

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์ถ่านหินและกำมะถันในถ่านหิน

การวิเคราะห์แบบประมาณ เป็นการวิเคราะห์เบื้องต้นเพื่อหาคุณสมบัติของถ่านหิน ตามมาตรฐาน ASTM D3173-3175 ได้แก่ การวิเคราะห์ความชื้น สารระเหย เถ้า และคาร์บอนคงตัว แสดงดังตารางที่ 4.1 นอกจากนี้ยังวิเคราะห์แบบแยกธาตุโดยเครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (C, H, N, S elemental analyser) แสดงดังตารางที่ 4.2 ส่วนการวิเคราะห์กำมะถันรวมตามมาตรฐาน ASTM D3177 และรูปแบบกำมะถันตามมาตรฐาน ASTM D2492 คือ กำมะถันอินทรีย์ กำมะถันไพไรต์ และกำมะถันซัลเฟต แสดงดังตารางที่ 4.3 จากผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวอย่างถ่านหินแม่เมาะพบว่ามีคุณภาพต่ำ มีปริมาณคาร์บอนคงตัวน้อยเพียงร้อยละ 20.3 และมีปริมาณสารระเหยและโดยเฉพาเถ้าสูงเนื่องจากตัวอย่างถ่านหินนำมาจากเหมืองแม่เมาะโดยไม่ผ่านขั้นตอนการทำความสะอาดใด ๆ นอกจากนี้ยังมีปริมาณกำมะถันโดยเฉพาะกำมะถันอินทรีย์สูง จึงเป็นตัวอย่างที่เหมาะสมในการนำมาวิจัยเพื่อเพิ่มคุณภาพถ่านหิน

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างถ่านหินแม่เมาะแบบประมาณ

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ร้อยละโดยน้ำหนัก (ไม่คิดความชื้น)
ความชื้น	11.97±0.05	-
เถ้า	35.54±0.17	40.37±0.17
สารระเหย	32.20±1.53	36.57±1.53
คาร์บอนคงตัว (ผลต่าง)	20.30	23.06
รวม	100.00	100.00

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างถ่านหินแม่เมาะแบบแยกธาตุ

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก (ไม่คิดความชื้น)
คาร์บอน	36.74
ไฮโดรเจน	6.16
ไนโตรเจน	1.68
กำมะถัน	3.77
ออกซิเจน	11.29
เถ้า	40.37
รวม	100.00

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์กำมะถันรวมและรูปแบบกำมะถันตัวอย่างถ่านหินแม่เมาะ

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก (ไม่คิดความชื้น)
กำมะถันรวม	3.770±0.050
กำมะถันไพไรต์	0.763±0.021
กำมะถันซัลเฟต	0.423±0.013
กำมะถันอินทรีย์ (ผลต่าง)	2.582

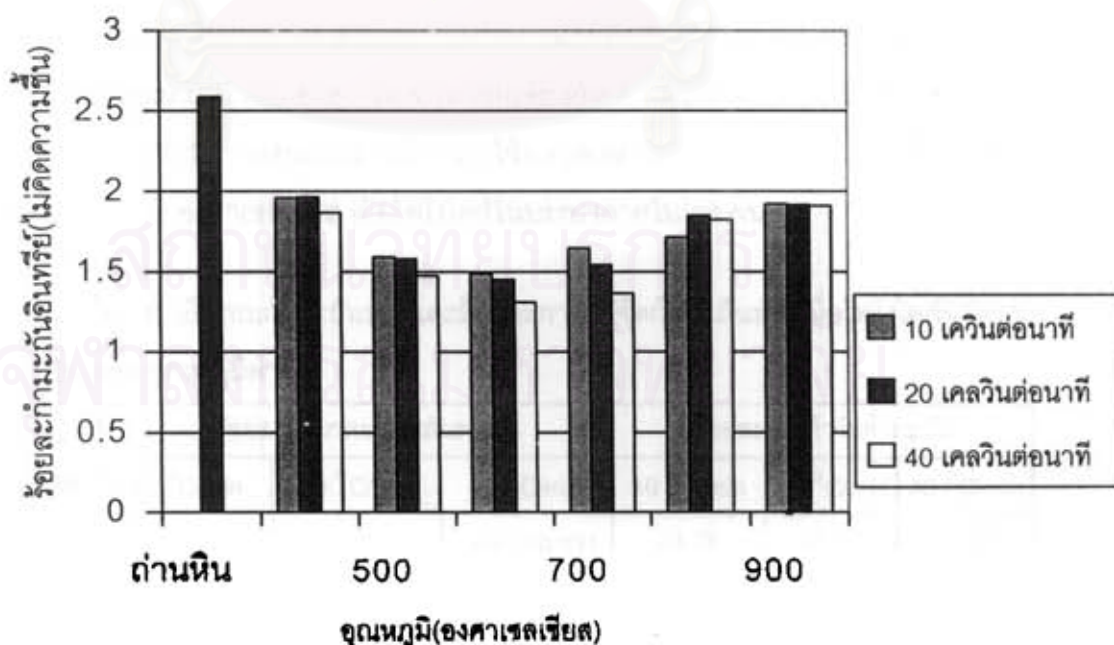
4.2 ผลการวิเคราะห์ถ่านชาร์เมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน

4.2.1 การเปลี่ยนแปลงปริมาณผลิตภัณฑ์ของแข็ง

ทดลองไพโรไลสถ่านหินขนาดเล็กกว่า 250 ไมโครเมตร ด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน (thermal analyser) ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10, 20 และ 40 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยคงที่ที่อุณหภูมิสุดท้ายเป็นเวลา 10 นาที โดยผ่านแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราเร็ว 100 มิลลิลิตรต่อนาที ระหว่างการทดลอง รูปที่ 4.1 แสดงน้ำหนักของถ่านชาร์ที่เหลือหลังจากไพโรไลซิส

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ถ่านหินเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากขึ้น ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่องค์ประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านกายภาพและเคมี การสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นเนื่องจากสารระเหยและความชื้นรวมทั้งคาร์บอน

คงตัวบางส่วนที่มีพันธะอ่อนแอเกิดการสลายตัวได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนจากอุณหภูมิที่สูงขึ้น จนกระทั่งองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ของแข็งเหลือเพียงคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ ที่อุณหภูมิสูง ๆ (มากกว่า 800 องศาเซลเซียส) มีแนวโน้มว่าเกิดการสูญเสียน้ำหนักเพียงเล็กน้อย เนื่องจากคาร์บอนใน coal matrix เกิดการเรียงตัวใหม่ (rearrangement) เป็นพันธะที่แข็งแรงกว่าเดิม การเพิ่มอุณหภูมิจึงมีผลเพียงเล็กน้อย จากตัวอย่างด้านหินเริ่มต้นประมาณ 1 กรัม เหลือปริมาณด้านซาร์ต่ำสุดที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ระหว่าง 0.58446 ถึง 0.59203 กรัม เมื่อพิจารณาผลของอัตราการให้ความร้อนต่อน้ำหนักของด้านซาร์พบว่า การเพิ่มอัตราการให้ความร้อนทำให้ด้านซาร์เกิดการสูญเสียน้ำหนักได้มากกว่า พฤติกรรมดังกล่าว Seebauer, et. al., 1997 ให้เหตุผลว่าเกิดจากการแข่งขันของ 2 ปฏิกิริยา ที่เกิดขึ้นพร้อม ๆ กันของโมเลกุล metaplast คือ ปฏิกิริยาการสลายตัวของด้านหินเป็นน้ำมันทาร์และปฏิกิริยาการกลับไปรวมตัวในด้านซาร์อีกครั้ง อัตราการให้ความร้อนที่สูงกว่าทำให้โอกาสที่น้ำมันทาร์ที่เกิดขึ้นกลับไปอยู่ในด้านซาร์อีกครั้งน้อยกว่าที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ ดังนั้นจึงได้ปริมาณสารระเหยมากกว่า ปริมาณด้านซาร์น้อยกว่า อย่างไรก็ตามเนื่องจากช่วงอัตราการให้ความร้อนมีความแตกต่างไม่มากนัก ผลการทดลองจึงไม่เห็นความแตกต่างชัดเจนนัก



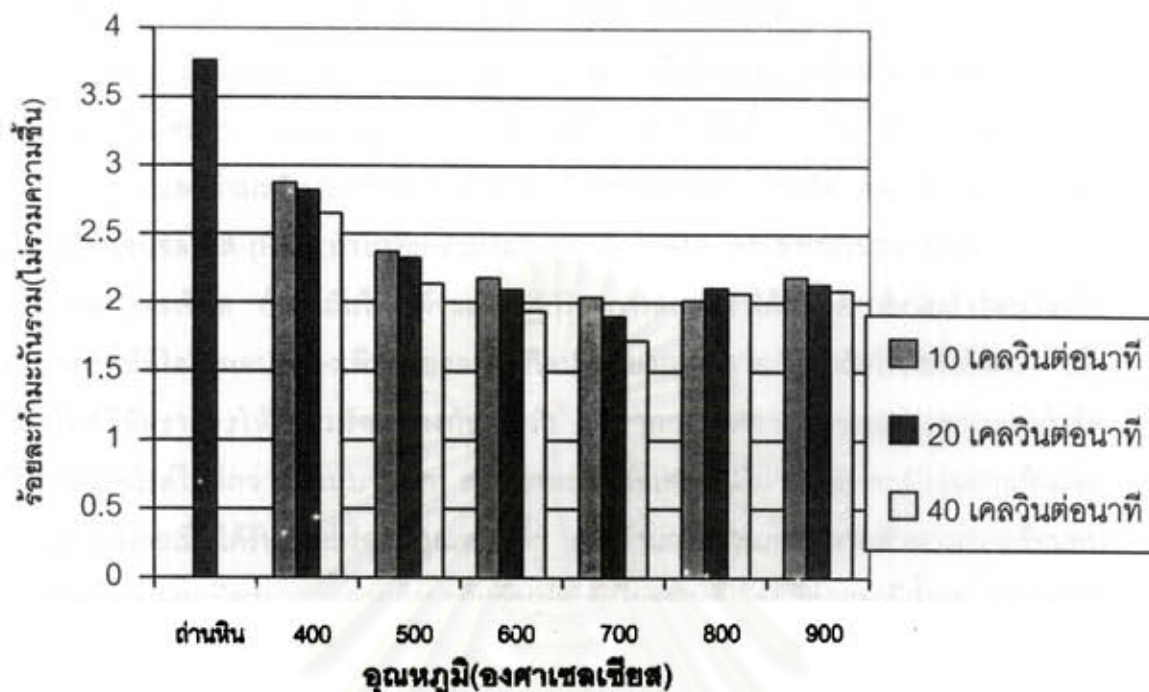
รูปที่ 4.4 ปริมาณกัมมะถันอินทรีย์ในด้านซาร์หลังจากไพโรไลสที่อุณหภูมิ และอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ

4.2.2 การเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถันรวม

ผลการทดลองดังรูปที่ 4.2 แสดงพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างไพโรไลซิสที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ ส่วนตารางที่ 4.4 แสดงร้อยละกำมะถันและร้อยละการกำจัดกำมะถัน (ภาคผนวก ก) จากผลการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ร้อยละกำมะถันรวมในด้านชาร์ลดลงจนต่ำสุด ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 600 ถึง 700 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่านี้ร้อยละกำมะถันรวมกลับเพิ่มขึ้น ให้ผลในทำนองเดียวกันทุกอัตราการให้ความร้อน Lin, Khang, และ Keener (1997) อธิบายว่าเมื่อไพโรไลสที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส โครงสร้างที่เป็นรูพรุนของถ่านหินจะถูกทำลาย โครงสร้างของ coal matrix ที่เปลี่ยนแปลงไปจะยับยั้งการปลดปล่อยสารประกอบกำมะถัน ดังนั้นร้อยละกำมะถันในด้านชาร์จึงเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ Gryglewicz (1995) เสนอผลการทดลองว่าในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 700 - 1000 องศาเซลเซียส แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นจะถูกจับโดย alkali carbonates ที่อยู่ใน mineral matter ในด้านหิน ทำให้ร้อยละกำมะถันเพิ่มขึ้น จากปริมาณกำมะถันรวมเริ่มต้นร้อยละ 3.77 (ไม่รวมความชื้น) พบว่า ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที จะให้ค่ากำมะถันต่ำสุดร้อยละ 2.015 (กำจัดได้ร้อยละ 46.56) และมีสัดส่วนน้ำหนักด้านชาร์ต่อถ่านหิน 1 กรัม เป็น 0.6433 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่ออนาที ให้ค่ากำมะถันต่ำสุดร้อยละ 1.898 (กำจัดได้ร้อยละ 49.67) และมีสัดส่วนน้ำหนักด้านชาร์ต่อถ่านหิน 1 กรัม เป็น 0.6256 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และที่อัตราการให้ความร้อน 40 องศาเซลเซียสต่ออนาที ให้ค่ากำมะถันต่ำสุดร้อยละ 1.721 (กำจัดได้ร้อยละ 54.35) และมีสัดส่วนน้ำหนักด้านชาร์ต่อถ่านหิน 1 กรัม เป็น 0.6238 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกัน ค่าร้อยละกำมะถันรวมต่ำสุดเหล่านี้แสดงให้เห็นว่า สำหรับถ่านหินแม่เมาะที่นำมาใช้ทดลองสามารถกำจัดกำมะถันได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิประมาณ 700 องศาเซลเซียส เมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน

ตารางที่ 4.4 ร้อยละปริมาณกำมะถันรวมและร้อยละการกำจัดกำมะถันรวมเมื่อไพโรไลสที่อัตราการให้ความร้อนและอุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละปริมาณกำมะถันรวม			ร้อยละการกำจัดกำมะถัน		
	10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min
400	2.874±0.031	2.822±0.064	2.651±0.031	23.78	25.15	29.68
500	2.370±0.014	2.324±0.033	2.136±0.052	37.13	38.35	43.34
600	2.181±0.069	2.095±0.034	1.934±0.087	42.14	44.44	48.72
700	2.040±0.035	1.898±0.046	1.721±0.028	45.88	49.67	54.35
800	2.015±0.047	2.106±0.061	2.068±0.039	46.56	44.15	45.15
900	2.185±0.037	2.133±0.097	2.089±0.059	42.05	43.41	44.60



รูปที่ 4.2 ปริมาณกำมะถันรวมในด้านชาร์หลังจากไพโรไลสที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ

เมื่อเปรียบเทียบร้อยละกำมะถันในด้านชาร์เมื่อไพโรไลสที่อัตราการให้ความร้อนต่างกัน พบว่าที่อัตราการให้ความร้อน 40 องศาเซลเซียสต่อนาทีสามารถกำจัดกำมะถันได้ดีที่สุด Garcia-Labiano, Hampartsoumian และ Williams (1995) ให้เหตุผลไว้ว่าเนื่องจากที่อัตราการให้ความร้อนสูง สารประกอบกำมะถันในสถานะแก๊สที่เกิดขึ้นและถูกปลดปล่อยออกมาจาก coal matrix มีเวลาน้อยที่จะทำปฏิกิริยากลับไปอยู่ในผลิตภัณฑ์ของแข็งอีกครั้ง นอกจากนี้เวลาที่น้อยกว่ายังช่วยลดความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบกำมะถันอินทรีย์ด้วยกันได้เป็นสารประกอบที่มีเสถียรภาพมากกว่าบนไปในด้านชาร์หรือเกิดปฏิกิริยากับกำมะถันไพไรต์ได้เป็นสารประกอบกำมะถันอินทรีย์

4.2.3 การเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถันรูปแบบต่าง ๆ

ผลการวิเคราะห์รูปแบบของกำมะถันในด้านชาร์เมื่อไพโรไลสที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ ตามมาตรฐาน ASTM D 2492 แสดงดังตารางที่ 4.5 ส่วนตารางที่ 4.6 แสดงร้อยละการกำจัดกำมะถันรูปแบบต่าง ๆ เมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน ผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละกำมะถันไพไรต์ในด้านชาร์เหลือน้อยลง โดยเฉพาะในช่วงอุณหภูมิ

ระหว่าง 600 ถึง 700 องศาเซลเซียส ในช่วงอุณหภูมิอื่นมีการเปลี่ยนแปลงร้อยละกำมะถันไพไรต์ไม่มากนัก ผลการทดลองเป็นไปในทำนองเดียวกันในทุกอัตราการให้ความร้อน Ibarra, Bonet และ Moliner (1994) และ Khan (1989) อธิบายผลที่เกิดขึ้นในทำนองเดียวกันว่าเมื่อไพไรต์ในบรรยากาศไนโตรเจน การเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้กำมะถันไพไรต์ (FeS_2) สลายตัวเป็นเฟอร์รัสซัลไฟด์ (FeS) และกำมะถัน (S) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนจากถ่านหิน (coal-H) ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ทำให้ร้อยละกำมะถันไพไรต์ลดลง โดยเฉพาะในช่วงระหว่าง 600 ถึง 700 องศาเซลเซียส กำมะถันไพไรต์จะเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวได้ดีที่สุด ดังนั้นถ้าไพไรต์ในบรรยากาศที่มีไฮโดรเจนอย่างเพียงพอควรที่จะเกิดปฏิกิริยาการสลายกำมะถันไพไรต์ได้ดีกว่า เมื่อไพไรต์ที่อัตราการให้ความร้อนต่างกันพบว่า อัตราการให้ความร้อนสูงกว่าสามารถกำจัดกำมะถันไพไรต์ได้ดีกว่าแต่ไม่มากนัก ส่วนกำมะถันซัลเฟตมีปริมาณไม่มากนักในถ่านหินและสลายตัวได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อผ่านกระบวนการสลายตัวทางความร้อนพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิสามารถสลายกำมะถันซัลเฟตได้เป็นอย่างดี โดยที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป พบกำมะถันซัลเฟตในถ่านชาร์ปริมาณน้อยมากหรือไม่พบ ผลการทดลองดังกล่าวแสดงว่าอุณหภูมิมิอิทธิพลต่อการกำจัดกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟตมากขณะที่อัตราการให้ความร้อนมีอิทธิพลไม่มากนัก

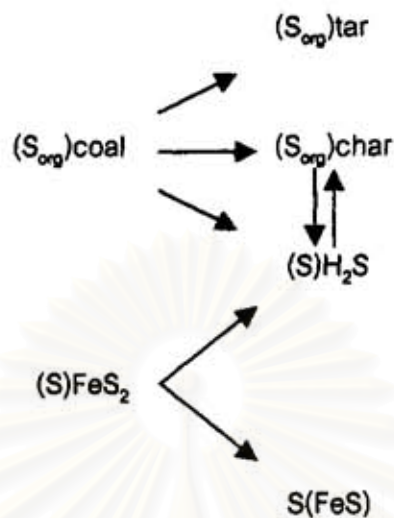
ตารางที่ 4.5 ร้อยละกำมะถันรูปแบบต่าง ๆ ในถ่านชาร์ที่ได้จากไพไรไลซิสที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ

อุณหภูมิ (°C)	อัตราการให้ความร้อน								
	10°C/min			20°C/min			40°C/min		
	ไพไรต์	ซัลเฟต	อินทรีย์	ไพไรต์	ซัลเฟต	อินทรีย์	ไพไรต์	ซัลเฟต	อินทรีย์
400	0.592	0.325	1.957	0.583	0.277	1.962	0.582	0.201	1.868
500	0.538	0.243	1.590	0.520	0.227	1.578	0.506	0.161	1.470
600	0.490	0.209	1.482	0.475	0.174	1.446	0.510	0.117	1.306
700	0.278	0.115	1.647	0.234	0.126	1.538	0.199	0.163	1.359
800	0.263	0.038	1.714	0.215	0.046	1.645	0.208	0.038	1.823
900	0.267	0.000	1.918	0.209	0.012	1.912	0.178	0.000	1.911

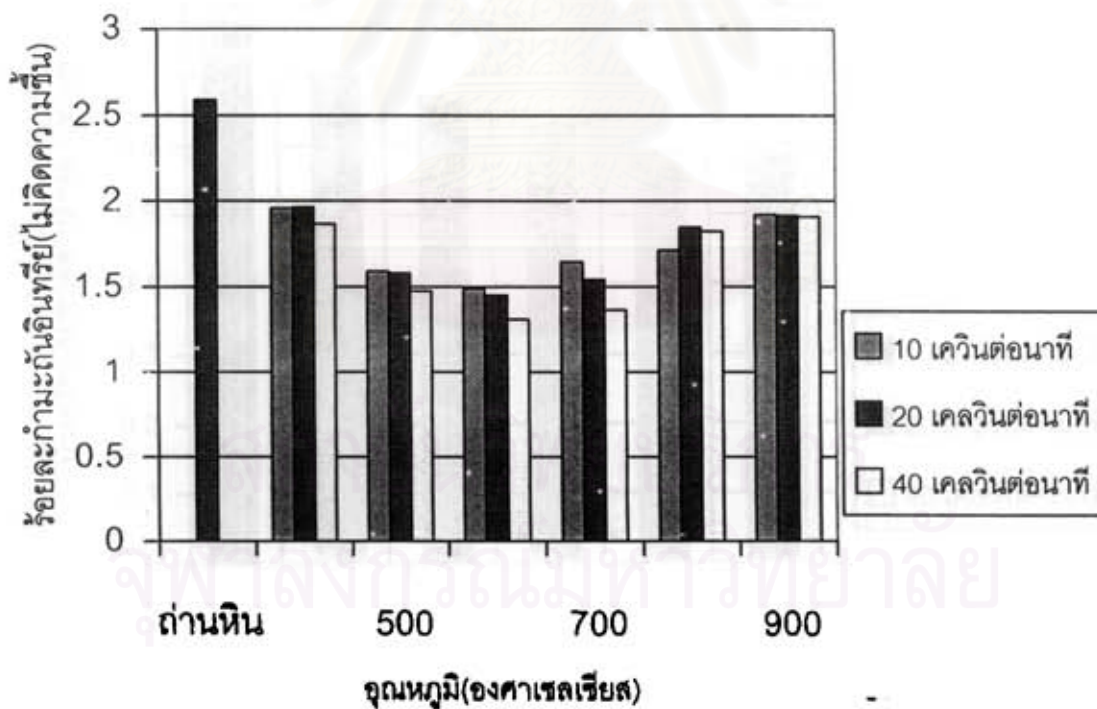
ตารางที่ 4.6 ร้อยละการกำจัดกำมะถันรูปแบบต่าง ๆ จากไพโรไลซิสที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ

อุณหภูมิ (°C)	อัตราการให้ความร้อน								
	10°C/min			20°C/min			40°C/min		
	ไพไรต์	ซัลเฟต	อินทรีย์	ไพไรต์	ซัลเฟต	อินทรีย์	ไพไรต์	ซัลเฟต	อินทรีย์
400	22.33	23.20	24.30	23.52	34.53	24.10	23.63	52.61	27.70
500	29.48	42.64	38.48	31.86	46.48	38.94	33.69	61.99	43.13
600	35.70	50.61	42.66	37.77	58.78	44.06	33.10	72.28	49.46
700	63.48	72.91	36.26	69.32	70.27	40.50	73.86	61.51	47.43
800	65.46	91.10	33.68	71.83	89.25	28.60	72.78	91.03	29.47
900	65.00	100.00	25.79	72.64	97.06	26.00	76.72	100.00	26.05

เมื่อเทียบกับกำมะถันอินทรีย์เริ่มต้น (ร้อยละ 2.584) ไพโรไลซิสในบรรยากาศไนโตรเจนสามารถกำจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไม่เกินประมาณ 700 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ร้อยละกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์กลับเพิ่มขึ้น Sugawara, T. *et al.* (1991) รายงานผลการทดลองไว้ว่า เมื่อผ่านกระบวนการสลายตัวทางความร้อน กำมะถันอินทรีย์ในถ่านหินกระจายอยู่ในผลิตภัณฑ์ทั้งสามคือ แก๊ส (ไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นส่วนใหญ่) ของเหลว (น้ำมันทาร์) และบางส่วนยังคงอยู่ในถ่านชาร์ โดยมีปฏิกิริยาผันกลับได้ระหว่างกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์และในแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 การสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์ไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์จึงน่าจะเกิดได้ดีในบรรยากาศที่มีไฮโดรเจน ซึ่งจะทำการกำจัดกำมะถันอินทรีย์ในถ่านหินเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าสลายตัวเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เมื่อไม่มีไฮโดรเจนหรือมีปริมาณน้อย ปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์ในถ่านหินไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ อาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับทำให้กำมะถันในผลิตภัณฑ์แก๊สกระจายตัวกลับไปอยู่ในผลิตภัณฑ์ของแข็งอีกครั้ง ทำให้ร้อยละกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ Ibarra, Palacios, *et al.* (1994) พบว่าร้อยละกำมะถันไพไรต์มีผลต่อการสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์ โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิกำมะถันอินทรีย์จะลดลงแต่เมื่อถึงช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์ (ประมาณ 600 องศาเซลเซียส) ร้อยละกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์กลับเพิ่มขึ้น ดังนั้นในถ่านหินที่มีร้อยละกำมะถันไพไรต์ต่ำหรือไม่มีกำมะถันอินทรีย์น่าจะลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการกระจายตัวของกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์แสดงดังรูป 4.4



รูปที่ 4.3 การสลายตัวของกำมะถันในถ่านหิน



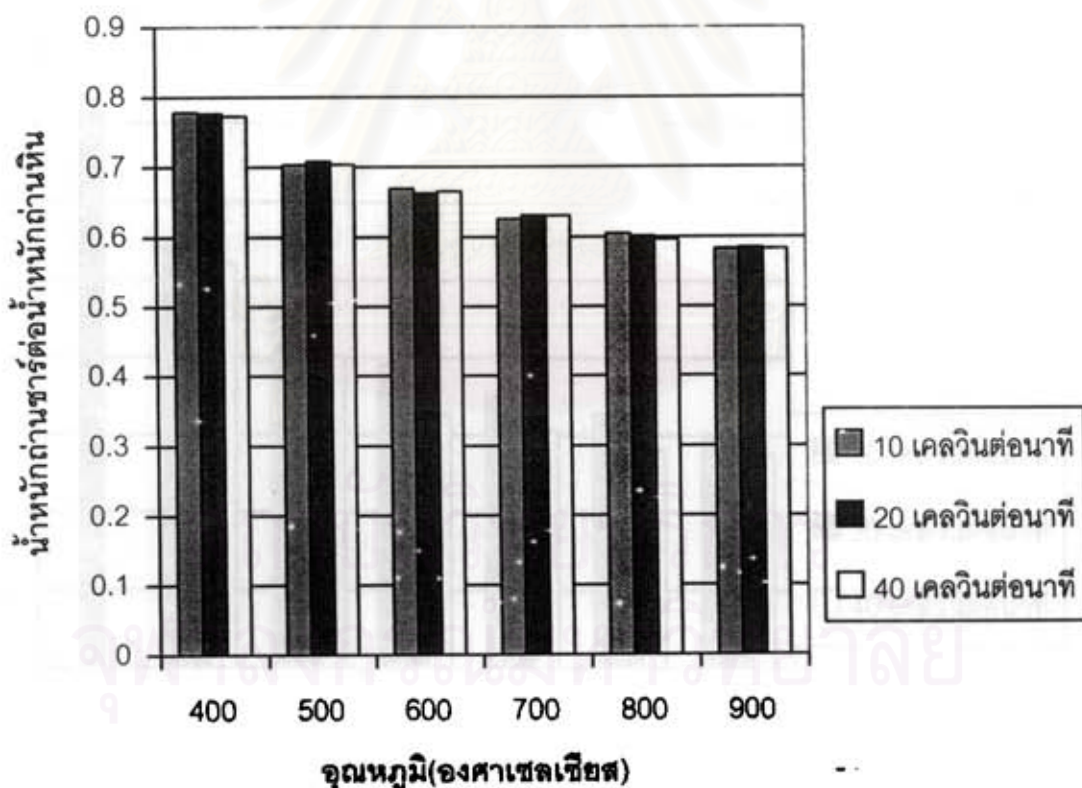
รูปที่ 4.4 ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์หลังจากไพโรไลสที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ

4.3 ผลการวิเคราะห์ทางด้านซาร์เมื่อโฟโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจน

4.3.1 การเปลี่ยนแปลงปริมาณผลิตภัณฑ์ของแข็ง

ทดลองไฮโดรโฟโรไลสด้านหินขนาดเล็กกว่า 250 ไมโครเมตร ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10, 20 และ 40 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยคงที่ที่อุณหภูมิสุดท้ายเป็นเวลา 10 นาที ตลอดการทดลองผ่านแก๊สไฮโดรเจนด้วยอัตราเร็ว 50 มิลลิลิตรต่อนาที ระหว่างการทดลอง รูปที่ 4.5 แสดงน้ำหนักของด้านซาร์ที่เหลือหลังจากไฮโดรโฟโรไลส

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การเพิ่มอุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนเมื่อโฟโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจนทำให้อด้านหินเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากขึ้น ได้ผลิตภัณฑ์ด้านซาร์น้อยลง เช่นเดียวกับเมื่อโฟโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน แต่มีแนวโน้มว่าที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนเดียวกันด้านหินเกิดการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นมากกว่า เนื่องจากองค์ประกอบ

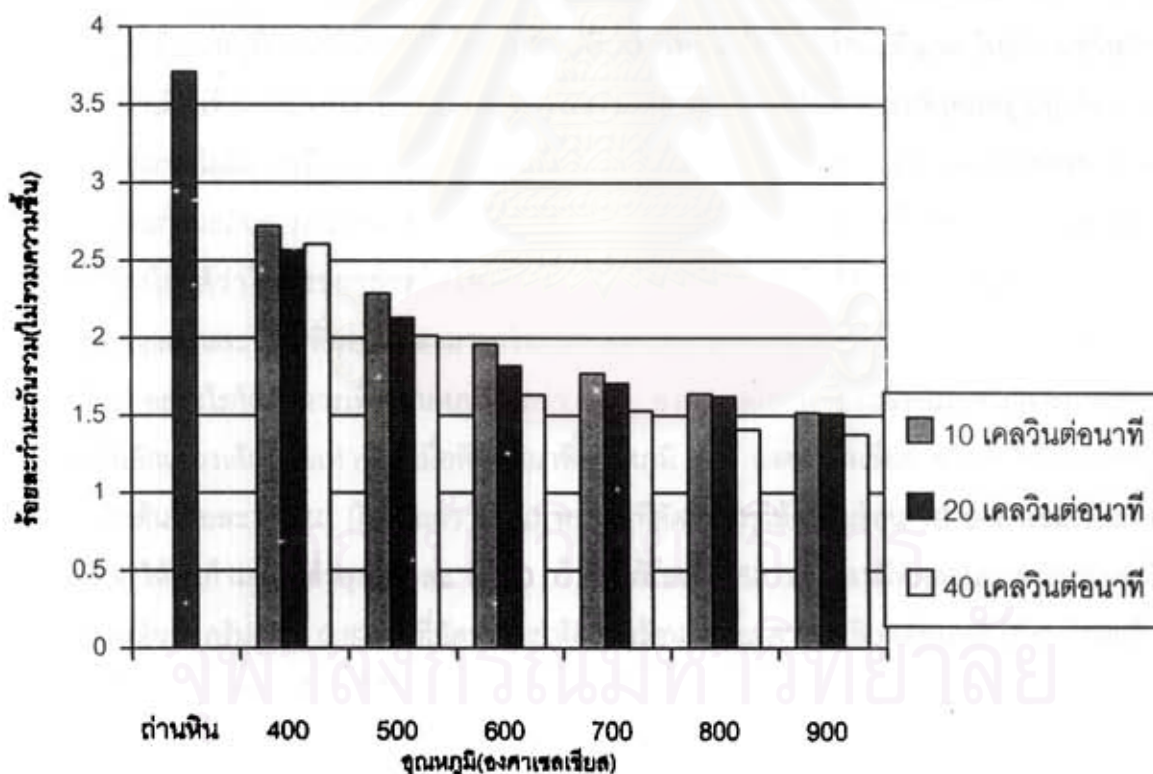


รูปที่ 4.5 น้ำหนักของด้านซาร์หลังจากไฮโดรโฟโรไลสที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ

คาร์บอนในถ่านหินสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้มากกว่าในบรรยากาศเฉื่อย อย่างไรก็ตามไม่เห็นความแตกต่างของการสูญเสียน้ำหนักมากนัก จากตัวอย่างถ่านหินเริ่มต้นประมาณ 1 กรัม ปริมาณถ่านซาร์ที่เหลือต่ำสุดเกิดจากการทดลองที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยมีค่าระหว่าง 0.58339 ถึง 0.58489 กรัม Sugawara, T. *et al.*, 1990 รายงานการวิจัยไว้ว่า ไพโรไลซิสในบรรยากาศไฮโดรเจนที่ความดันต่ำมีประสิทธิภาพไม่สูงนักในปฏิกิริยาการสลายตัวของถ่านหินเช่นเดียวกับในบรรยากาศไนโตรเจน

4.3.2 การเปลี่ยนแปลงปริมาณกำมะถันรวม

เมื่อนำถ่านซาร์ที่ได้มาวิเคราะห์หาปริมาณร้อยละกำมะถันรวมตามมาตรฐาน ASTM D3177 ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.6 ส่วน ตารางที่ 4.7 แสดงร้อยละปริมาณกำมะถันรวมและร้อยละของการกำจัดกำมะถันรวมที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ



รูปที่ 4.6 ปริมาณกำมะถันรวมในถ่านซาร์หลังจากไฮโดรไพโรไลซิสที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ

ตารางที่ 4.7 ร้อยละปริมาณกำมะถันรวมและร้อยละการกำจัดกำมะถันรวมเมื่อไฮโดรโฟโรไลสที่ อัตราการให้ความร้อนและอุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละปริมาณกำมะถันรวม			ร้อยละการกำจัดกำมะถัน		
	10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min
400	2.722±0.031	2.569±0.064	2.607±0.031	26.63	30.75	29.75
500	2.289±0.014	2.130±0.033	2.014±0.052	38.30	42.58	45.71
600	1.958±0.069	1.819±0.034	1.632±0.087	47.22	50.98	56.02
700	1.770±0.035	1.707±0.046	1.531±0.028	52.30	53.99	58.74
800	1.640±0.047	1.622±0.061	1.411±0.039	55.81	56.29	61.96
900	1.517±0.037	1.511±0.097	1.379±0.059	59.10	59.28	62.83

จากผลการทดลองมีแนวโน้มว่าเมื่อโฟโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจน การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ร้อยละกำมะถันรวมในถ่านชาร์ลดลงอย่างต่อเนื่องโดยไม่มีการเพิ่มขึ้นมาอีก เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนเดียวกันพบว่าร้อยละกำมะถันรวมในถ่านชาร์เหลือน้อยกว่าเมื่อเทียบกับโฟโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน ยิ่งไปกว่านั้นที่อุณหภูมิสูงร้อยละกำมะถันรวมไม่มีการเพิ่มขึ้นมาอีกเหมือนโฟโรไลสในบรรยากาศเฉื่อย เนื่องจากในบรรยากาศไฮโดรเจนกำมะถันสามารถสลายตัวเมื่อทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่มีอย่างเพียงพอได้อย่างต่อเนื่อง และเป็นไปได้ว่าในบรรยากาศไฮโดรเจนจะไม่เกิดการจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ของ alkali carbonates และช่วยเพิ่มความสามารถในการปลดปล่อยสารประกอบกำมะถันจาก coal matrix ได้ด้วย อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพในการกำจัดจะเพิ่มขึ้นอีกเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จากร้อยละกำมะถันรวมเริ่มต้นร้อยละ 3.710 (ไม่รวมความชื้น) พบว่า ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที จะให้ค่ากำมะถันต่ำสุดร้อยละ 1.770 (กำจัดได้ร้อยละ 52.30) และมีสัดส่วนน้ำหนักถ่านชาร์ต่อถ่านหิน 1 กรัม เป็น 0.6263 ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่ออนาที ให้ค่ากำมะถันต่ำสุดร้อยละ 1.707 (กำจัดได้ร้อยละ 53.99) และมีสัดส่วนน้ำหนักถ่านชาร์ต่อถ่านหิน 1 กรัม เป็น 0.6313 และที่อัตราการให้ความร้อน 40 องศาเซลเซียสต่ออนาที ให้ค่ากำมะถันต่ำสุดร้อยละ 1.531 (กำจัดได้ร้อยละ 58.74) และมีสัดส่วนน้ำหนักถ่านชาร์ต่อถ่านหิน 1 กรัม เป็น 0.6308 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับโฟโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนเท่ากันปริมาณถ่านชาร์ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันแต่โฟโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจนมีร้อยละ

ละกัมะดันต่ำกว่า เมื่อพิจารณาผลของอัตราการใช้ความร้อนพบว่า ที่อัตราการใช้ความร้อนสูงกว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดกัมะดันได้ดีกว่า

4.3.3 การเปลี่ยนแปลงปริมาณกัมะดันรูปแบบต่าง ๆ

ผลการวิเคราะห์รูปแบบกัมะดันแสดงดังตารางที่ 4.8 และ ตารางที่ 4.9 แสดงร้อยละการกำจัดกัมะดันรูปแบบต่าง ๆ พบว่าเมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจนสามารถกำจัดกัมะดันไพโรไลสได้ดีกว่าในบรรยากาศเฉื่อย โดยมีแนวโน้มว่าร้อยละกัมะดันไพโรไลสลดลงมากที่สุดในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 500 ถึง 600 องศาเซลเซียส ต่ำกว่าในบรรยากาศไนโตรเจน (600 ถึง 700 องศาเซลเซียส) ทำนองเดียวกันในทุกอัตราการใช้ความร้อน ผลการทดลองดังกล่าว Ibarra, Bonet, et al. (1994) เสนองานวิจัยไว้ว่า ไพโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจนทำให้กัมะดันที่เกิดจากการสลายตัวของกัมะดันไพโรไลสสามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีกว่า

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงร้อยละกัมะดันอินทรีย์ พบว่าไพโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจนสามารถกำจัดกัมะดันอินทรีย์ได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับไพโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน ไฮโดรเจนมีส่วนสำคัญในการทำให้กัมะดันอินทรีย์สลายตัวเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และอื่น ๆ และปริมาณไฮโดรเจนสามารถยับยั้งไม่ให้องค์ประกอบกัมะดันในแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดปฏิกิริยากลายเป็นกัมะดันอินทรีย์กลับเข้าไปอยู่ในถ่านชาร์อีกครั้ง (รูปที่ 4.3) การเพิ่มอุณหภูมิทำให้พันธะระหว่างคาร์บอนและกัมะดันอินทรีย์อ่อนแอลงและแตกตัวออกทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดดีขึ้น อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพในการกำจัดกัมะดันอินทรีย์มีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากกัมะดันอินทรีย์ที่เหลืออยู่ส่วนใหญ่อยู่ในรูปสารประกอบ thiophenics ซึ่งมีเสถียรภาพสูงจึงไม่สามารถกำจัดได้ในภาวะที่ใช้ทดลอง และเช่นเดียวกันกับเมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน อัตราการใช้ความร้อนสูงกว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดกัมะดันอินทรีย์ได้ดีกว่า รูปที่ 4.7 แสดงการกระจายตัวของกัมะดันอินทรีย์ในถ่านชาร์ที่อุณหภูมิต่างและอัตราการใช้ความร้อน

