่านชาร์ลำปางดังตารางที่ 4.19 ซึ่งสอดคล้องกับอัตราเร็วในการแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูที่สูงกว่าถ่านชาร์ลำปาง ทั้งนี้เนื่องมาจากถ่านชาร์บ้านปูมีปริมาณสารอนินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบมากกว่าถ่านชาร์ลำปาง นอกจากนี้ยังพบว่าถ่านชาร์บ้านปูมีค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาแกซิฟายใกล้เคียงกับของถ่านชาร์ลำปาง โดยมีค่าอยู่ในช่วง 44 - 69 และ 51 - 66 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ

ตารางที่ 4.19 ค่าคงที่ปฏิกิริยาและค่าพลังงานกระตุ้นการแกซิฟายของถ่านชาร์ลำปาง

Sample	Particle size	Pyrolysis temperature	Gasification temperature	k	E_a	A
	(μm)	(^{o}C)	(^{o}C)	(min^{-1})	(kJ/mol)	(min^{-1})
			900	0.22		
CLP	< 75	500	1,000	0.43	63	144
			1,100	0.56		
			900	0.24		
CLP	< 75	700	1,000	0.33	59	94
			1,100	0.57		
			900	0.19		
CLP	< 75	900	1,000	0.35	66	174
			1,100	0.51		
			900	0.18		
CLP	150 - 250	500	1,000	0.32	64	123
			1,100	0.46		
			900	0.19		
CLP	150 - 250	700	1,000	0.33	51	36
			1,100	0.41		
			900	0.18		
CLP	150 - 250	900	1,000	0.30	54	46
			1,100	0.40		

เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงดังตารางที่ 4.20 พบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากงานวิจัยนี้ใกล้เคียงกับงานของ Ahn D.H. และคณะ [14] ที่มีค่าเท่ากับ 71.5 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งใช้ถ่านหินศักดิ์ซับบิทูมินัสเช่นเดียวกับงานวิจัยนี้ แต่มีค่าต่ำกว่างานวิจัยอื่นๆ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากถ่านหินที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้เป็นถ่านหินศักดิ์ต่ำซึ่งมีสารอนินทรีย์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมาก ส่งผลให้ปฏิกิริยาแกซิฟายถ่านชาร์เกิดได้ง่ายและเร็วขึ้น จึงทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้ต่ำกว่างานวิจัยอื่นๆ ที่กล่าวมา

ตารางที่ 4.20 เปรียบเทียบค่าพลังงานกระตุ้นจากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่ผ่านมา [10,13,14,19,24]

Source	Sample	Reactor	Gasification condition	Activation energy (kJ/mol)
Dutta et al. [14]	Chars from 6 kinds of coal	-	Atmospheric pressure	247.94
Kwon et al. [14]	Various ranks of coals (lignite to semiantharcite) Based on the non - reactive core model	-	-	79.07 - 155.64
Kasaoka et al. [14]	Chars from 23 kinds of coal	-	-	196 - 310
Kajitani et al. [19]	Australian NL bituminous coal char (high fuel ratio and high ash melting point) Chinese S bituminous coal char (low fuel ratio and low ash melting point) Based on the random pore model	Pressurized drop tube furnace (PDTF)	< 1,200 ^{o}C >1,200 ^{o}C 1,200 - 1,400 ^{o}C	283 163 261
Liu et al. [10]	Coal char	Fluidized bed reactor	1,000 - 1,500 ^{o}C	95 - 174
Ye et al. [13]	South Australian lignite coal char	Single-particle reactor	714 - 892 ^{o}C	91
Ahn et al. [14]	Indonesian subbituminous coal char	Drop tube furnace	900 - 1400 ^{o}C	71.5
Bunluesriruang S. [24]	Thai coal chars	Thermo gravimetric analyzer (TGA)	600 - 850 ^{o}C	98.84 - 110.78
This work	Ban Pu lignite coal char Lampang subbituminous coal char	Drop tube furnace	900 - 1,100 ^{o}C	44 - 69 51 - 66

บทที่ 5

วิจารณ์ สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาสมบัติของถ่านชาร์ต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแกซิฟาย โดยศึกษาถ่านหินจาก 2 แหล่ง คือ ถ่านหินบ้านปู แหล่งลี้ จังหวัดลำพูน และถ่านหินลำปาง แหล่งลำปาง จังหวัดลำปาง แบ่งการทดลองเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเป็นการไพโรไลส์ถ่านหิน ศึกษาผลของอุณหภูมิ ขนาดอนุภาคและแร่ธาตุในถ่านหินที่ส่งผลต่อสมบัติถ่านชาร์ที่ได้ และขั้นตอนที่สอง นำถ่านชาร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาแกซิฟายด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 900 ถึง 1,100 องศาเซลเซียส

5.1. <u>สมบัติเบื้องต้นของถ่านหิน</u>

การวิเคราะห์แบบประมาณเป็นการวิเคราะห์ขั้นแรก เพื่อศึกษาสมบัติของถ่านหินดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่า ถ่านหินทั้งสองแหล่งมีสมบัติใกล้เคียงกัน คือ ปริมาณความชื้นอยู่ในช่วงร้อยละ 3.77 ± 0.1 ถึง 2.29 ± 1.79 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินผึ่งแห้ง) ซึ่งถือว่าค่อนข้างต่ำ ปริมาณเถ้าอยู่ในช่วงร้อยละ 18.13 ± 0.09 ถึง 12.3 ± 0.06 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินผึ่งแห้ง) และปริมาณสารระเหยอยู่ในช่วงร้อยละ 38.07 ± 0.39 ถึง 40.6 ± 2.42 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินผึ่งแห้ง) เมื่อหักลบค่าความชื้น เถ้าและสารระเหยออกจะได้ค่าคาร์บอนคงตัวซึ่งเป็นค่าที่บ่งถึงคุณภาพของถ่านหินอยู่ในช่วง 40.04 ± 0.36 ถึง 44.81 ± 0.71 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินผึ่งแห้ง) หากพิจารณาค่าความร้อนของถ่านหินทั้งสองแหล่ง พบว่า ถ่านหินบ้านปู แหล่งลี้ มีค่าความร้อน 5,709 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัมของถ่านหินรวมความชื้นปราศจากแร่ธาตุ สามารถเทียบได้เป็นศักดิ์ลิกไนต์ เอ และถ่านหินลำปาง แหล่งลำปาง มีค่าความร้อน 6,192 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัมของถ่านหินรวมความชื้นปราศจากแร่ธาตุเทียบได้เป็นศักดิ์ซับบิทูมินัส บี และเมื่อเปรียบเทียบสมบัติของถ่านหินที่มีขนาดต่างกัน พบว่าถ่านหินขนาดเล็ก (<75 ไมโครเมตร) มีปริมาณเถ้ามากกว่าถ่านหินขนาดใหญ่ (150 - 250 ไมโครเมตร) ชัดเจน แต่สมบัติอื่นไม่แตกต่างกันมากนัก ทั้งนี้เนื่องมาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสารประกอบอนินทรีย์ในโครงสร้างถ่านหินไม่แข็งแรง และเมื่อผ่านกระบวนการบดแบ่งถ่านหินจึงแตกหักออกง่ายทำให้ถ่านหินขนาดเล็กมีสารประกอบอนินทรีย์มากกว่า

ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุตารางที่ 4.8 ซึ่งแสดงถึงองค์ประกอบที่สำคัญในถ่านหินที่มีความแตกต่างกันซึ่งมีผลต่อการแกซิฟายอย่างมาก โดยเฉพาะร้อยละคาร์บอนที่สัมพันธ์กับคาร์บอนในถ่านชาร์ พบว่า เมื่อพิจารณาถ่านหินไม่รวมความชื้นและเถ้า ถ่านหินลำปางมีร้อยละ

คาร์บอนมากกว่าถ่านหินบ้านปู โดยมีค่าร้อยละ 48.40 และ 42.75 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินแห้ง) ตามลำดับ สำหรับองค์ประกอบอื่นมีปริมาณใกล้เคียงกัน

เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET ของถ่านหินแหล่งลี้ (BP) และถ่านหินแหล่งลำปาง (LP) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 17.26 และ 25 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ร่วมกับลักษณะโครงสร้างภายนอกของถ่านหินทั้งสองแหล่งแสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่า ถ่านหินทั้งสองแหล่งมีลักษณะโครงสร้างพื้นผิวภายนอกคล้ายกัน ซึ่งสอดคล้องกับค่าปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะที่ต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุในถ่านหินทั้งสองแหล่ง ดังแสดงในตารางที่ 4.9 และ 4.10 พบว่า ถ่านหินบ้านปูซึ่งเป็นถ่านหินศักดิ์ต่ำกว่ามีปริมาณสารอนินทรีย์เป็นองค์ประกอบมากกว่าถ่านหินลำปางและองค์ประกอบส่วนใหญ่จะเป็นสารอนินทรีย์จำพวก Al_2O_3, SiO_2, SO_3, CaO และ Fe_2O_3 และสารอนินทรีย์จำพวก Na_2O, MgO, P_2O_5, K_2O และ TiO_2 เป็นส่วนน้อย โดยถ่านหินทั้งสองแหล่งมีปริมาณของธาตุ Si และ Al สูงใกล้เคียงกัน คาดว่าธาตุทั้ง 2 ชนิดนี้อยู่ร่วมกันในรูปของ Kaolin ($Al_2O_3.2SiO_2.xH_2O$) ธาตุ Ca มักอยู่ในรูปของแคลไซต์ ($CaCO_3$) และธาตุ Fe อยู่ในรูปของไพไรต์ (FeS_2)

เมื่อเปรียบเทียบผลการล้างถ่านหินด้วยกรดไฮโดรคลอริกตามวิธีดังที่กล่าวในหัวข้อ 3.3 แสดงในตารางที่ 4.11 พบว่า การล้างสารอนินทรีย์สามารถลดปริมาณเถ้าลงได้ถึงร้อยละ 53.82 เมื่อคำนวณเปรียบเทียบสารอนินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบในถ่านหิน 100 กรัมเท่ากันระหว่างถ่านหินบ้านปูที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์ดังแสดงในภาคผนวก ค5 พบว่า กรดไฮโดรคลอริกมีประสิทธิภาพในการล้างสารอนินทรีย์แต่ละชนิดได้แตกต่างกัน สารอนินทรีย์ที่ถูกล้างออกได้มาก คือ Na_2O, MgO, SO_3, CaO, K_2O และ Fe_2O_3 เนื่องจากธาตุเหล่านี้มักอยู่ในรูปของสารประกอบคาร์บอกซิลในโครงสร้างอินทรีย์ถ่านหิน และแคลเซียมมักอยู่ในรูปของแคลไซต์หรือยิปซัม ซึ่งละลายได้ในกรดไฮโดรคลอริก นอกจากนี้ยังพบว่า การล้างสารอนินทรีย์ออก ส่งผลให้ร้อยละสารระเหยและคาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณเถ้าที่ลดน้อยลง และลักษณะพื้นผิวของถ่านหินที่ผ่านและไม่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์ไม่แตกต่างกันมากนักดังรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าการล้างสารอนินทรีย์ด้วยกรดไฮโดรคลอริกไม่ส่งผลให้พื้นผิวภายนอกของถ่านหินเปลี่ยนแปลงไปมากนัก

