

วารสารปริทัศน์

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงจากใต้พิภพ (fossil fuel) ชนิดหนึ่งซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงที่ใช้เวลานานนับล้านปีของการสะสมตัวของซากพืช ภายใต้สภาวะแวดล้อมที่เหมาะสมของกระบวนการทางธรณีวิทยา โดยได้รับอิทธิพลจากความดันและความร้อนของผิวโลก แล้วกลายเป็นพืช (peat) ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงภายในทั้งทางเคมีและกายภาพ แล้วค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นถ่านหินชนิดต่าง ๆ โดยมีคาร์บอน (C) เป็นธาตุองค์ประกอบหลัก และมีแร่ธาตุต่าง ๆ เจือปนอยู่ด้วย เช่น ซิลิกอน (Si) , ไนโตรเจน (N) และกำมะถัน (S) ถ่านหินสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ชั้น คือ แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพดีที่สุดในปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงกว่าร้อยละ 86 ขึ้นไป บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินที่มีปริมาณคาร์บอนคงตัวร้อยละ 69-86 ซับบิทูมินัส (Subbituminous) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำกว่าบิทูมินัส และลิกไนต์ เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำที่สุด ให้ค่าความร้อนต่ำ

2.1 โครงสร้างและสารประกอบแร่ธาตุของถ่านหิน

ถ่านหินโดยทั่วไปจะมีองค์ประกอบหลักคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และธาตุต่าง ๆ ที่เป็นสิ่งเจือปน เช่น กำมะถัน ไนโตรเจน เหล็ก แคลเซียม อลูมิเนียม ซิลิกอน แมงกานีส โบแทสเซียม โซเดียม และดีตาเนียม นอกจากนี้ยังมีธาตุอื่นปนอยู่บ้างขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อม และกระบวนการเกิดถ่านหิน (Coalification) คาร์บอนเป็นธาตุที่มีมากที่สุดและอยู่เป็นโครงสร้างในโมเลกุลของถ่านหิน ที่เป็นส่วนของอินทรีย์ (organic coal matrix) ซึ่งเป็นส่วนของถ่านหินที่ให้พลังงาน นอกจากคาร์บอนยังมีธาตุ ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน เป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยเล็กน้อย เรียกส่วนนี้ว่า maceral matter นอกจากนี้ ธาตุอื่น ๆ ที่รวมกันเป็นสารประกอบอนินทรีย์แทรกในเนื้อถ่านหิน หรือรวมเป็นก้อนอย่างเห็นได้ชัด จะเรียกส่วนนี้ว่า mineral matter (crystalline inorganic compounds) อยู่กระจัดกระจายทั่วไปในถ่านหิน (Meyers, 1981) ธาตุไนโตรเจนส่วนใหญ่ประกอบอยู่ในส่วนของ maceral

ธาตุออกซิเจนประกอบอยู่ทั้งในส่วนของ maceral และ mineral โครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหินและส่วนที่เป็นแร่ธาตุจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