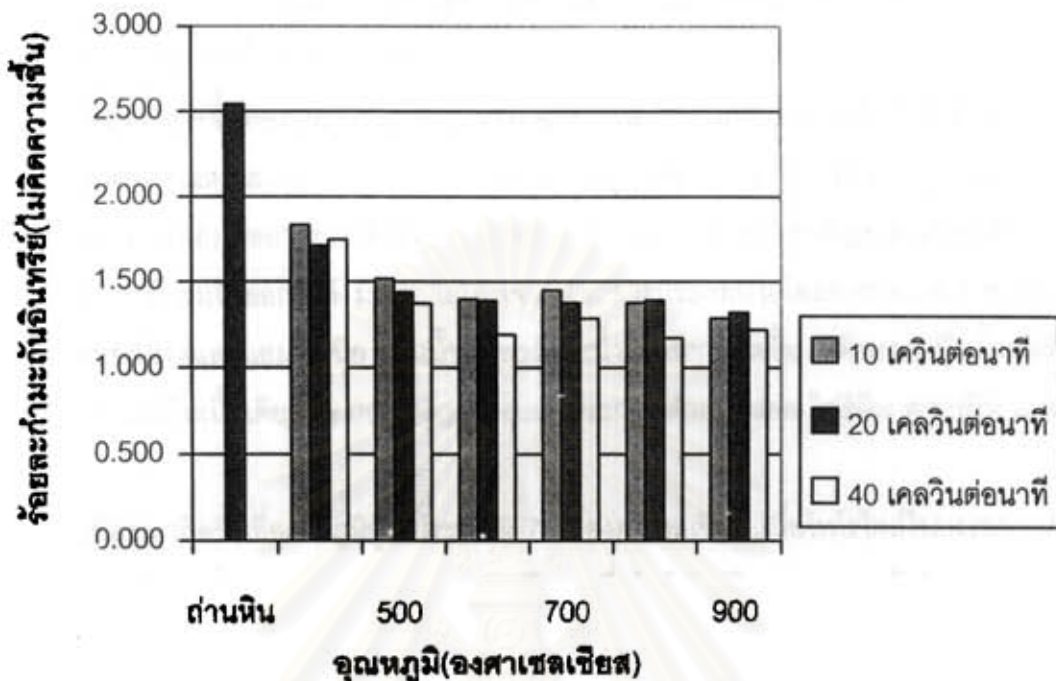
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.8 ร้อยละกัมมะถันรูปแบบต่าง ๆ ในถ่านซารทีได้จากไฮโดรไพโรไลซิสที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ

อุณหภูมิ (°C)	อัตราการให้ความร้อน								
	10°C/min			20°C/min			40°C/min		
	ไพโรล	ซัลเฟต	อินทรีย์	ไพโรล	ซัลเฟต	อินทรีย์	ไพโรล	ซัลเฟต	อินทรีย์
400	0.581	0.307	1.834	0.562	0.295	1.713	0.571	0.287	1.749
500	0.515	0.258	1.516	0.478	0.214	1.438	0.448	0.192	1.374
600	0.341	0.219	1.398	0.336	0.092	1.391	0.392	0.047	1.193
700	0.242	0.079	1.449	0.295	0.034	1.378	0.243	0.000	1.287
800	0.229	0.033	1.378	0.230	0.000	1.392	0.193	0.044	1.174
900	0.209	0.020	1.288	0.190	0.000	1.321	0.157	0.000	1.222

ตารางที่ 4.9 ร้อยละการกำจัดกัมมะถันรูปแบบต่าง ๆ จากไฮโดรไพโรไลซิสที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ

อุณหภูมิ (°C)	อัตราการให้ความร้อน								
	10°C/min			20°C/min			40°C/min		
	ไพโรล	ซัลเฟต	อินทรีย์	ไพโรล	ซัลเฟต	อินทรีย์	ไพโรล	ซัลเฟต	อินทรีย์
400	22.65	26.29	27.86	25.18	29.31	32.63	23.91	31.24	31.23
500	31.43	38.07	40.37	36.39	48.53	43.43	40.37	53.93	45.94
600	54.54	47.54	45.01	55.29	77.95	45.28	47.83	88.79	53.07
700	67.73	81.08	43.03	60.68	91.89	45.80	67.58	100.00	49.36
800	69.54	92.03	45.82	69.35	100.00	45.26	74.30	89.32	53.83
900	72.12	95.25	49.33	74.76	100.00	48.03	79.04	100.00	51.95



รูปที่ 4.7 ปริมาณกัมมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์หลังจากไฮโดรไพโรไลสที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ

4.4 การศึกษาและวิเคราะห์เทอร์โมแกรม

เมื่อนำเส้นกราฟ TG curve ของเทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดลองไพโรไลสตัวอย่าง ถ่านหินไปคำนวณหาอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) เริ่มต้นการทดลองจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิสุดท้าย 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10, 20 และ 40 องศาเซลเซียสต่อนาที (วิธีทำแสดงในภาคผนวก ค) ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.8 ถึง 4.13 สำหรับเมื่อทดลองไพโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน ส่วนรูปที่ 4.14 ถึง 4.19 แสดงผลการทดลองเมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจน

ผลวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าการสูญเสียน้ำหนักของถ่านหินโดยรวมเมื่อสิ้นสุดการทดลอง เกิดจากการสูญเสียน้ำหนักสะสมเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อเวลา (หรืออุณหภูมิ) ระหว่างไพโรไลสเพิ่มขึ้นนั่นเอง โดยมีช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโดยสำคัญแบ่งได้เป็น 3 ช่วง ตามลักษณะของกราฟที่ได้ Probststein และ Hicks (1982) รายงานองค์ประกอบสำคัญที่เกิดขึ้นเมื่อถึงช่วงอุณหภูมิดังกล่าวดังต่อไปนี้

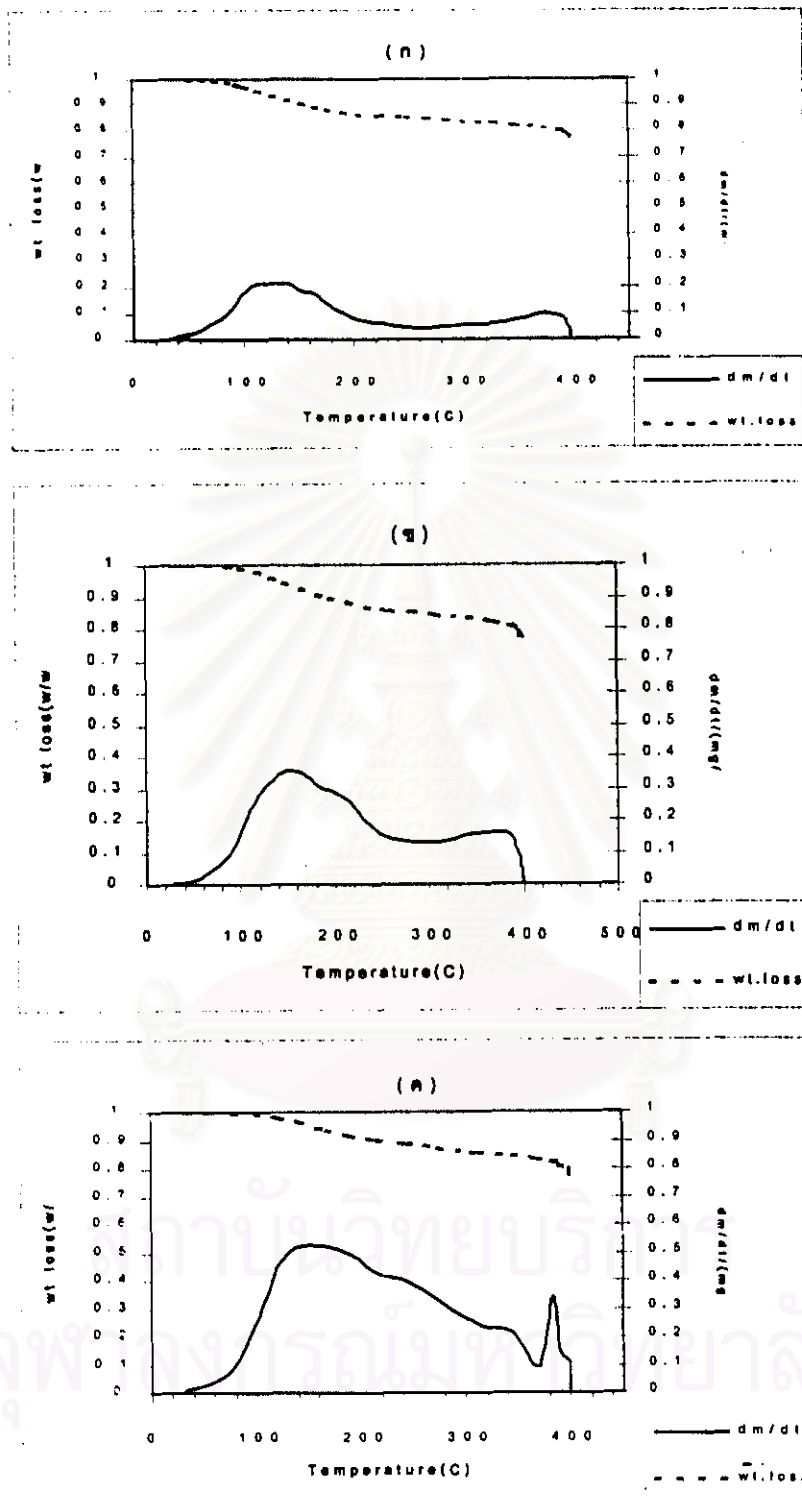
ช่วงที่หนึ่ง เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 180 องศาเซลเซียส เมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน และต่ำกว่านั้นเล็กน้อยเมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจน ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว องค์ประกอบหลักของด้านหินที่เกิดการระเหยคือ ความชื้น และออกไซด์ของคาร์บอน ส่วนสารระเหยเกิดการสูญเสียน้ำหนักเพียงเล็กน้อย

ช่วงที่สอง เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 470 องศาเซลเซียส ใกล้เคียงกันทั้งเมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจนและไฮโดรเจน สารระเหยจะเกิดการสูญเสียน้ำหนักส่วนใหญ่ (ประมาณ 3 ใน 4 ของสารระเหย) อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิดังกล่าว องค์ประกอบสำคัญของแก๊สที่เกิดขึ้นประกอบด้วย คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน ไฮโดรเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา รวมทั้งแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และแอมโมเนีย ส่วนน้ำมันหยาบและน้ำมันเบาที่เกิดขึ้น มีลักษณะเป็นน้ำมันสีน้ำตาลเข้มและไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous) ประกอบด้วย ฟีนอล ไพรีดีน พาราฟิน และโอเลฟิน

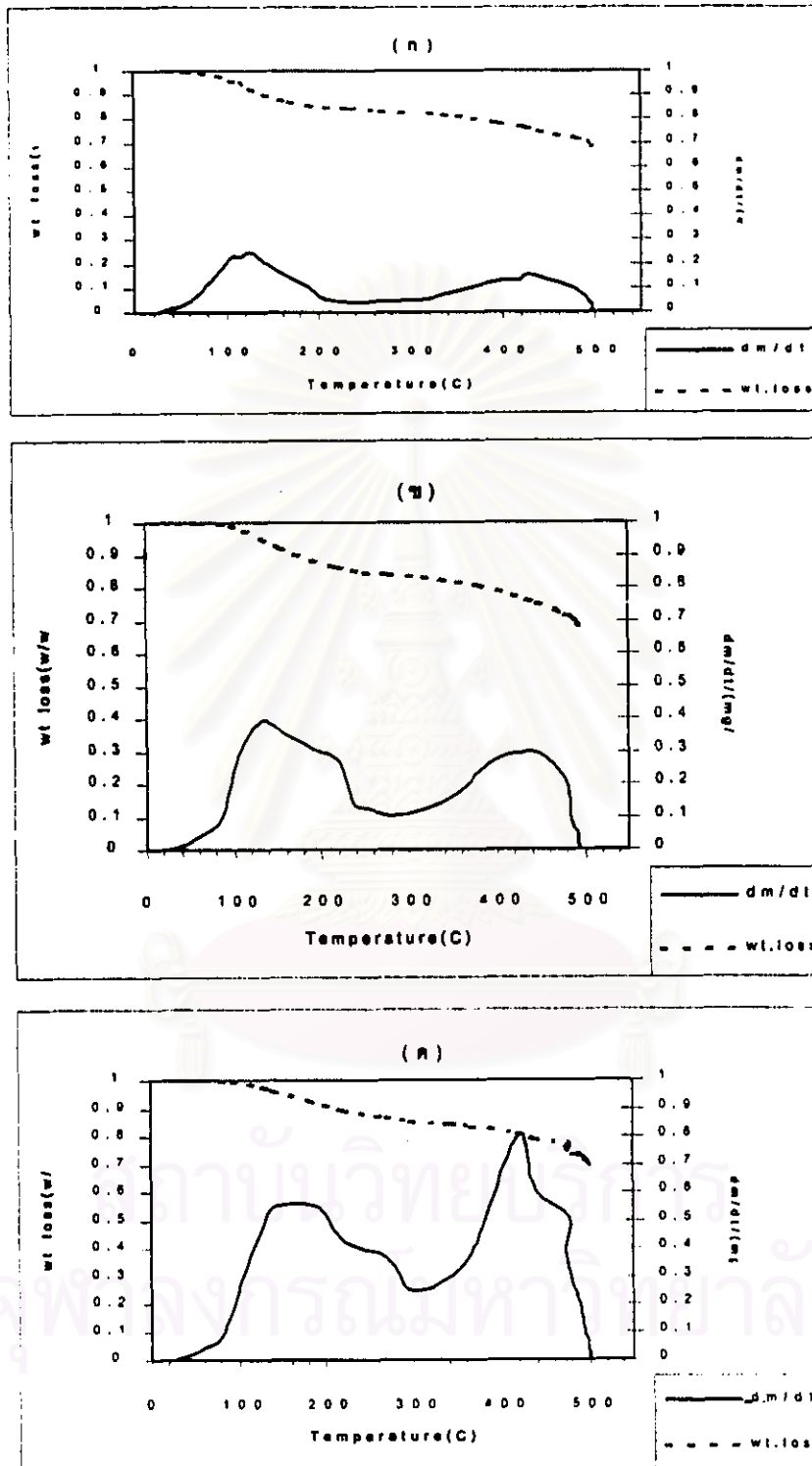
ช่วงที่สาม เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 780 องศาเซลเซียส เมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน และต่ำกว่านั้นประมาณ 10 องศาเซลเซียส เมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจน ช่วงอุณหภูมินี้เกิดการปลดปล่อยของแก๊สที่ไม่ควบแน่น (noncondensable gases) โดยเฉพาะแก๊สไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังเกิดการระเหยออกมาของน้ำมันหยาบที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น และได้ น้ำมันเบาในรูปของสารประกอบ aromatic เป็นส่วนใหญ่โดยเฉพาะ เบนซีน โทลูอีน และไซลีน

การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ แสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิที่ใช้ระหว่างไพโรไลสด้านหินมีผลอย่างยิ่งต่อทั้งจำนวนและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ขณะที่เมื่อพิจารณาอิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนพบว่า อัตราการให้ความร้อนสูงกว่าทำให้อุณหภูมิที่เกิดการสูญเสียน้ำหนักที่สำคัญสูงกว่าและเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากกว่า ทั้งนี้เนื่องจากที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ เวลาที่ใช้ในการเพิ่มความร้อนให้ระบบช้าเพียงพอที่ทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวของด้านหินบางส่วนเกิดสมดุลระหว่างช่วงอุณหภูมิทำให้อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของด้านหินต่ำกว่าและเกิดการสูญเสียน้ำหนักน้อยกว่า (Probstein และ Hicks, 1982)

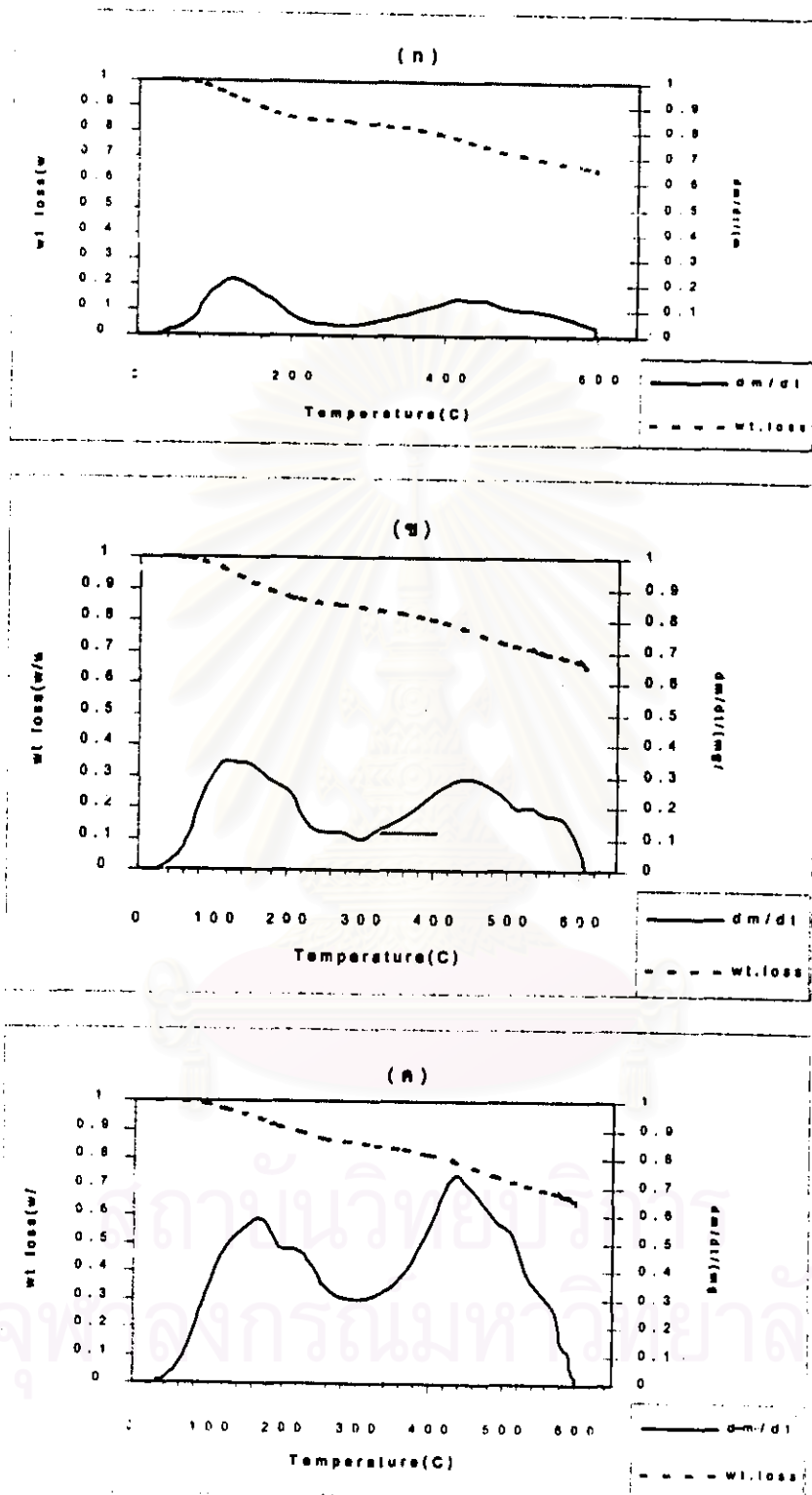
เมื่อพิจารณาถึงอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการทดลองพบว่า มีผลต่ออัตราการสูญเสียน้ำหนักและอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสำคัญไม่มากนัก ทั้งนี้ Sugawara, T. *et al.*, 1990 รายงานไว้ว่าไพโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจนที่ความดันต่ำมีประสิทธิภาพไม่สูงนักในปฏิกิริยาการสลายตัวของด้านหินเช่นเดียวกับในบรรยากาศไนโตรเจน



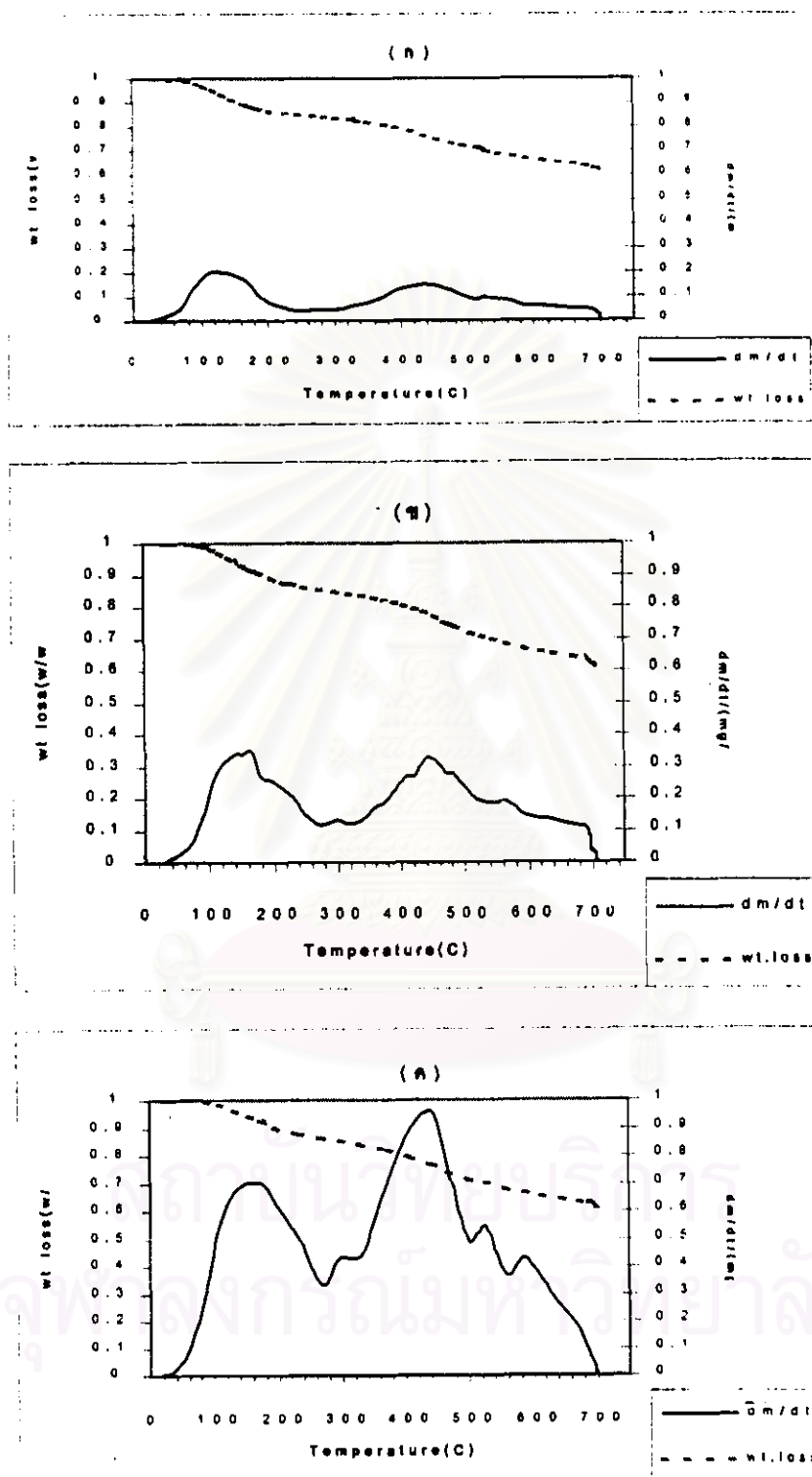
รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อโพลีเอทิลีนในบรรยากาศไนโตรเจน อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที



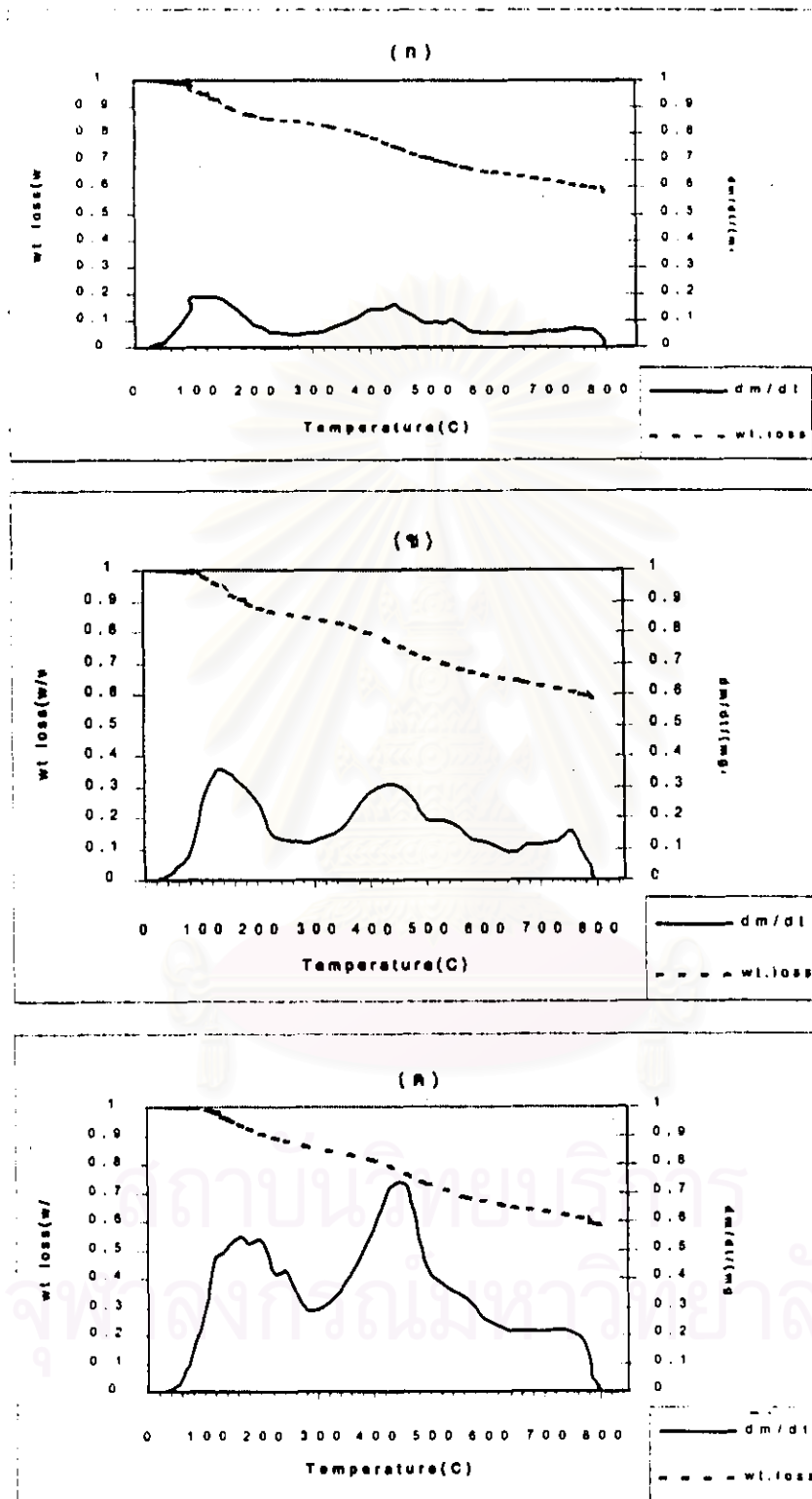
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อโพรไลดีนในบรรยากาศไนโตรเจน อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที



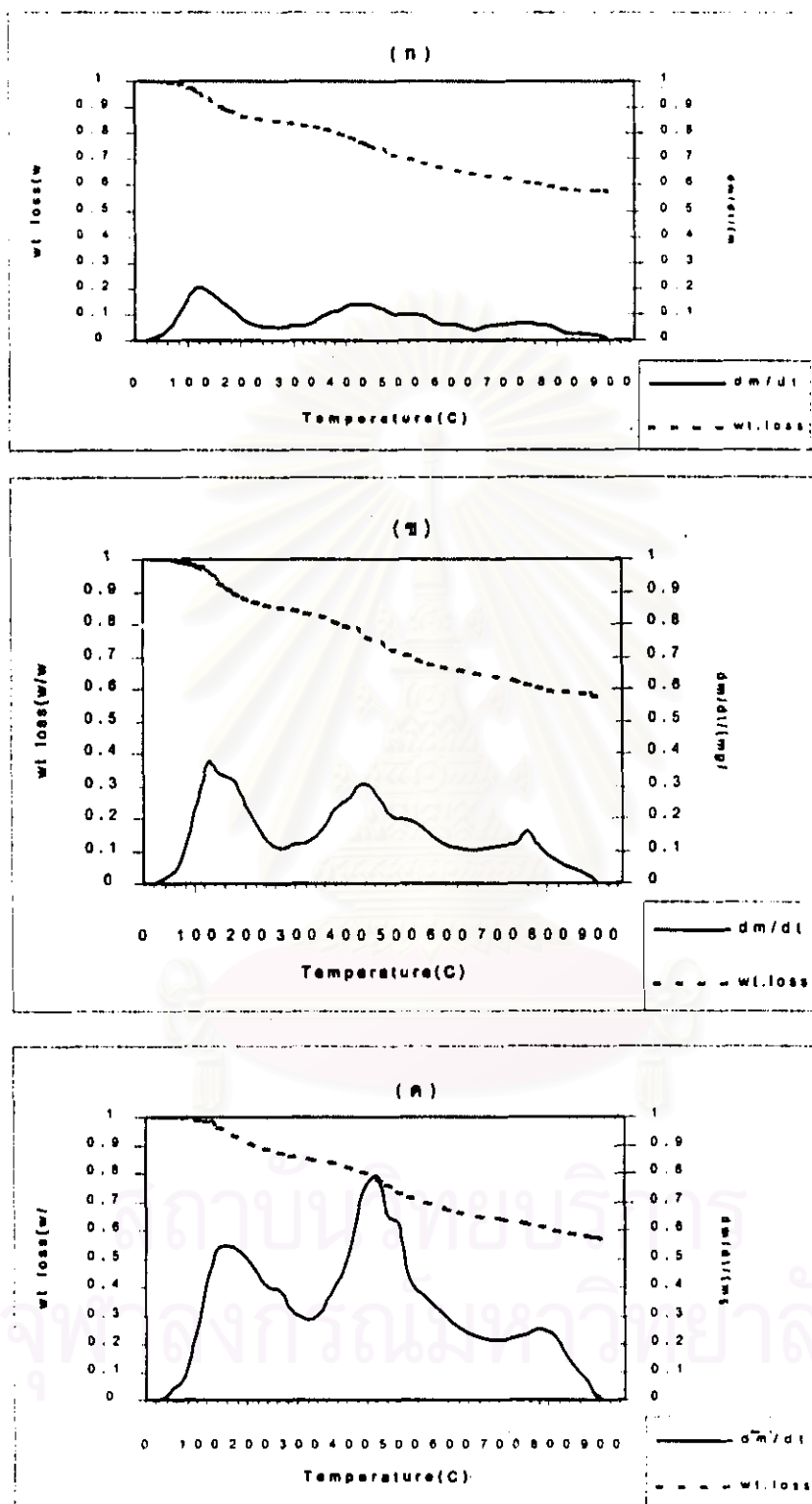
รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที



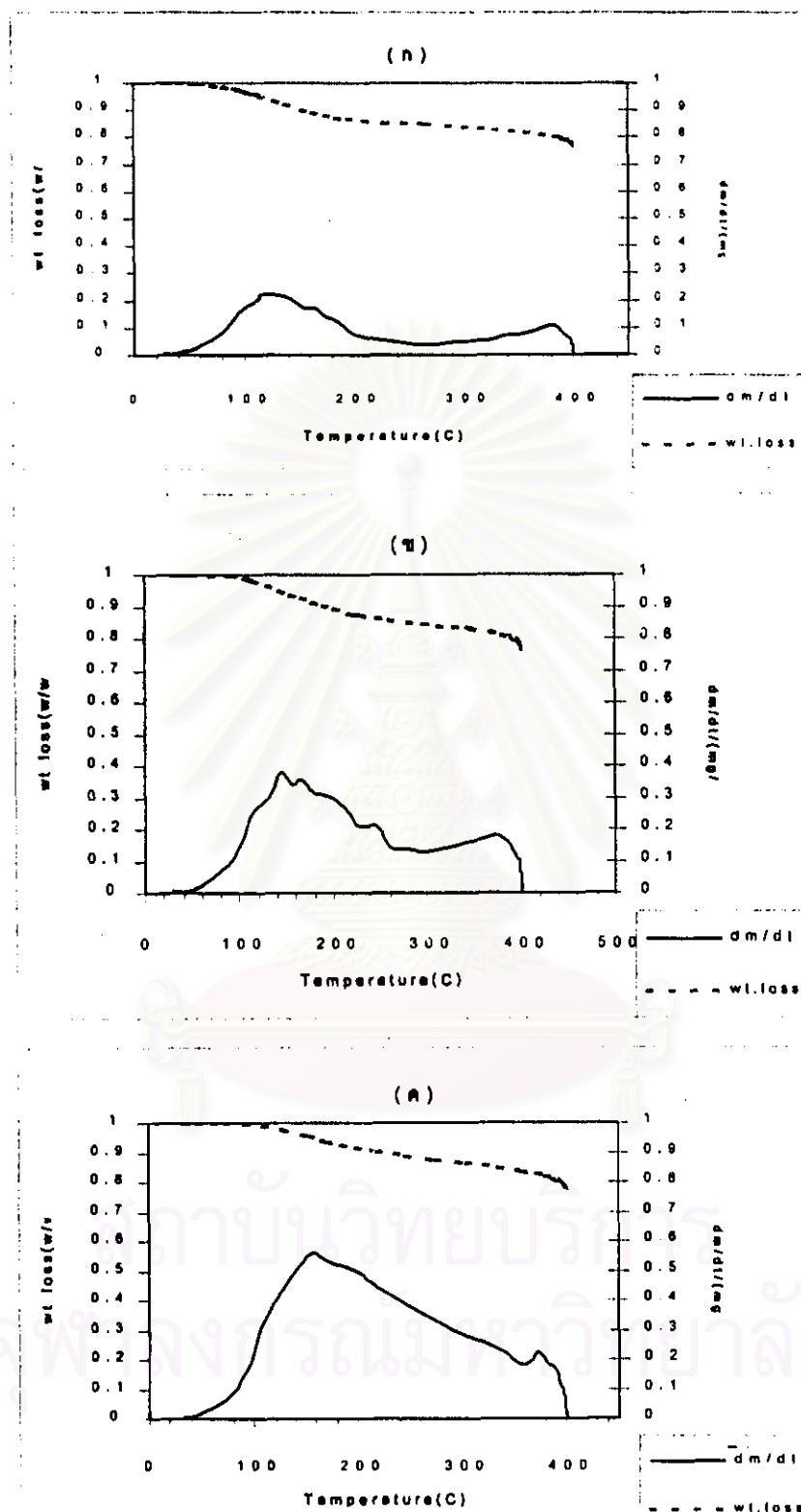
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง การสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที



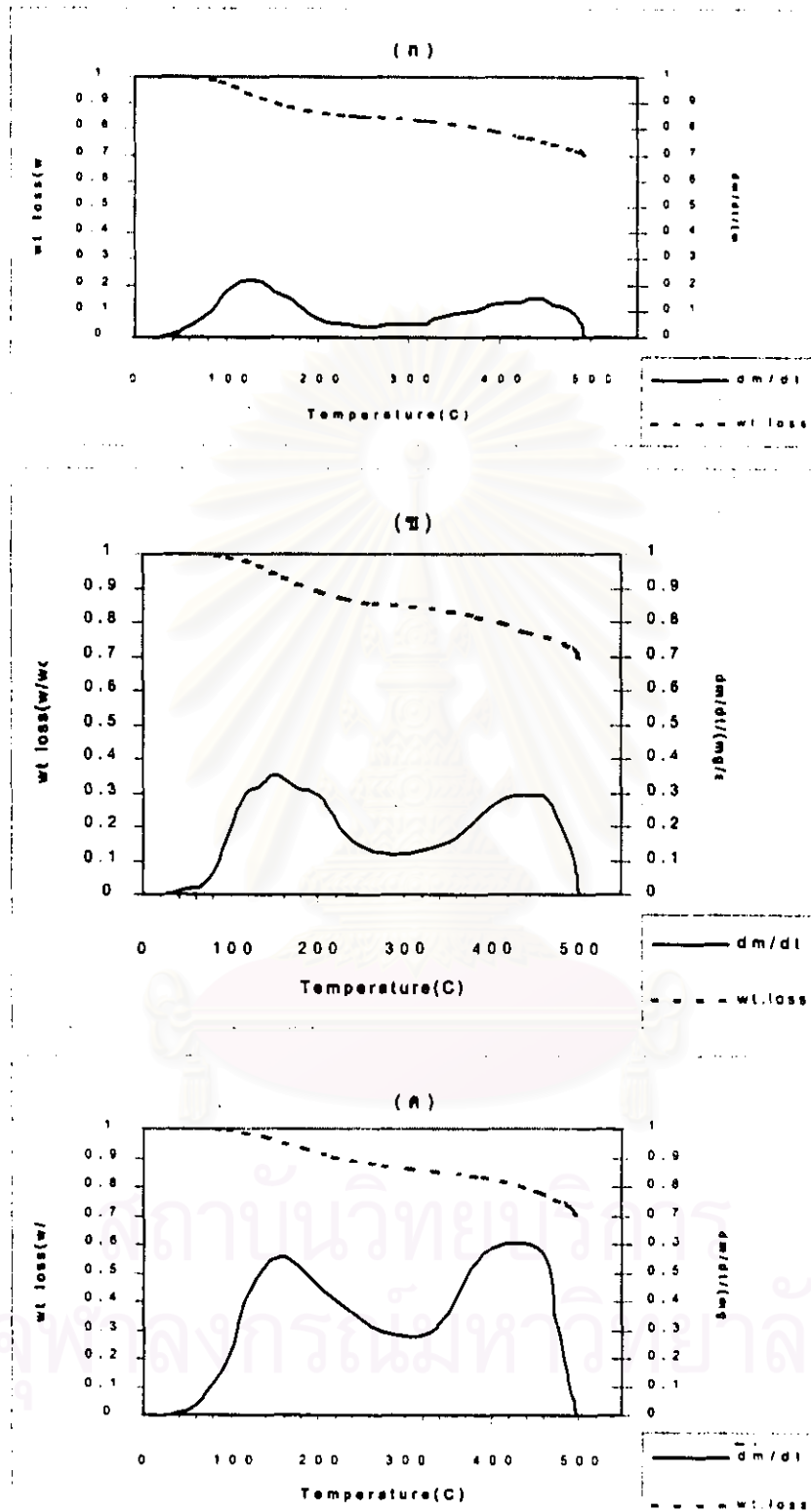
รูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง การสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อโพรไลดีนในบรรยากาศไนโตรเจน อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที



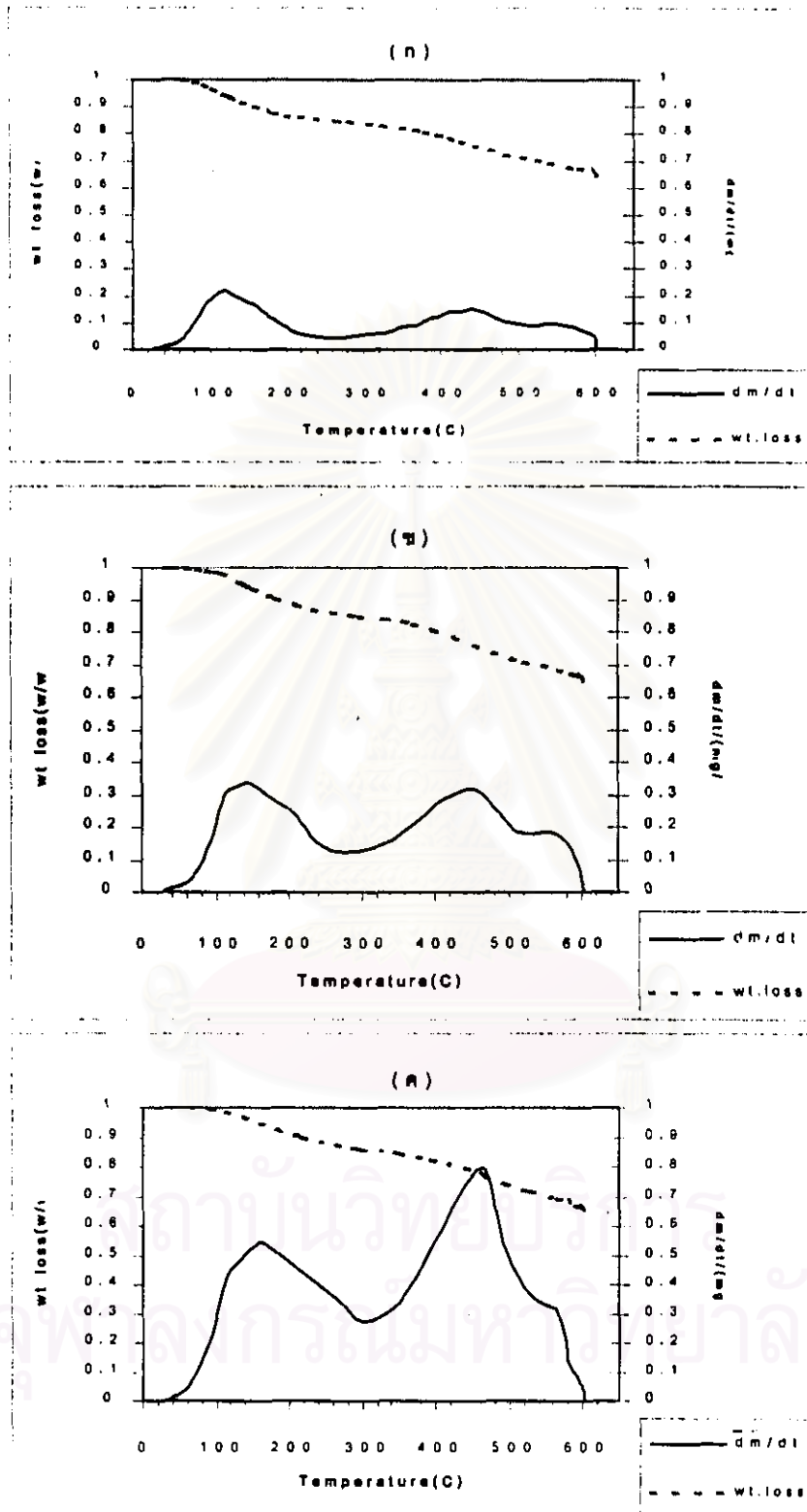
รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อโพลีโอสโตรในบรรยากาศไนโตรเจน อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่ออนาที



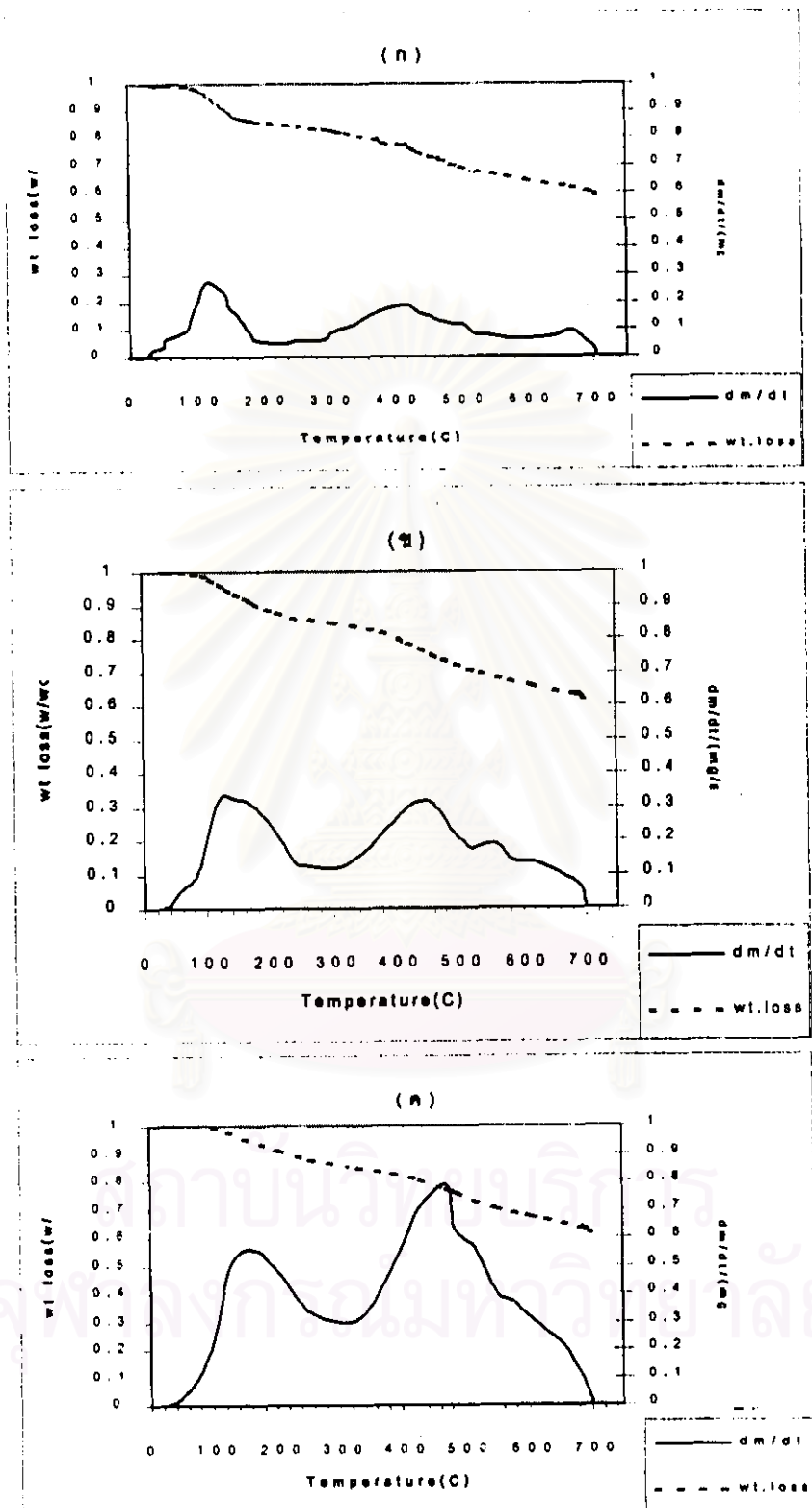
รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง การสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อโพรโพลีนในบรรยากาศไฮโดรเจน อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที



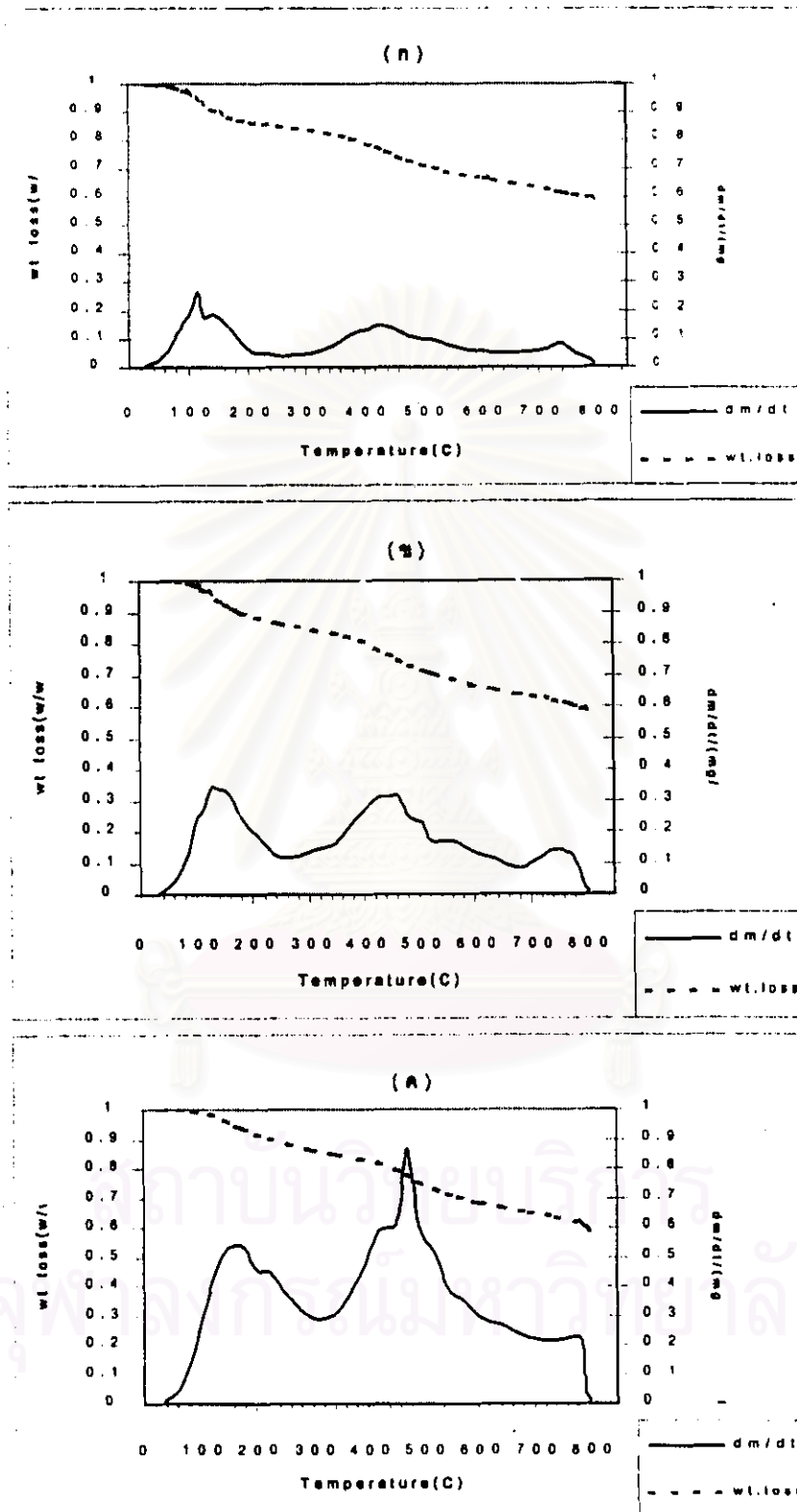
รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง การสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อไพโรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจน อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที



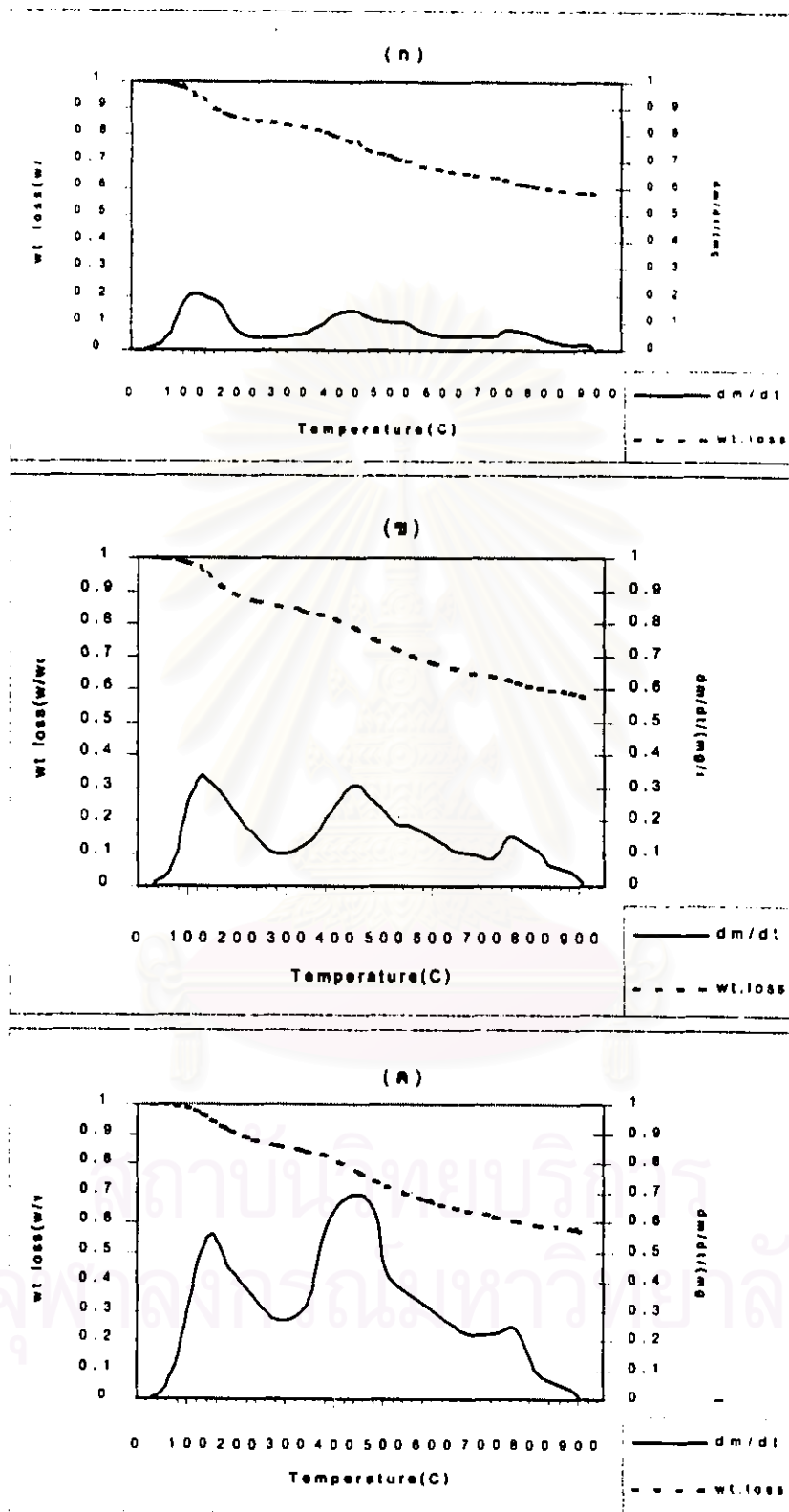
รูปที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง การสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อโพลีไธนในบรรยากาศไฮโดรเจน อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง การสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อโพรไลดีนในบรรยากาศไฮโดรเจน อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง การสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อโพรไลสในบรรยากาศไฮโดรเจน อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง การสูญเสียน้ำหนัก (w/w_0) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) กับเวลา เมื่อโพลีเอทิลีนในบรรยากาศไฮโดรเจน อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที

4.5 จลนพลศาสตร์ของการสูญเสียน้ำหนักของถ่านหิน (Teng, Lin, และ Ho, 1997)

จลนพลศาสตร์การปลดปล่อยสารระเหยระหว่างไพโรไลซิสถ่านหิน แสดงได้โดยใช้แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของแต่ละช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสำคัญ จะได้ว่า

$$dV/dt = k_i(V_i - V_i) \quad \text{---(2.8)}$$

โดย V_i คือ ปริมาณสะสมของสารระเหย i ที่เกิดขึ้นเมื่อเข้าใกล้เวลา t , V_i คือ ปริมาณสารระเหย i ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (ที่เวลา $t = \infty$) และ k_i คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อไพโรไลซิสที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (H) คงที่จะได้

$$dV/dT = k_i(V_i - V_i)/H \quad \text{---(2.11)}$$

ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ในรูปสมการ Arrhenius คือ

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT) \quad \text{---(2.9)}$$

โดย T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์, R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส, A_i คือ ปัจจัยความถี่ (frequency factor) และ E_i คือ พลังงานกระตุ้นสำหรับปฏิกิริยา i ใด ๆ หากอนุพันธ์สมการที่ (2.9) เทียบกับอุณหภูมิ จะได้

$$dk_i/dT = A_i(E_i/RT^2)\exp(-E_i/RT) \quad \text{---(2.14)}$$

อุณหภูมิซึ่งอัตราการสูญเสียน้ำหนักต่อเวลา (dm/dt) มากที่สุดคืออุณหภูมิเดียวกับการที่อัตราการปลดปล่อยสารระเหยต่อเวลา (dV/dt) ออกมามากที่สุด ดังนั้นจึงสามารถอ่านอุณหภูมิ (T_{max}) ได้จากข้อมูลทาง thermogravimetric ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.10 ที่อุณหภูมิวิกฤตินี้ อนุพันธ์ของอัตราการปลดปล่อยสารระเหยเทียบกับเวลาจะเท่ากับศูนย์ เพราะฉะนั้นจากสมการที่ (2.8) ที่ $T = T_{max}$

$$d^2V/dt^2 = k_i(-dV/dt) + (V_i - V_i)(dk_i/dt) = 0 \quad \text{---(2.12)}$$

หรือ

$$d^2V/dT^2 = (k_i/H)(-dV/dT) + [(V_i - V_i)/H](dk_i/dT) = 0 \quad \text{---(2.13)}$$

สถาบันวิจัยปฏิกิริยา
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.10 อุณหภูมิซึ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโดยสำคัญ (T_{max}) ระหว่างไพโรไลส์ถ่านหินที่อัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ ในบรรยากาศไนโตรเจนและไฮโดรเจน

อัตราการให้ความร้อน (องศาเซลเซียส/นาที)	อุณหภูมิจุดยอด (T_{max} , เคลวิน)					
	บรรยากาศไนโตรเจน			บรรยากาศไฮโดรเจน		
	T_{max_1}	T_{max_2}	T_{max_3}	T_{max_1}	T_{max_2}	T_{max_3}
10	386	700	1006	393	696	997
20	404	716	1025	414	715	1019
40	419	740	1053	426	730	1043

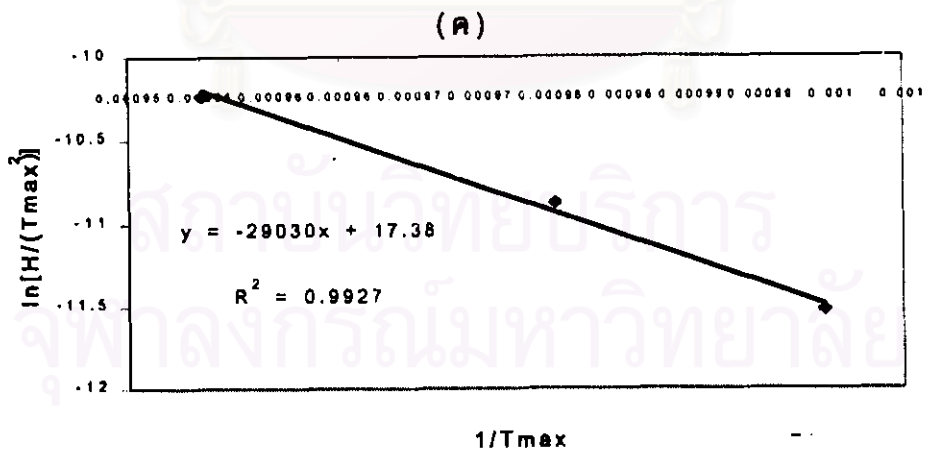
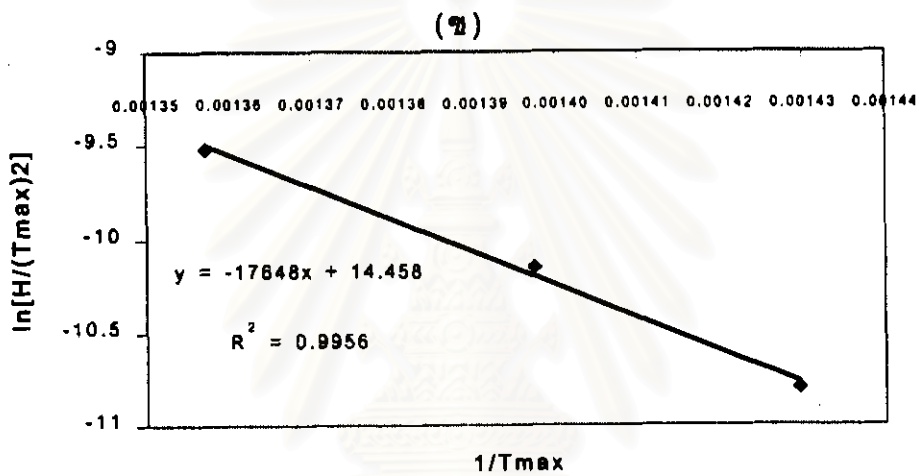
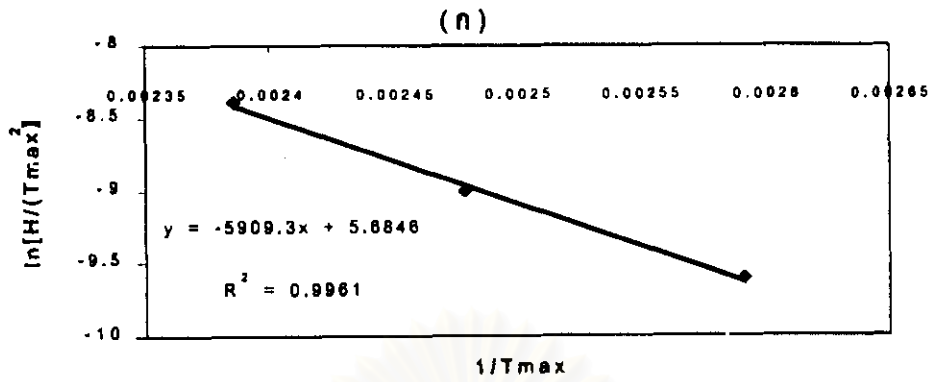
เมื่อแทนสมการที่ (2.11) และ (2.14) ในสมการ (2.13) จะได้

$$\ln[H/(T_{max})^2] = \ln(A_p R/E_p) - E_p/RT_{max} \quad \text{---(2.15)}$$

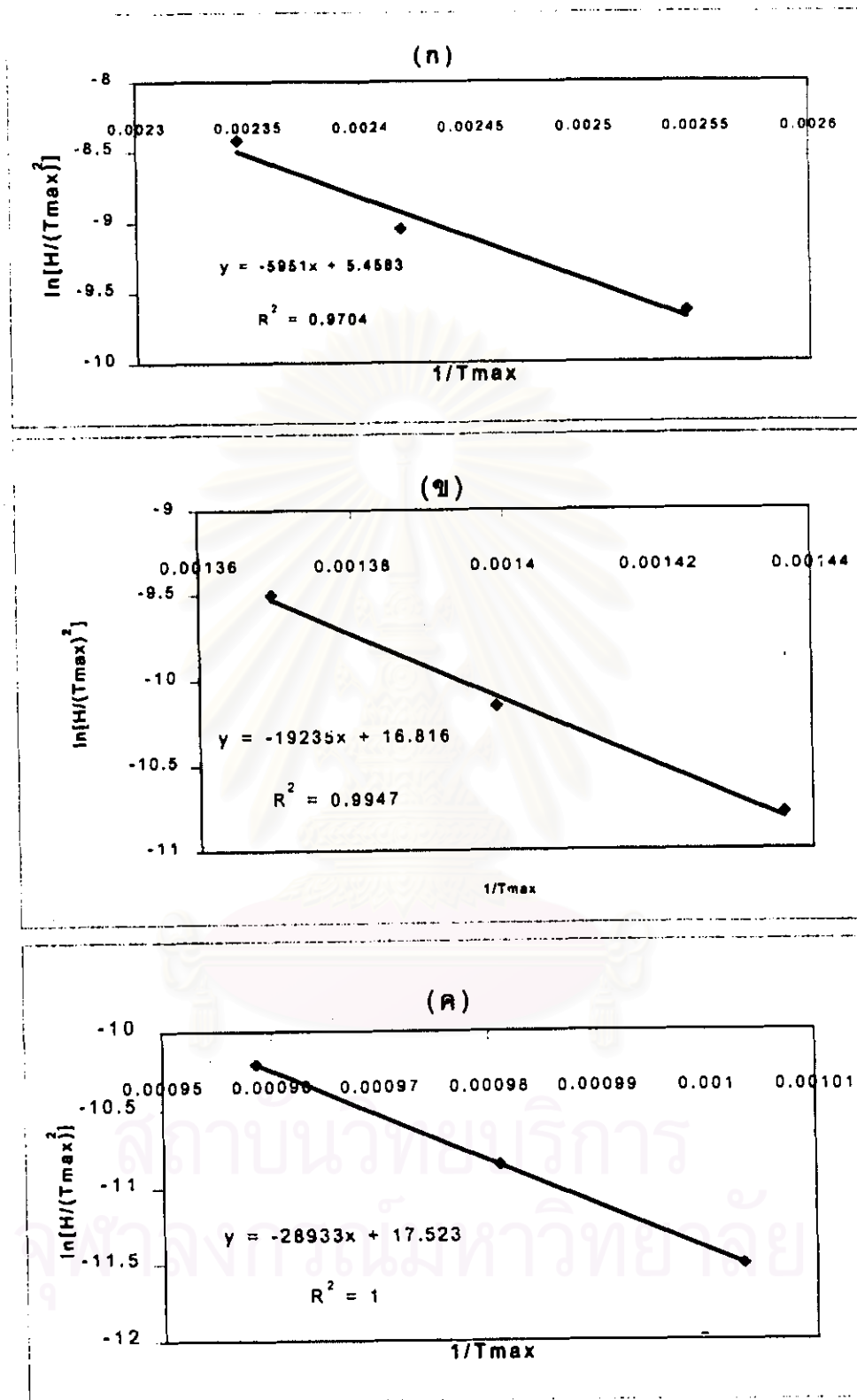
จากสมการที่ (2.15) ค่าพลังงานกระตุ้น (E_p) และ ปัจจัยความถี่ (A_p) คำนวณได้จากค่าความชันและจุดตัดแกน y ของสมการเส้นตรงที่เกิดจากความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[H/(T_{max})^2]$ และ $1/T_{max}$ ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ค่าตัวแปรต่าง ๆ ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อไพโรไลส์ถ่านหินที่อัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ ในบรรยากาศไนโตรเจนและไฮโดรเจน

	บรรยากาศไนโตรเจน			บรรยากาศไฮโดรเจน		
	ช่วงที่ 1	ช่วงที่ 2	ช่วงที่ 3	ช่วงที่ 1	ช่วงที่ 2	ช่วงที่ 3
ความชัน	-5909.3	-17648	-29030	-5951	-19235	-28933
จุดตัดแกน y	5.6846	14.458	17.38	5.4583	16.816	17.527
R^2	0.9961	0.9956	0.9927	0.9704	0.9947	1.0000
ปัจจัยความถี่ (min^{-1}, A_p)	1.74×10^6	3.36×10^{10}	1.03×10^{12}	1.40×10^6	3.87×10^{11}	1.18×10^{12}
พลังงานกระตุ้น (kJ/mol, E_p)	48.46	144.71	238.05	48.80	157.73	237.25



รูปที่ 4.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[H/(T_{max})^2]$ กับ $1/T_{max}$ เมื่อไฟโรไลสในบรรยากาศไนโตรเจน ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[H/(T_{max})^2]$ กับ $1/T_{max}$ เมื่อโฟโวลโตอินบรยากาศไฮโดรเจน ที่อัตราการให้ความร้อน (ก) 10 (ข) 20 และ (ค) 40 องศาเซลเซียสต่ออนาที