5.2. <u>สมบัติของถ่านชาร์</u>

ถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลส์ถ่านหินทั้งสองแหล่งมีลักษณะทางกายภาพเหมือนกัน คือเป็นผงถ่านละเอียดสีดำ แต่ถ่านชาร์ที่ได้มีคุณภาพดีขึ้นแปรผันตามอุณหภูมิที่เพิ่มมากขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.12 คือ ปริมาณสารระเหยลดลงในช่วงร้อยละ 45.92 ± 0.08 ถึง 24.17 ± 0.79 โดยน้ำหนัก

(ถ่านหินแห้ง, ไม่รวมเถ้า) ปริมาณคาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้นในช่วงร้อยละ 54.08 ± 0.08 ถึง 75.83 ± 0.79 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินแห้ง, ไม่รวมเถ้า) สำหรับถ่านชาร์บ้านปู ส่วนถ่านชาร์ลำปางจะมีปริมาณสารระเหยลดลงในช่วงร้อยละ 46.52 ± 1.03 ถึง 22.89 ± 0.06 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินแห้ง, ไม่รวมเถ้า) ปริมาณคาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้นในช่วงร้อยละ 53.48 ± 1.03 ถึง 77.11 ± 0.06 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินแห้ง, ไม่รวมเถ้า) เช่นกัน เมื่อเปรียบเทียบสมบัติของถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลส์ถ่านหินที่มีขนาดต่างกันทั้งสองแหล่งและคำนวณหักปริมาณความชื้นและเถ้าออกแล้ว พบว่า ถ่านหินขนาดเล็ก (<75 ไมโครเมตร) มีปริมาณสารระเหยน้อยกว่าถ่านหินขนาดใหญ่ (150 - 250 ไมโครเมตร) ที่ทุกอุณหภูมิไพโรไลส์ ดังแสดงในตารางที่ 4.12

เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของถ่านชาร์จากถ่านหินทั้งสองแหล่งที่แสดงในตารางที่ 4.13 พบว่า ถ่านชาร์มีปริมาณคาร์บอนและเถ้ามากกว่าถ่านหินเริ่มต้นและแปรผันตามอุณหภูมิ โดยถ่านหินบ้านปูมีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 42.75 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินแห้ง) เมื่อผ่านการไพโรไลส์ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 900 องศาเซลเซียสแล้วปริมาณคาร์บอนจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 48.75 ± 1.43 ถึง 57.37 ± 0.63 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินแห้ง) และถ่านหินลำปางมีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 48.40 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินแห้ง) เมื่อผ่านการไพโรไลส์แล้วปริมาณคาร์บอนจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 55.45 ± 0.69 ถึง 64.43 ± 0.73 โดยน้ำหนัก (ถ่านหินแห้ง) แต่ปริมาณไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจนและกำมะถันลดลง แสดงว่าการไพโรไลส์ถ่านหินสามารถขจัดองค์ประกอบเหล่านี้ระเหยออกจากถ่านหินในรูปของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ก๊าซแอมโมเนียและอื่นๆ

สำหรับผลการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลส์ถ่านหินบ้านปูและลำปาง ซึ่งมีค่า 17.26 และ 25 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 500 - 900 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 4.14 พบว่า ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิไพโรไลส์สูงขึ้นสอดคล้องกับภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างภายนอกของถ่านชาร์ด้วยเครื่อง SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.3 - 4.4 เนื่องจาก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ถ่านหินเกิดการสลายตัว ความชื้นและสารระเหยได้สลายตัวออกจากอนุภาคถ่านหินมากขึ้น ทำให้อนุภาคของถ่านชาร์มีรูพรุนมากขึ้นจึงมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ค่าปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะดังกล่าวมีความแปรปรวนสูง ทั้งนี้เนื่องมาจากในระหว่างการวิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะโดยวิธีดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน (N_2 adsorption) ต้องทำในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศ ปริมาณน้ำมันทาร์ที่อยู่ในตัวอย่างถ่านชาร์อาจระเหยออกจากอนุภาคถ่านชาร์ด้วยซึ่งส่งผลต่อการคำนวณปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ จึงอาจทำให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้ผิดพลาด

5.3. การแกซิฟายถ่านชาร์

ในการศึกษาสมบัติของถ่านชาร์ต่อจลนพลศาสตร์ของการแกซิฟายนั้นนำถ่านชาร์ที่มีสมบัติแตกต่างกันมาทำปฏิกิริยาแกซิฟายในเครื่องปฏิกรณ์แบบ DT/FBR ด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 900, 1,000 และ 1,100 องศาเซลเซียส โดยมีสมมติฐานว่าเกิดปฏิกิริยาบูดูอาร์ดเพียงปฏิกิริยาเดียวจึงเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซชนิดเดียว คือก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ 4.1

$$C + CO_2 \quad \leftrightarrow \quad 2CO \qquad (4.1)$$

5.4. อิทธิพลของอุณหภูมิไพโรไลส์ถ่านหินต่อความว่องไวของถ่านชาร์

อุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลส์ถ่านหินจะส่งผลต่อสมบัติของถ่านชาร์ที่ได้ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่อไป ในงานวิจัยนี้จะพิจารณาอัตราเร็วและความว่องไวของถ่านชาร์ต่อปฏิกิริยาแกซิฟายด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์บ้านปูและลำปางกับเวลา ที่อุณหภูมิไพโรไลส์แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.5 - 4.7 และ 4.8 - 4.10 ร่วมกับความสัมพันธ์ของค่า Reactivity index (R_S) กับอุณหภูมิแกซิฟายดังแสดงในรูปที่ 4.16 - 4.17 พบว่า อัตราการแกซิฟายและความว่องไวต่อปฏิกิริยาแกซิฟายด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของถ่านชาร์แปรผกผันกับอุณหภูมิไพโรไลส์ที่ใช้สังเคราะห์ถ่านชาร์ โดยถ่านชาร์ที่ได้จากอุณหภูมิไพโรไลส์ 500 องศาเซลเซียส จะมีอัตราการแกซิฟายสูงกว่าถ่านชาร์ที่ได้จากอุณหภูมิไพโรไลส์ 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

5.5. อิทธิพลของขนาดอนุภาคถ่านชาร์ต่อความว่องไวของถ่านชาร์

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบความสัมพันธ์ร้อยละการเปลี่ยนของของถ่านชาร์บ้านปูและลำปางกับเวลา และค่า Reactivity index (R_S) ของการแกซิฟายถ่านชาร์ ที่อุณหภูมิต่างๆ ระหว่างอนุภาคขนาด <75 และ 150 - 250 ไมโครเมตรดังแสดงในรูปที่ 4.11 - 4.12 และ 4.18 พบว่า ที่อุณหภูมิแกซิฟายระหว่าง 900 - 1,100 องศาเซลเซียส ถ่านชาร์บ้านปูและลำปางขนาดเล็ก (<75 ไมโครเมตร) มีความว่องไวในการแกซิฟายมากกว่าถ่านชาร์ขนาดใหญ่ (150 - 250 ไมโครเมตร) และเมื่อเปรียบเทียบความว่องไวของถ่านชาร์จากถ่านหินทั้งสองแหล่งดังแสดงในรูปที่ 4.19 พบว่า ถ่านชาร์จากถ่านหินทั้งสองแหล่งมีความว่องไวใกล้เคียงกัน แต่สำหรับถ่านชาร์ขนาด <75 ไมโครเมตรถ่านชาร์บ้านปูมีความว่องไวในปฏิกิริยาแกซิฟายมากกว่าถ่านชาร์ลำปางเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสารอนินทรีย์ในถ่านหินต่างแหล่งกันมีปริมาณแตกต่างกัน

5.6. อิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่อความว่องไวของถ่านชาร์

อิทธิพลของสารอนินทรีย์ในถ่านชาร์ต่อความว่องไวในปฏิกิริยาแกซิฟายด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะพิจารณาเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านชาร์กับเวลาของถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร ที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอนินทรีย์ ดังแสดงในรูปที่ 4.13 - 4.15 พบว่า ถ่านชาร์ที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์จะมีความว่องไวต่ำกว่าถ่านชาร์ที่ไม่ผ่านการล้างมาก โดยมีค่า Reactivity index (R_S) อยู่ในช่วง 1.87 - 19.84 ต่อชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าการล้างสารอนินทรีย์ออกจากถ่านชาร์นั้นส่งผลต่อความว่องไวในการแกซิฟายมาก โดยโลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวกระตุ้นในปฏิกิริยาแกซิฟายคาร์บอน [13, 16, 17, 24, 35] เช่น Na, Mg, Ca, Fe ถูกขจัดออกจากอนุภาคถ่านชาร์ดังแสดงในตารางที่ 4.11 ซึ่งส่งผลให้ความว่องไวลดลงอย่างเห็นได้ชัด

5.7. ความสัมพันธ์ระหว่างความว่องไวกับสมบัติของถ่านชาร์

เมื่อพิจารณาสมบัติของถ่านชาร์ต่อความว่องไวในการแกซิฟายที่อุณหภูมิต่างๆ ของงานวิจัยนี้ พบว่า ผลกระตุ้นปฏิกิริยาของสารอนินทรีย์ที่มีอยู่ในถ่านชาร์ส่งผลต่อความว่องไวในการแกซิฟายอย่างชัดเจน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ochoa J. และคณะ [35] แต่ความสัมพันธ์ระหว่างความว่องไวกับสมบัติทางกายภาพ (textural properties) ของถ่านชาร์ เช่น ปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน หรือพื้นที่ผิวไม่ชัดเจนมากนัก สอดคล้องกับงานวิจัยของ Arenillas A. และคณะ [36] โดยพบว่า ความว่องไวของถ่านชาร์ไม่ขึ้นกับสมบัติทางกายภาพ แต่จะขึ้นกับสมบัติทางเคมี (chemical properties) คือ ปริมาณและการกระจายตัวของบริเวณที่ว่องไว (active site)

5.8. จลนพลศาสตร์ของการแกซิฟาย

จากผลการทดสอบแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ดังแสดงในภาคผนวก ค3 พบว่า แบบจำลองแกนกลางหดตัว (Shrinking-core model) ซึ่งเป็นแบบจำลองพื้นฐานและเหมาะสมสำหรับอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการปลี่ยนของถ่านชาร์กับเวลาได้ดีที่สุด และจากผลการคำนวณค่าคงที่ปฏิกิริยาและพลังงานกระตุ้นดังแสดงในตารางที่ 4.17 - 4.19 พบว่า ที่อุณหภูมิแกซิฟายระหว่าง 900 - 1,100 องศาเซลเซียส ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูและลำปางอยู่ในช่วง 44 - 69 และ 51 - 66 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์แล้วอยู่ในช่วง 57 - 77 กิโลจูลต่อโมล โดยค่าพลังงานกระตุ้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของถ่านชาร์และการล้างสารอนินทรีย์ และเมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้กับงานวิจัยที่ผ่านมา ดังแสดงในตารางที่ 4.20 พบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากงานวิจัยนี้ใกล้เคียงกับงานของ Ahn D.H. และคณะ [14] ที่มีค่าเท่ากับ 71.5 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งใช้ถ่านหินศักดิ์ซับบิทูมินัส แต่มีค่าต่ำกว่างานวิจัยอื่นๆ ที่กล่าวมา

5.9. <u>ข้อเสนอแนะ</u>

1. ระบบการไพโรไลส์อย่างรวดเร็ว (rapid pyrolysis) มีความสำคัญในด้านของการจำลองภาวะภายในเครื่องปฏิกรณ์ผลิตก๊าซเชื้อเพลิง ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการไพโรไลส์อย่างรวดเร็วนี้จะเป็นประโยชน์ต่อการออกแบบและกำหนดภาวะการดำเนินงาน ดังนั้นควรศึกษาระบบการไพโรไลส์อย่างรวดเร็วในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดอื่น เช่น เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิไดซ์เบด เป็นต้น

2. ในระบบการไพโรไลส์อย่างรวดเร็ว นอกจากการศึกษาถึงปริมาณและคุณภาพของถ่านชาร์ที่ได้แล้ว สมบัติของผลิตภัณฑ์ก๊าซและของเหลวก็เป็นสิ่งที่น่าสนใจศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

3. ปัจจัยที่ส่งผลต่อความว่องไวของถ่านชาร์ นอกจากภาวะการไพโรไลส์ถ่านหินแล้ว สมบัติของถ่านหินเริ่มต้นก็เป็นสิ่งสำคัญที่บ่งชี้ถึงความว่องไวของถ่านชาร์ที่ได้ เช่น ชนิดและปริมาณสารอนินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบในเถ้า เป็นต้น ผลของสารอนินทรีย์อาจศึกษาโดยใช้วิธีและขั้นตอนการล้างสารอนินทรีย์ออกจากถ่านหินด้วยสารละลายกรดต่างชนิดกัน

4. ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแกซิฟาย นอกจากอุณหภูมิขณะแกซิฟายแล้ว ยังมีตัวแปรต่างๆ ที่สำคัญต่อปฏิกิริยาที่น่าศึกษาเพิ่มเติมอีกมาก เช่น ผลของความดันย่อยของก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยา อุณหภูมิและความดันรวมของระบบที่สูงขึ้น รวมถึงชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ด้วย

5.10. <u>ข้อสังเกตเพื่อปรับปรุง</u>

1. สำหรับการวิเคราะห์แบบประมาณโดยการใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน ค่าที่ยอมรับได้เมื่อเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ตามมาตรฐานอเมริกัน ยังมีความแตกต่างกันอยู่บ้าง ดังนั้นควรทำการปรับปรุงการทดลองให้ได้ผลใกล้เคียงกันมากขึ้น โดยอาจจะปรับปรุงในส่วนโปรแกรมการวิเคราะห์ เช่น อุณหภูมิสุดท้าย เวลา อัตราการให้ความร้อนและบรรยากาศที่ใช้ เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน และเพื่อป้องกันการผิดพลาดของผลการวิเคราะห์ ควรทำการทดลองเปรียบเทียบของแต่ละตัวอย่าง ระหว่างการวิเคราะห์ทางความร้อนกับการวิเคราะห์ตามมาตรฐานอเมริกัน ภายในวันเดียวกัน

2. ระบบป้อนตัวอย่างถ่านหิน/ถ่านชาร์ เนื่องจากในการทดลองนี้ยังมีความคลาดเคลื่อนของน้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน/ถ่านชาร์ ในแต่ละครั้งของการป้อน ดังนั้นจึงควรปรับปรุงระบบการป้อนโดยอาจใช้เป็นระบบฟลูอิไดซ์ เบด หรือระบบการป้อนแบบสกรู (screw feeder) ที่มีความละเอียดและแม่นยำสูง และยังสามารถปรับปรุงเป็นระบบการป้อนแบบต่อเนื่อง เพื่อป้องกันอากาศปนเปื้อนจากภายนอกอีกด้วย

3. เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองนี้ ไม่สามารถเก็บตัวอย่างถ่านชาร์ที่ผ่านการแกซิฟายที่เวลาต่างๆ ได้ ดังนั้นจึงควรออกแบบหรือปรับปรุงให้สามารถเก็บตัวอย่างที่เวลาต่างๆ ได้ โดยการติดตั้ง sampling probe เพื่อเป็นประโยชน์ในการศึกษาและติดตามการเปลี่ยนแปลงไปของตัวอย่างที่นำมาแกซิฟาย เช่น การติดตามในด้านรูปร่างลักษณะที่เปลี่ยนแปลงไป (morphology change) และเพื่อความแม่นยำในการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์ของการแกซิฟายต่อไป

4. การควบคุมอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ให้คงที่ อาจใช้อุปกรณ์การให้ความร้อนที่มีการแบ่งระบบควบคุมอุณหภูมิเป็นส่วนๆ เพื่อรักษาอุณหภูมิให้คงที่ตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์

5. ระบบการกำจัดก๊าซพิษและน้ำมันทาร์ เนื่องจากในการทดลองนี้ยังมีปัญหาเกี่ยวกับการกำจัดก๊าซพิษและน้ำมันทาร์จากการไพโรไลส์ถ่านหิน ดังนั้นจึงควรปรับปรุงระบบกำจัดให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เช่น อาจติดตั้งไซโคลน อุปกรณ์ดักจับหรือกรองก๊าซพิษ

6. ระบบหล่อเย็นอุปกรณ์เก็บตัวอย่างถ่านชาร์ ควรควบคุมอุณหภูมิในระบบหล่อเย็นให้ต่ำคงที่ตลอดทั้งการทดลอง เพื่อยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาต่อของถ่านชาร์ ในช่วงเวลาเดียวกันโดยตลอด

7. ในการวิเคราะห์ก๊าซที่ได้จากการทดลองควรต่อท่อทางออกของก๊าซเข้าโดยตรงกับระบบที่ใช้ในการวิเคราะห์ ทั้งนี้เพื่อความแม่นยำในการวิเคราะห์และป้องกันการปนเปื้อนจากอากาศภายนอก หรือหากต้องใช้อุปกรณ์เก็บก๊าซ ควรระมัดระวังในการเก็บ เพื่อป้องกันก๊าซรั่วออกและก๊าซปนเปื้อนจากอากาศภายนอก นอกจากนี้ ยังต้องบันทึกอุณหภูมิและความดันขณะทำการทดลองอีกด้วย

รายการอ้างอิง

1. Energy Policy and Planning Office Ministry of Energy. Energy Database [Online]. April 2005. Available from: http://www.eppo.go.th [2005, April 20].
2. กัญจนา บุณยเกียรติ. เชื้อเพลิงและการเผาไหม้. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544.
3. Probstein, R.F., and Hicks, R.E. Synthetic Fuels. New York: McGraw Hill , 1982.
4. Solomon, P.R.; Hamblen, D.G.; Carangelo, R.M.; Serio, M.A.; and Deshpande, G.V. General model of coal devolatilization. Energy Fuels. 2 (1988): 405.
5. Speight, G. Chemistry and Technology of Coal. New York: Marcel Dekker , 1994.
6. Martin, A.E. Chemistry of Coal Utilization. 2nd Supp. Vol. New York: John Wiley & Sons , 1980.
7. ประโยชน์ ศรีสุภนันต์. การศึกษาคาร์บอไนเซชันของถ่านหินและผลิตภัณฑ์ วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2528.
8. Robert, D.G.; and Harris, D.J. The role of bench-scale reactivity data in the assessment of coal for use in gasification. 12th International Conference on Coal Science, Australia: Cairns, 2003.
9. Hongwei, W.; Gary, B.; Kathy, B.; and Terry, W. An experimental study on the effect of system pressure on char structure of an Australian bituminous coal. Energy & Fuels. 14 (2000): 282 - 290.
10. Liu, H.; Kaneko, M.; Luo, C.; Kato, S.; and Kojima, T. Effect of pyrolysis time on the gasification reactivity of char with CO_2 at elevated temperatures. Fuel. 83 (2004): 1055 - 1061.
11. วิเชียร ตรงจิตธรรม. การคาร์บอไนซ์ของถ่านหินในฟลูอิไดซ์เบด วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2528.
12. Johnson, J.L. Kinetics of Coal Gasification. New York: John Wiley & Sons , 1979.

13. Ye, D.P.; Agnew, J.B.; and Zhang, D.K. Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies. Fuel. 77 (1998): 1209 - 1219.

14. Ahn, D.H.; Gibbs, B.M.; Ko, K.H.; and Kim, J.J.; Gasification kinetics of an Indonesian subbituminous coal-char with CO2 at elevated pressure. Fuel. 80 (2001): 1651 - 1658.

15. Levenspiel, O. Chemical Reactions Engineering. New York: John Wiley & Sons , 1999.

16. Sun, Q.; Li, W.; Chen, H.; and Li, B. The CO_2-gasification and kinetics of Shenmu maceral chars with and without catalyst. Fuel. 83 (2004): 1787 - 1793.

17. Samaras, P.; Diamadopoulos, E.; and Sakellaropoulos, G.P. The effect of mineral matter and pyrolysis conditions on the gasification of Greek lignite by carbon dioxide. Fuel. 75 (1996): 1108 - 1114.

18. Liu, H.; Kaneko, M.; Luo, C.; Kato, S.; and Kojima, T. Mineral reaction and morphology change during gasification of coal in CO_2 at elevated temperatures. Fuel. 82 (2003): 523 - 530.

19. Kajitani, S.; Hara, S.; and Matsuda, H. Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace. Fuel. 82 (2002): 539 - 546.

20. Haykiri-Acma, H.; Ersoy-Mericboyu, A.; and Kucukbayrak, S. Effect of mineral matter on the reactivity of lignite chars. Energy Conversion and Management. 42 (2001): 11 - 20.

21. Matsuoka, K.; Akiho, H.; Xu, W.; Gupta, R.; Wall, T.F.; and Tomita, A. The physical character of coal char formed during rapid pyrolysis at high pressure. Fuel. 84 (2005): 63 - 69.

22. Sinag, A.; Sinek, K.; Tekes, A.T.; Misirlioglu, Z.; Canel, M.; and Wang, L. Study on CO_2 gasification reactivity of chars obtained from Soma-Isiklar lignite (Turkey) at various coking temperatures. Chemical Engineering and Processing. 00 (2003): 1 - 5.

23. บัณฑิต ปัตทวีคงคา. <u>กระบวนการแกซิฟายถ่านหินลิกไนท์ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิไดซ์</u> วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2528.

24. สมพร บรรลือศรีเรือง. <u>แกซิฟิเคชันของถ่านชาร์ที่ล้างสารอนินทรีย์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลคาร์บอเนต.</u> วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2537.

25. สุภาภรณ์ เศวตาภรณ์ และเครือมาส สุภาผล. <u>ความว่องไวต่อปฏิกิริยาของถ่านชาร์จากถ่านหินในประเทศไทย</u>. โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544.

26. ASTM Standard, D2013 - 86. <u>Preparing Coal Samples for Analysis</u>. American Society for Testing and Materials, U.S.A., 2000.

27. Hayashi, J.; Takahashi, H.; Doi, S.; Kumagai, H.; and Chiba, T. Reactions in Brown Coal Pyrolysis Responsible for Heating Rate Effect on Tar Yield. <u>Energy & Fuels</u>. 14 (2000): 400 - 408.

28. ASTM Standard, D3172 - 89. <u>Proximate Analysis of Coal and Coke</u>. American Society for Testing and Materials, U.S.A., 2000.

29. ASTM Standard, D3176 - 89. <u>Ultimate Analysis of Coal and Coke</u>. American Society for Testing and Materials, U.S.A., 2000.

30. ASTM Standard, D2015 - 91. <u>Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter</u>. American Society for Testing and Materials, U.S.A., 2000.

31. ASTM Standard, D3177 - 89. <u>Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke</u>. American Society for Testing and Materials, U.S.A., 2000.

32. ASTM Standard, D4326 - 94. <u>Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence</u>. American Society for Testing and Materials, U.S.A., 2000.

33. Ng, S.H.; Fung, D.P.; and Kim, S. Study of the pore structure and reactivity of Canadian coal derived chars. <u>Fuel</u>. 67 (1988): 700 - 706.

34. Cai, H-Y.; Guell, A.J.; Chatzakis, I.N.; Lim, J.-Y.; Dugwell, D.R.; and Kandiyoti, R. Changes in Coal Char Reactivity and Structure with Pyrolysis Conditions: Effect of Temperature, Heating Rate and Pressure. Elsevier Science B.V. (1995).

35. Ochoa, J.; Cassanello, M.C.; Bonelli, P.R.; and Cukierman, A.L. CO_2 gasification of Argentinean coal chars: a kinetic characterization. Fuel Processing Technology. 74 (2001): 161 - 176.

36. Arenillas, A.; Pevida, C.; Rubiera, F.; and Pis, J.J. Comparison between the reactivity of coal and synthetic coal model. Fuel. 82 (2003): 2001 - 2006.

37. Luo, C.; Watanabe, T.; Nakamura, M.; Uemiya, S.; and Kojima, T. Development of FBR measurement of char reactivity to carbon dioxide at elevated temperatures. Fuel. 80 (2001): 233 - 243.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์

ก1. การวิเคราะห์ถ่านหินแบบประมาณ ตามวิธี ASTM Standard: D3172 - 89

ก1.1. การวิเคราะห์ร้อยละความชื้น (% Moisture) ตามวิธี ASTM Standard: D3173 - 87

อุปกรณ์การทดลอง

1. เตาอบ Drying Oven
2. ครูซิเบิลพอร์ซเลน (Porcelain Crucible)
3. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
4. หม้อดูดความชื้น บรรจุซิลิกาเจล (Silica Gel)

สารเคมีที่ใช้

-

วิธีการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพอร์ซเลน แล้วบันทึกน้ำหนัก (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)
2. ตักตัวอย่างถ่านหินหรือถ่านชาร์ใส่ครูซิเบิลพอร์ซเลน ประมาณ 1 กรัม แล้วชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพอร์ซเลน และสารตัวอย่าง (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)
3. นำครูซิเบิลพอร์ซเลนที่บรรจุสารตัวอย่างเข้าเตาอบโดยเปิดฝาที่อุณหภูมิ 104 - 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. นำครูซิเบิลพอร์ซเลนที่บรรจุสารตัวอย่างออกจากเตาอบแล้วเก็บในหม้อดูดความชื้นประมาณ 15 นาที
5. ชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพอร์ซเลน และสารตัวอย่างหลังอบเสร็จแล้วบันทึกน้ำหนัก (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)

การคำนวณ

$$\%\,Moisture = \frac{\text{น้ำหนักถ่านหินที่หายไป}}{\text{น้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น}} \times 100 \qquad (ก1.1)$$

ก1.2. การวิเคราะห์ร้อยละสารระเหย (% Volatile Matter) ตามวิธี ASTM Standard: D3175 - 89a

อุปกรณ์การทดลอง

1. เตาเผาแบบท่อ (tubular furnace)
2. ครูซิเบิลพอร์ซเลน (Porcelain Crucible)
3. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
4. หม้อดูดความชื้น บรรจุซิลิกา เจล (Silica Gel)

สารเคมีที่ใช้

-

วิธีการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพอร์ซเลนพร้อมฝา แล้วบันทึกน้ำหนัก (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)
2. ตักตัวอย่างถ่านหินหรือถ่านชาร์ใส่ครูซิเบิลพอร์ซเลน ประมาณ 1 กรัม แล้วชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพอร์ซเลน และสารตัวอย่าง (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)
3. นำครูซิเบิลพอร์ซเลนที่บรรจุสารตัวอย่าง และปิดฝาเรียบร้อยแล้วไปเผาที่ส่วนบนของเตาเผาที่ตั้งอุณหภูมิไว้ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที เลื่อนลงมาเผาที่ปากเตาเผาอีกเป็นเวลา 6 นาที จากนั้นเลื่อนลงไปเผาที่ตรงกลางเตาเผาเป็นเวลา 6 นาที
4. นำครูซิเบิลพอร์ซเลนที่บรรจุสารตัวอย่างออกจากเตาเผาแล้วเก็บในหม้อดูดความชื้นประมาณ 15 นาที
5. ชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพอร์ซเลนพร้อมฝาและสารตัวอย่างหลังเผาเสร็จแล้วบันทึกน้ำหนัก (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)

การคำนวณ

$$\%\,Volatile\ Matter = \frac{\text{น้ำหนักถ่านหินที่หายไป}}{\text{น้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น}} \times 100 \quad (ก1.2)$$

ก1.3. การวิเคราะห์ร้อยละเถ้า (% Ash) ตามวิธี ASTM Standard: D3174 - 89

อุปกรณ์การทดลอง

1. เตาเผา Muffle Furnace
2. ครูซิเบิลพอร์ซเลน (Porcelain Crucible)
3. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
4. หม้อดูดความชื้น บรรจุซิลิกา เจล (Silica Gel)

สารเคมีที่ใช้

-

วิธีการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพอร์ซเลน แล้วบันทึกน้ำหนัก (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)
2. ตักตัวอย่างถ่านหินหรือถ่านชาร์ใส่ครูซิเบิลพอร์ซเลน ประมาณ 1 กรัม แล้วชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพอร์ซเลน และสารตัวอย่าง (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)
3. นำครูซิเบิลพอร์ซเลนที่บรรจุสารตัวอย่างเข้าเตาเผาที่ตั้งอุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
4. นำครูซิเบิลพอร์ซเลนที่บรรจุสารตัวอย่างออกจากเตาเผาแล้วเก็บในหม้อดูดความชื้นประมาณ 15 นาที
5. ชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพอร์ซเลนพร้อมฝาและสารตัวอย่างหลังเผาเสร็จแล้วบันทึกน้ำหนัก (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)
6. เผาสารตัวอย่างจากข้อ 5 อีกประมาณ 15 นาทีแล้วจึงชั่งน้ำหนัก จนกระทั่งน้ำหนักทั้ง 2 ครั้งต่างกันไม่เกิน 0.001 กรัม

การคำนวณ

$$\% \, Ash = \frac{\text{น้ำหนักถ่านหินที่เหลืออยู่}}{\text{น้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น}} \times 100 \qquad (ก1.3)$$

ก1.4. การวิเคราะห์ร้อยละคาร์บอนคงตัว (% Fixed Carbon)

การคำนวณ

$$\% \, Fixed\ Carbon = 100 - (\% \, Moisture) - (\% \, Volatile\ Matter) - (\% \, Ash) \qquad (ก1.4)$$

ก2. การวิเคราะห์ค่าความร้อน (Heating Value) และปริมาณซัลเฟอร์ (% Sulfur) ตามวิธี ASTM Standard: D2015 - 91, 3177 - 89

อุปกรณ์การทดลอง

1. ชุดอุปกรณ์ Bomb Calorimeter
2. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
3. บีกเกอร์ขนาด 1,000 มิลลิลิตร
4. บิวเรต (Buret)
5. ปิเปต (Pipet)
6. ขวดรูปชมพู่
7. กรวยแก้ว
8. กระดาษกรองเบอร์ 1 และเบอร์ 42
9. Hot Plate
10. เตาเผา Muffle Furnace
11. ลวด Nickel-Chromium
12. Firing Cotton
13. หม้อดูดความชื้น บรรจุซิลิกา เจล (Silica Gel)

สารเคมีที่ใช้

1. ก๊าซออกซิเจน
2. สารละลาย Methyl Orange
3. สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3 0.0709 N)
4. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl : H_2O = 1 : 9 by volume)
5. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$ 100 g/L)
6. สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$ 0.43 g/ 100 mL)
7. น้ำกลั่น

วิธีการทดลอง

1. ชั่งตัวอย่างถ่านหินหรือถ่านชาร์ ประมาณ 1 กรัม ใส่ลงในครูซิเบิลของชุดอุปกรณ์ Bomb Calorimeter

2. วัดลวดนิเกิลโครเมียมยาว 10 เซนติเมตร จากนั้นต่อลวดเข้ากับขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ข้าง แล้วล็อคให้แน่น แล้วผูก Firing Cotton ติดกับลวดให้แน่น ให้ปลาย Firing Cotton แตะกับถ่านหิน

3. เติมน้ำล้าง Bomb Calorimeter 1 มิลลิเมตร (MO:H_2O 1:1,000) ลงใน Oxygen Bomb จากนั้นประกอบชุด Bomb Calorimeter แล้วนำไปอัดก๊าซออกซิเจน ความดัน 30 บาร์

4. เติมน้ำกลั่น 2,000 มิลลิลิตรลงใน Vessel และอุ่นให้อุณหภูมิประมาณ 35 องศาเซลเซียส แล้วนำไปตั้งในเครื่องให้แกนข้าง Vessel ลงในล็อคพอดี จากนั้นนำ Oxygen Bomb ใส่ลงใน Vessel

5. ปรับค่าอุณหภูมิของน้ำใน Water jacket ให้ใกล้เคียง Vessel แตกต่างไม่เกิน 0.5 องศาเซลเซียส การปรับโดยปรับปุ่ม Balance จากแผงควบคุมด้านหน้าเครื่อง

6. กด Firing plug เพื่อต่อเข้ากับ Electrode socket บน Oxygen Bomb กด Test ทดสอบโดยไฟ Test จะติด

7. รอจนอุณหภูมิใน Water Vessel คงที่จึงกดจุดระเบิดการเผาไหม้ บันทึกค่าอุณหภูมิเริ่มต้น และรอจนอุณหภูมิเผาไหม้ได้ค่าสูงสุด บันทึกค่าอุณหภูมิสุดท้าย

8. นำ Oxygen Bomb ออกแล้วค่อยๆ ลดความดันลงจนหมด ล้างภายใน Oxygen Bomb ด้วยน้ำล้าง Bomb Calorimeter หลายๆ ครั้ง ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร และวัดความยาวลวดที่เหลือจากการเผาไหม้

9. นำสารละลายที่ได้จากข้อ 8 ไปไตเตรตกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเข้มข้น 0.0709 N (3.77 g/L) บันทึกปริมาตรของสารละลายที่ใช้

10. ปรับสารละลายที่ได้จากข้อ 9 ให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (1:10) จากนั้นต้มจนเดือด แล้วกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1

11. ล้างตะกอนด้วยน้ำเดือด 5 - 6 ครั้ง

12. เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (1:9) 1 มิลลิลิตร ในสารละลายที่ผ่านการกรองแล้ว จากนั้นนำไปอุ่นให้ร้อน ระหว่างอุ่นให้เติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร (คนขณะเติม) แล้วอุ่นต่อ 15 นาที

13. ตั้งทิ้งไว้ 1 คืน

14. นำมาอุ่นแล้วนำมากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 (ashless)

15. ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อน จนกระทั่งสารละลายที่ผ่านการกรองได้จะไม่เปลี่ยนเป็นสารที่ขุ่น เมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (0.43 g/ 100 mL)

16. นำสารที่กรองได้ (แบเรียมซัลเฟต) พร้อมกระดาษกรองไปเผาที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (น้ำหนักคงที่)

17. ชั่งน้ำหนักตะกอนที่เหลืออยู่

การคำนวณ

$$\%\ Sulfur = \frac{13.738 \times \text{น้ำหนักตะกอนหลังเผา}}{\text{น้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น}} \qquad (\text{ก}2.1)$$

$$Heating\ Value\ (Cal/g) = [t(E) - e_1 - e_2 - e_3]/g \qquad (\text{ก}2.2)$$

โดยที่

t	=	อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (^{o}C)
E	=	Calorimeter energy equipvalent = 2,409 (Cal/^{o}C)
e_1	=	4.783 (Cal/mL) x ปริมาตรของโซเดียมคาร์บอเนต (mL)
e_2	=	2.27 (Cal/cm) x ความยาวของลวดที่เผาไหม้ไป (cm)
e_3	=	13.18 x % Sulfur x น้ำหนักถ่านหิน (g)
g	=	น้ำหนักถ่านหิน (g)
1.8 Btu/lb	=	1 Cal/g

ภาคผนวก ข

ผลการวิเคราะห์

ตารางที่ ข1 ค่าความแตกต่างที่ยอมรับได้ของการตรวจสอบซ้ำ (repeatability) และการตรวจสอบใหม่ (reproducibility)

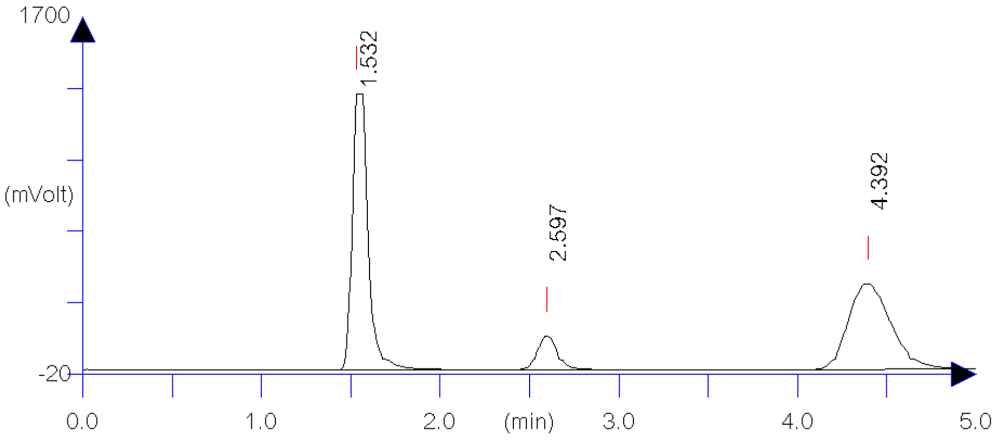
สมบัติ	ค่าความแตกต่างที่ยอมรับได้ (%)	
	การตรวจสอบซ้ำ	การตรวจสอบใหม่
ความชื้น		
- ถ่านหินมีความชื้นมากกว่า 5 %	0.3	0.5
- ถ่านหินมีความชื้นน้อยกว่า 5 %	0.2	0.3
สารระเหยได้		
- เซมิแอนทราไซต์	0.5	1.0
- ซับบิทูมินัส	0.7	1.4
- ลิกไนต์	1.0	2.0
เถ้า		
- ไม่มีคาร์บอเนต	0.2	0.3
- มีคาร์บอเนต	0.3	0.5
- มีเถ้ามากกว่า 12 % และมีคาร์บอเนตและไพไรท์	0.5	1.0

ภาคผนวก ค

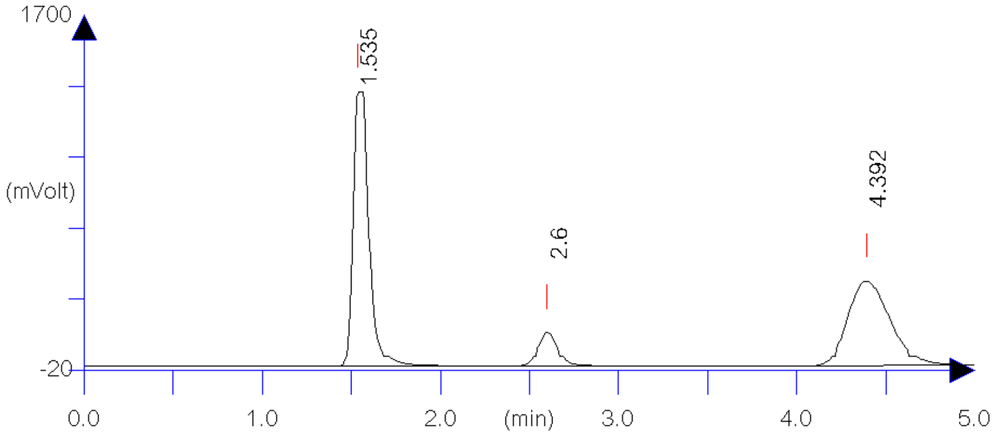
ตัวอย่างการคำนวณ

ค1. <u>การคำนวณปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ</u>

การคำนวณหาความเข้มข้นของก๊าซที่แท้จริงนั้น จำเป็นต้องเทียบพื้นที่กราฟของสารตัวอย่างกับกราฟที่ได้จากการฉีดก๊าซมาตรฐานที่รู้ความเข้มข้นขององค์ประกอบแน่นอน บันทึกอุณหภูมิห้องที่ฉีดก๊าซมาตรฐานเป็น 30.4 องศาเซลเซียส จากการฉีดก๊าซมาตรฐาน 2 ครั้ง ได้โครมาโทแกรมดังแสดงในรูป ค1.1 และ ค1.2 ซึ่งมี retention time และพื้นที่เฉลี่ยดังแสดงในตารางที่ ค1.1



รูปที่ ค1.1 โครมาโทแกรมที่ได้จากการฉีดก๊าซมาตรฐานครั้งที่ 1



รูปที่ ค1.2 โครมาโทแกรมที่ได้จากการฉีดก๊าซมาตรฐานครั้งที่ 2

ตารางที่ ค1.1 เวลา retention และพื้นที่ขององค์ประกอบจากการฉีดก๊าซมาตรฐาน 2 ครั้ง

retention time	component	% mole	area	μmole/area
1.57	CO	21.8	8.29E+07	5.28E-09
2.602	CH_4	3.02	1.03E+07	5.89E-09
4.345	CO_2	75.18	6.41E+07	2.35E-08

จากปริมาตรก๊าซมาตรฐานที่ฉีด 50 ไมโครลิตร = (50 ไมโครลิตร)(760 มิลลิเมตรปรอท)(273 เคลวิน) / (22.4*10^6 ไมโครลิตร)(760 มิลลิเมตรปรอท)(273+30.4 เคลวิน)

= 2.008*10^{-6} โมล

= 2.008 ไมโครโมล

ในก๊าซมาตรฐาน 2.008 ไมโครโมล มีคาร์บอนมอนอกไซด์ = 2.008*0.218 ไมโครโมล

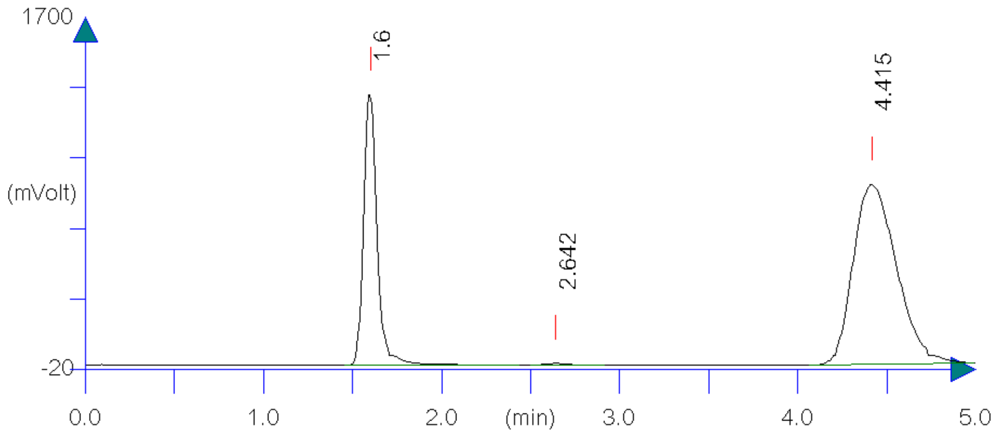
= 0.44 ไมโครโมล

จากการฉีดสารมาตรฐาน 2 ครั้ง มีพื้นที่ของคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยเป็น 8.29E+07

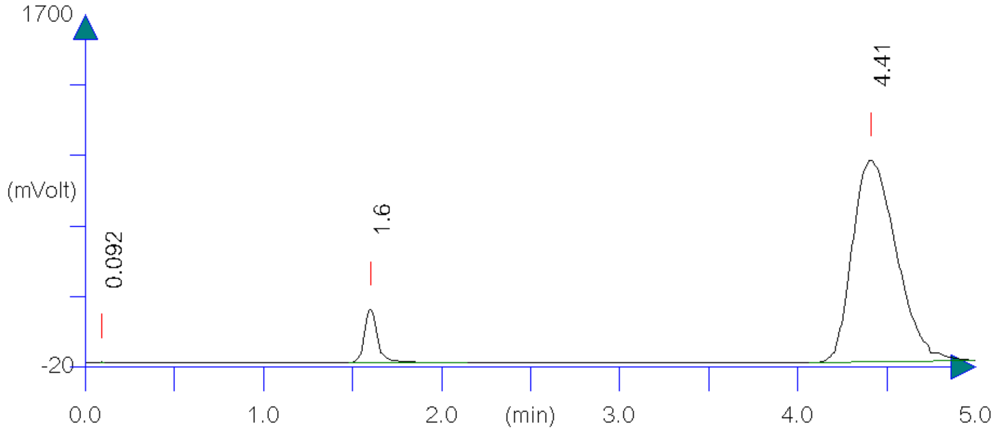
CF = 0.44/(8.29E+07) = 5.28E-09 ไมโครโมลต่อหน่วยพื้นที่

ค1.1. ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นของก๊าซที่ได้จากการแกซิฟาย

จากผลการแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปู่ขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส แกซิฟายที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เก็บก๊าซที่เวลา 0 - 1 และ 1 - 2 นาที เวลาเก็บก๊าซ 1 นาที ใช้ถุงเก็บก๊าซขนาด 1 ลิตร ปริมาตรที่ฉีด 50 ไมโครลิตร ได้โครมาโทแกรมแสดงดังรูปที่ ค1.3 และ ค1.4 ตามลำดับ ค่า retention time และพื้นที่ใต้พีคแสดงดังตารางที่ ค1.2



รูปที่ ค1.3 โครมาโทแกรมที่ได้จากการฉีดก๊าซจากการแกซิฟายที่เวลา 0 - 1 นาที



รูปที่ ค1.4 โครมาโทแกรมที่ได้จากการฉีดก๊าซจากการแกซิฟายที่เวลา 1 - 2 นาที

ตารางที่ ค1.2 retention time และพื้นที่ใต้พีคขององค์ประกอบจากการฉีดก๊าซที่ได้จากการแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เก็บก๊าซที่เวลา 0 - 1 และ 1 - 2 นาที

retention time	component	Sampling time (min.)			
		Peak area		Amount (μmol)	
		0 - 1	1 - 2	0 - 1	1 - 2
1.6	CO	44442700	41634090	3100	2900
2.642	CH_4	1844864	73938	143	5.74
4.415	CO_2	162707800	167412200	50516	51977

ก๊าซปริมาตร 50 ไมโครลิตร มี CO = (5.28E-09)(44442700)

= 0.235 ไมโครโมล

ก๊าซปริมาตร 660,000 ไมโครลิตร มี CO = (0.235)(660,000) / (50)

= 3,100 ไมโครโมล

เนื่องจากเก็บก๊าซแต่ละครั้งในช่วงเวลา 1 นาที ดังนั้นปริมาณ CO จึงเป็น 3,100 ไมโครโมลต่อนาที สำหรับก๊าซชนิดอื่นคิดในลักษณะเดียวกัน จะได้ค่า CF ของ CH_4 และ CO_2 เป็น 5.89E-09 และ 2.35E-08 ไมโครโมลต่อหน่วยพื้นที่ ซึ่งสามารถคำนวณออกมาเป็น 143 และ 50516 ไมโครโมลต่อนาที ตามลำดับ ตารางที่ ค1.3 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณและองค์ประกอบที่ได้จากการฉีดก๊าซจากการแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส

ตารางที่ ค1.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณและองค์ประกอบที่ได้จากการแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส

Sampling time	Sampling time	Peak area			Amount of gas (μmole/min.)		
	(min.)	CO	CH_4	CO_2	CO	CH_4	CO_2
0 - 1	1	4.44E+07	1.84E+06	1.63E+08	3100	143	50516
1 - 2	1	4.16E+07	7.39E+04	1.67E+08	2900	5	51977
2 - 3	1	2.92E+07	0.00E+00	1.71E+08	2035	0	53204
3 - 4	1	1.93E+07	0.00E+00	1.69E+08	1345	0	52319
4 - 5	1	1.40E+07	0.00E+00	1.75E+08	974	0	54217
5 - 6	1	9.66E+06	0.00E+00	1.77E+08	673	0	55089
6 - 7	1	6.76E+06	0.00E+00	1.76E+08	470	0	54753
7 - 8	1	3.33E+06	0.00E+00	1.71E+08	231	0	53019
13 - 14	1	1.20E+05	0.00E+00	1.83E+08	8	0	56844
19 - 20	1	4.50E+04	0.00E+00	1.78E+08	3	0	55392

จากตารางที่ ค1.3 จะเห็นว่าก๊าซที่ได้จากการแกซิฟายจะมี CO และ CO_2 เป็นองค์ประกอบหลัก โดย CO จะเกิดมากในช่วงแรกและลดลงตามเวลาที่มากขึ้นและมีก๊าซ CH_4 เกิดขึ้นในช่วงแรกๆ แต่มีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณ CO และ CO_2 มีปริมาณใกล้เคียงกันตลอดการทดลอง ดังนั้น จึงใช้สมมติฐานว่า เกิดปฏิกิริยาบูดูอาร์ดเพียงปฏิกิริยาเดียวดังแสดงในสมการที่ ค1.2

$$C + CO_2 \quad \leftrightarrow \quad 2CO \qquad \text{(ค1.2)}$$

ซึ่งมีก๊าซ CO เป็นผลิตภัณฑ์เพียงชนิดเดียว ดังนั้น งานวิจัยนี้นำเฉพาะปริมาณ CO มาใช้ในการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยน (% carbon conversion) เท่านั้น

ค2. ตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน (% carbon conversion) [37]

มีสมมติฐานว่า ปฏิกิริยาแกซิฟายถ่านชาร์ในบรรยากาศก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นเพียงปฏิกิริยาเดียว คือ

$$C + CO_2 \quad \leftrightarrow \quad 2CO \qquad \text{(ค1.2)}$$

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นกับเวลาสามารถคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้จากสมการ

$$\frac{dX}{dt} = \frac{M_C f_{CO}}{(2W_o)} \qquad \text{(ค2.1)}$$

$$X = \int_0^t [f_{CO} M_C / (2W_0)] dt \qquad \text{(ค2.2)}$$

$$W_0 = \int_0^\infty [f_{CO} M_C / 2] dt \qquad \text{(ค2.3)}$$

เมื่อ

f_{CO} = อัตราการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, โมลต่อนาที

X = เศษส่วนการเปลี่ยนของคาร์บอน

M_C = มวลโมเลกุลของคาร์บอน

W_o = ปริมาณคาร์บอนในถ่านชาร์, โมล

ตัวอย่างการคำนวณผลการทดลอง

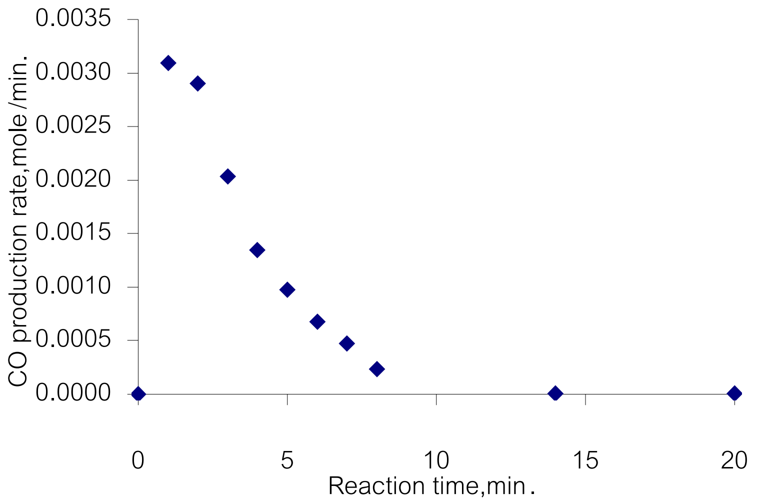
ถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส แกซิฟายที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส ดังแสดงดังตารางที่ ค2.1

ตารางที่ ค2.1 ตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์กับเวลา

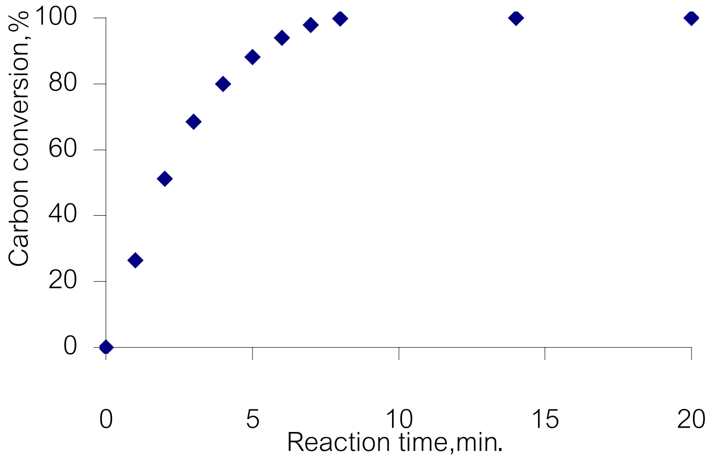
Report

Sample name	BPL(1,700)		CO_2 flow rate	660	mL/min
Particle size	150-250	μm	Gasification Temp	1000	°C
Sample Wt.(daf)	0.08992	g	Room Temp	30.4	°C
%C(daf)	67.027	%	Initial Carbon	0.00533	mole
			Actual flow rate	659	mL/min

Sample No.	Reaction time at min	CO production rate (mole/min.)	Carbon consumption rate (mole/min.)	Carbon consumption accumulate (mole)	Carbon conversion (%)
0	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00
1	0-1	3.10E-03	1.55E-03	1.55E-03	26.37
2	1-2	2.90E-03	1.45E-03	3.00E-03	51.08
3	2-3	2.04E-03	1.02E-03	4.02E-03	68.42
4	3-4	1.35E-03	6.73E-04	4.69E-03	79.88
5	4-5	9.74E-04	4.87E-04	5.18E-03	88.18
6	5-6	6.73E-04	3.37E-04	5.51E-03	93.92
7	6-7	4.71E-04	2.35E-04	5.75E-03	97.93
8	7-8	2.32E-04	1.16E-04	5.86E-03	99.90
14	13-14	8.33E-06	4.17E-06	5.87E-03	99.97
20	19-20	3.14E-06	1.57E-06	5.87E-03	100.00



รูปที่ ค2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลา



รูปที่ ค2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์กับเวลา

ค3. <u>ผลการทดสอบแบบจำลอง</u>

แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่ใช้อธิบายการแกซิฟายถ่านหินที่เป็นพื้นฐานและนิยมใช้ในการอธิบาย คือ คือ แบบจำลองโฮโมจีเนียส (Homogeneous model) และแบบจำลองแกนกลางหดตัว (Shrinking-core model) ซึ่งมีสมมติฐานว่า เป็นปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่งและมีขั้นการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นควบคุมปฏิกิริยา

1. แบบจำลองโฮโมจีเนียส (Homogeneous model) มีสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ ค3.1

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X) \qquad (ค3.1)$$

และอินทิเกรตสมการที่ 1 จะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $-\ln(1-X)$ กับเวลาดังแสดงในสมการที่ ค3.2

$$t = -\ln(1-X)k^{-1} \qquad (ค3.2)$$

เมื่อ X แทน สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงไปของถ่านชาร์

k แทน ค่าคงที่ปฏิกิริยา

สามารถหาค่าคงที่ปฏิกิริยาได้จากความชันของความสัมพันธ์ดังสมการที่ ค3.2

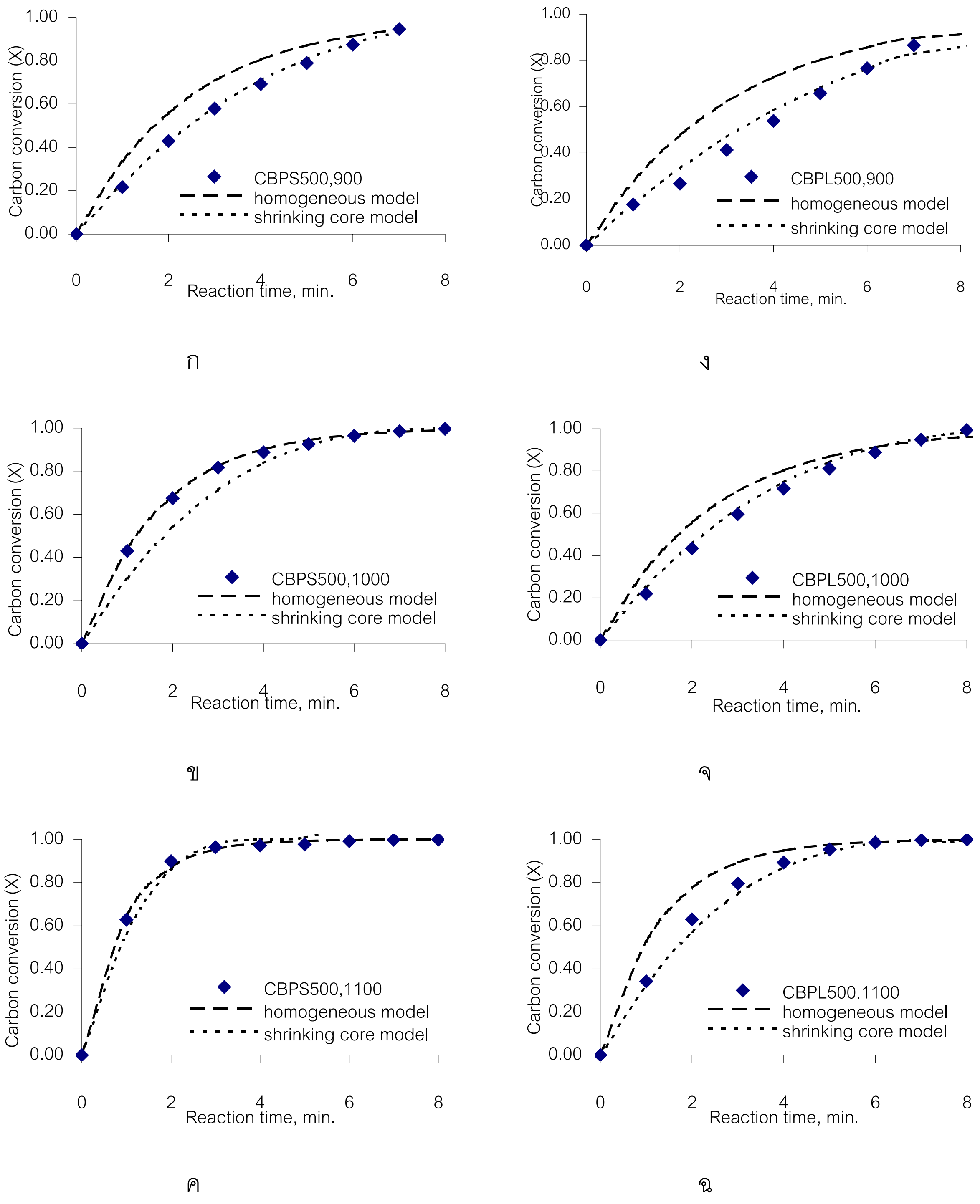
2. แบบจำลองแกนกลางหดตัว (Shrinking-core model) มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ ค3.3

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{2/3} \qquad (ค3.3)$$

สามารถอินทิเกรตสมการที่ ค3.3 ได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $(1-(1-X)^{1/3})$ กับเวลา ซึ่งสามารถหาค่าคงที่ปฏิกิริยาได้จากความชันของความสัมพันธ์ดังกล่าว ดังแสดงในสมการที่ ค3.4

$$1-(1-X)^{1/3} = \frac{1}{3}kt \qquad (ค3.4)$$

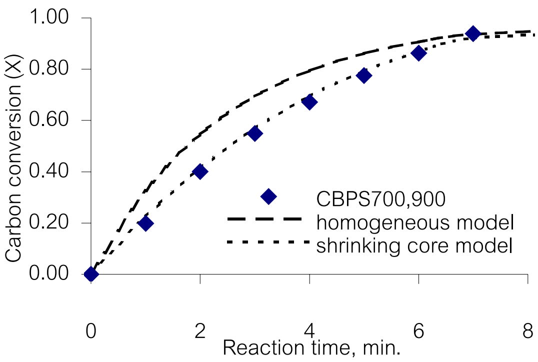
ตัวอย่างผลการทดสอบแบบจำลองโฮโมจีเนียสและแบบจำลองแกนกลางหดตัวกับผลการแกซิฟายถ่านชาร์บ้านปูขนาด <75 และ 150 - 250 ไมโครเมตร อุณหภูมิไพโรไลส์ 500 - 900 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิแกซิฟาย 900 - 1,100 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ ค3.1 - ค3.3



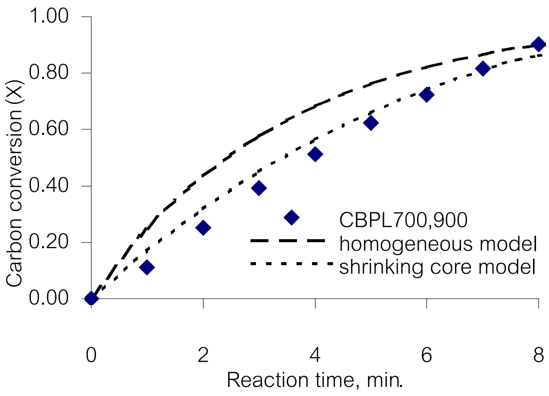
รูปที่ ค3.1 ผลทดสอบแบบจำลองกับผลการแกซิฟายถ่านชาร์อุณหภูมิไพโรไลส์ 500

องศาเซลเซียส ค3.1ก-ค ขนาดอนุภาค <75 ไมโครเมตร

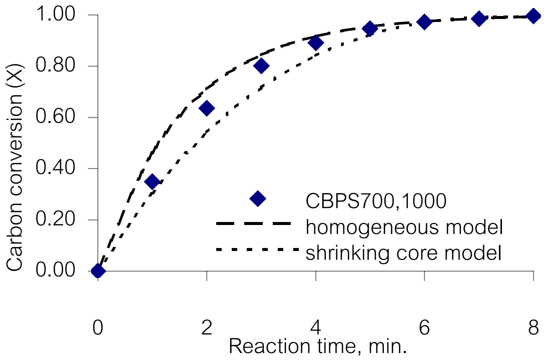
ค3.1ง-ฉ.ขนาดอนุภาค 150 - 250 ไมโครเมตร



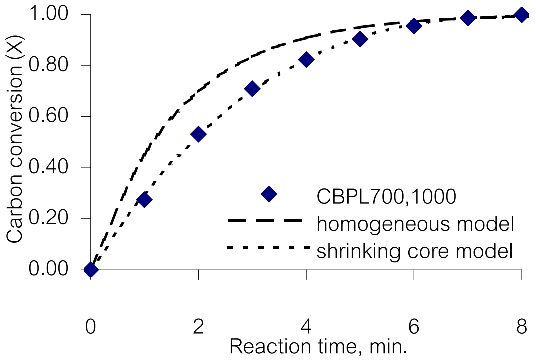
ก



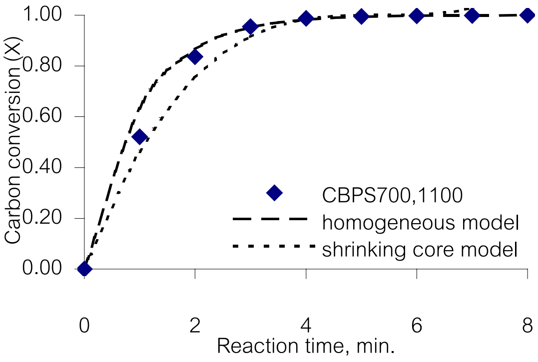
ง



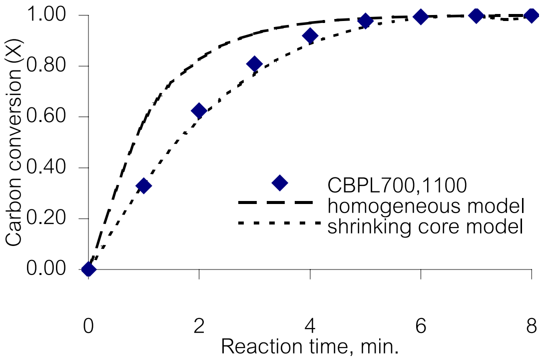
ข



จ

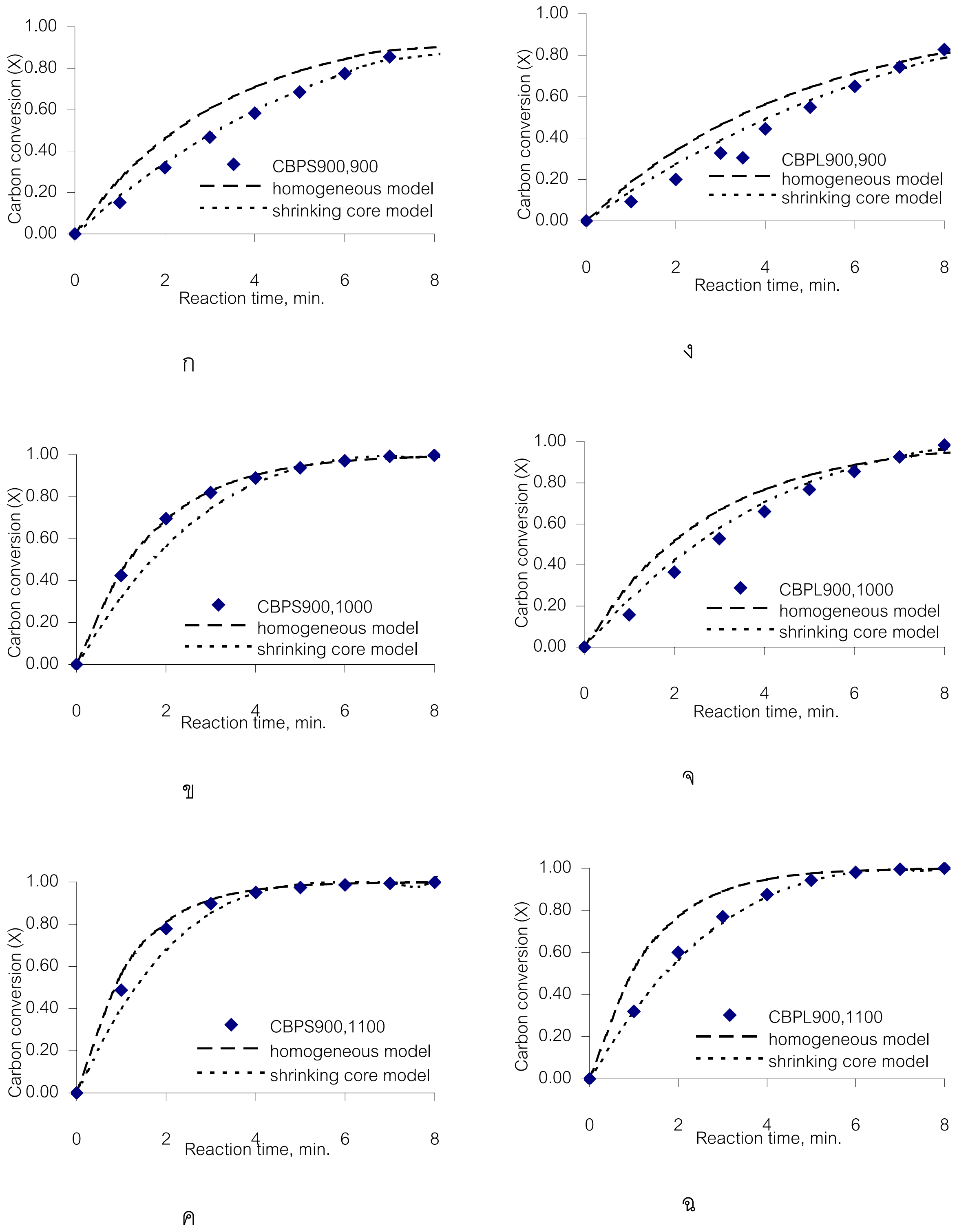


ค



ฉ

รูปที่ ค3.2 ผลทดสอบแบบจำลองกับผลการแกซิฟายถ่านชาร์อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส ค3.2ก-ค. ขนาดอนุภาค <75 ไมโครเมตร ค3.2ง-ฉ.ขนาดอนุภาค 150 - 250 ไมโครเมตร



รูปที่ ค3.3 ผลทดสอบแบบจำลองกับผลการแกซิฟายถ่านชาร์อุณหภูมิไพโรไลส์ 900
องศาเซลเซียส ค3.3ก-ค. ขนาดอนุภาค <75 ไมโครเมตร
ค3.3ง-ฉ.ขนาดอนุภาค 150 - 250 ไมโครเมตร

ค4. <u>ตัวอย่างการคำนวณหาค่าคงที่ปฏิกิริยาและพลังงานกระตุ้น</u>

ค4.1. การคำนวณหาค่าคงที่ปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกแบบจำลองแกนกลางหดตัว (Shrinking-core model) ดังแสดงในสมการที่ ค4.1

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{2/3} \qquad (ค4.1)$$

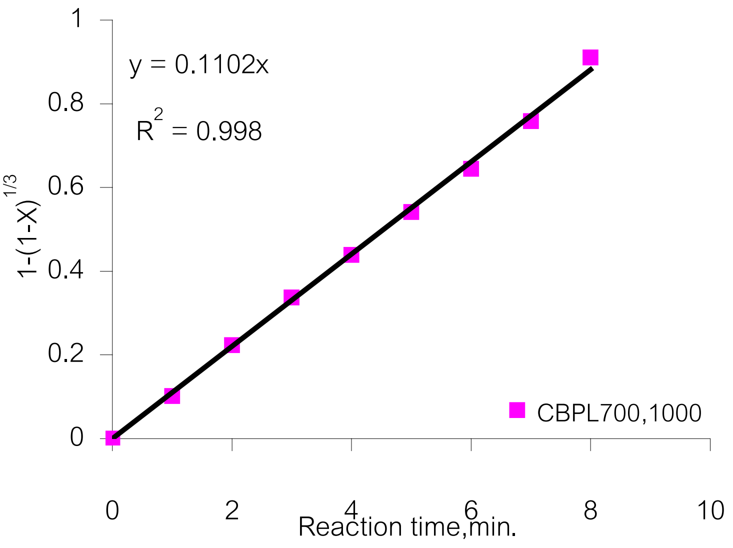
สามารถอินทิเกรตสมการที่ ค3.1 ได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $(1-(1-X)^{1/3})$ กับเวลา ซึ่งสามารถหาค่าคงที่ปฏิกิริยา (apparent reaction rate coefficient , k) ได้จากความชันของความสัมพันธ์ดังกล่าว ดังแสดงในสมการที่ ค4.2

$$1-(1-X)^{1/3} = \frac{1}{3}kt \qquad (ค4.2)$$

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านชาร์กับเวลา สามารถหาค่าคงที่ปฏิกิริยาได้จากความชันของกราฟระหว่าง $(1-(1-X)^{1/3})$ กับ t

ตัวอย่างการคำนวณ

ถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส แกซิฟายที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส



รูปที่ ค4.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(1-(1-X)^{1/3})$ กับเวลา

จากกราฟระหว่าง $(1-(1-X)^{1/3})$ กับเวลา มีความชัน เท่ากับ 0.11 นั่นคือ ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาแกซิฟาย (k) ถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส แกซิฟายที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เท่ากับ 0.11 ต่อนาที

ค4.2. การคำนวณพลังงานกระตุ้นการแกซิฟาย

คำนวณจากกฎของอาร์เรเนียส (Arrhenius’s Law)

$$k(T) = A\exp(-E_a/RT) \qquad (ค4.3)$$

หรือ

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \qquad (ค4.4)$$

เมื่อ

k	=	ค่าคงที่ปฏิกิริยา (rate constan)
A	=	ค่าคงที่ (pre-exponential factor)
E_a	=	ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (activation energy) , กิโลจูลต่อโมล
R	=	ค่าคงที่ก๊าซ เท่ากับ 8.314 จูลต่อโมลต่อเคลวิน
T	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ของปฏิกิริยา , เคลวิน

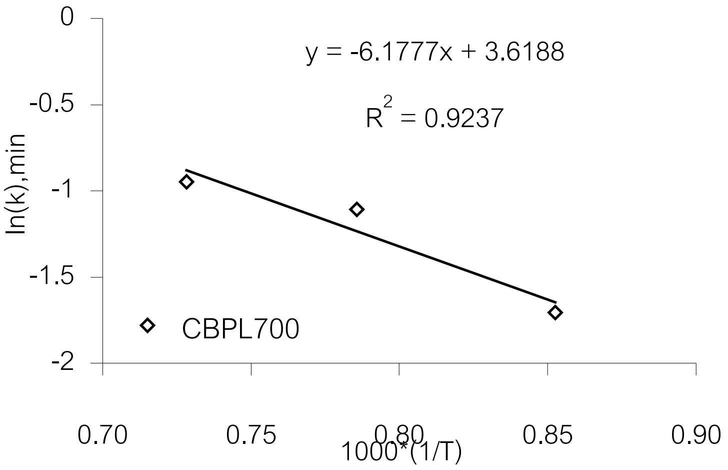
นั่นคือ ค่าพลังงานกระตุ้นปฏิริยาแกซิฟายถ่านชาร์คำนวณจากความชันของกราฟระหว่าง ln (k) กับ 1/T

ตัวอย่างการคำนวณ

ถ่านชาร์บ้านปูขนาด 150 - 250 ไมโครเมตร อุณหภูมิไพโรไลส์ 700 องศาเซลเซียส แกซิฟายที่อุณหภูมิต่างๆ มีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ ค4.1

ตารางที่ ค4.1 ค่าคงที่ปฏิกิริยาและพลังงานกระตุ้นของถ่านชาร์บ้านปู

Sample	Gasification T (^{o}C)	k (min^{-1})	Ea (kJ/mol)	A (min^{-1})
CBPL700	900	0.18	51	37
	1000	0.33		
	1100	0.39		



รูปที่ ค4.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง ln(k) กับอุณหภูมิแกซิฟายต่างๆ

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln (k) กับ 1/T ได้ความชัน เท่ากับ - 6.1777 นั่นคือ

-Ea/R = -6.1777

Ea = -(-6.1777)*(8.314)

Ea = 51 กิโลจูลต่อโมล

ค5. <u>ผลการเปรียบเทียบปริมาณสารอนินทรีย์ในถ่านหินระหว่างถ่านหินบ้านปู่ที่ผ่านการล้างและไม่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์</u>

ตารางที่ ค5.1 ผลการเปรียบเทียบปริมาณสารอนินทรีย์ในถ่านหินด้วยเทคนิค XRF

Basis: 100 g of coal.

Elemental Oxide	Mwt	Ash composition (%wt)		Ash composition (mole)	
		BP	DBP	BP	DBP
Na_2O	62	0.153	0.016	0.002	0.000
MgO	40.3	0.503	0.071	0.008	0.001
Al_2O_3	102	3.976	2.499	0.064	0.040
SiO_2	60.1	6.728	4.905	0.109	0.079
P_2O_5	142	0.011	0.003	0.000	0.000
SO_3	80.1	2.797	0.019	0.045	0.000
K_2O	94.2	0.221	0.155	0.004	0.003
CaO	56.1	1.448	0.025	0.023	0.000
TiO_2	79.9	0.065	0.038	0.001	0.001
Fe_2O_3	160	2.861	0.956	0.046	0.015
	Total	18.761	8.688		

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว สุภาภรณ์ เศวตาภรณ์ เกิดเมื่อวันที่ 17 ตุลาคม พ.ศ. 2522 ที่จังหวัดฉะเชิงเทรา สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2544 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2545