เมื่อนำถ่านหินไปใช้เป็นเชื้อเพลิง maceral เกิดการเผาไหม้ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ ส่วนสารประกอบแร่ธาตุให้ของแข็งที่ยังคงเหลือจากการเผาไหม้ ซึ่งหมายถึงเถ้า (ash) ที่อุณหภูมิสูง ๆ สารประกอบของแร่ธาตุบางตัวจะสลายตัวเป็นก๊าซ อาทิเช่น กำมะถันสลายตัวให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์ และเหล็กเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก ซึ่งเป็นส่วนประกอบในเถ้า ปริมาณเถ้าต่าง ๆ ที่มีในถ่านหินขึ้นอยู่กับกระบวนการเกิดถ่านหิน (Coalification) ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากซากพืชไปเป็นถ่านหินโดยอิทธิพลของความร้อนและความดันที่เวลานานมาก การเกิดถ่านหินจะเกิดเป็นลำดับขั้นคือ พืช ลิกไนต์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัส และแอนทราไซต์ ซึ่งเปลี่ยนแปลงและแตกต่างกันที่ปริมาณ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และกำมะถัน อย่างมีนัยสำคัญ พบว่าเมื่อลำดับถ่านหิน (rank) หรือคุณภาพถ่านหินสูงขึ้น ถ่านหินจะมีปริมาณคาร์บอนมากขึ้น เพราะในกระบวนการเกิดถ่านหินจะมีการขจัด ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน ออกไปเป็นปริมาณมากในรูปก๊าซมีเทน (methane) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และในกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) มีการขจัด ไฮโดรเจน และ ออกซิเจนอย่างสมบูรณ์ คาร์บอนยังคงอยู่ ส่วนไนโตรเจนและกำมะถันเหลือในปริมาณน้อยมาก ถ่านหินที่มีคุณภาพสูง หรือลำดับถ่านหินสูง จะมี ค่าสารระเหย (C,H pyrolyzable matter หรือ volatile matter) ต่ำ ค่าคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) และค่าความร้อนสูง ซึ่งสมบัติทั้งสามนี้เป็นพื้นฐานของการแบ่งลำดับถ่านหินดังแสดงในตารางที่ 2.1 ในขั้นตอนการเกิดถ่านหิน ความร้อนและความดันจากเปลือกโลกจะสูงมากในแหล่งถ่านหิน (coal bed) ซึ่งเกิดการไล่ความชื้นออกไปจาก bed เป็นจำนวนมาก ความชื้นของถ่านหินในลำดับต่ำมีปริมาณสูง แต่ความชื้นปรากฏขึ้นภายหลังได้เนื่องจากเกิดระหว่างขั้นตอนการทำเหมือง การเก็บ และการเตรียมถ่านหิน

เมื่อพิจารณาสมบัติทางเคมี พบว่าโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของโครงสร้างที่เป็นอินทรีย์ และส่วนที่เป็นแร่ธาตุ ดังนี้คือ

2.1.1 โครงสร้างอินทรีย์

ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาณธาตุอิสระ โดยน้ำหนักเมื่อไม่รวมแร่ธาตุ (dry-mineral matter free element) ถ่านหินที่เป็นแอนทราไซต์ พบว่ามีคาร์บอนประมาณ 90-97

ส่วน ไฮโดรเจน 3-5 ส่วน ออกซิเจน 1-2 ส่วน (เมื่อไม่คิดปริมาณกำมะถันและไนโตรเจน) และมีกำมะถันและไนโตรเจน 1-2 ส่วน เมื่อคิดจากพื้นฐานของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของธาตุ (atomic ratio) และพบว่าไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในโครงสร้างถ่านหิน ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งเมื่อค่าดัชนีของถ่านหินสูงขึ้นอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอน และออกซิเจนต่อคาร์บอนจะลดลง ส่วนกำมะถันและไนโตรเจนมีน้อยมากคิดว่าไม่มีความสำคัญ

การศึกษาสารประกอบอินทรีย์ในโครงสร้างถ่านหิน โดยใช้สเปกโตรสโคปี โครมาโตกราฟี หรือวิธีทางเคมีอื่น ๆ ยังไม่สามารถสรุปได้ว่า โครงสร้างที่แน่นอนของถ่านหินเป็นอย่างไร แต่จากงานวิจัยของนักวิทยาศาสตร์ต่าง ๆ พอจะทราบได้ว่า สารประกอบอินทรีย์ในโมเลกุลของถ่านหินเป็นสารประกอบของพวก เบนซิน ไซโคลเฮกเซน ไซโคลเฮกซาโน เมทิลีน ฟีนอล ฟีนอลิเทอร์ โพลีเมทิลีน ฟีนทรีน และสารประกอบไฮโดรอะโรมาติก เช่น คาร์บาโซล เบนซาทีโอพีน และไพริดีน นอกจากนี้ยังมีกลุ่มฟังก์ชัน คือ ไฮดรอกซี คาร์บอกซี อะมิโน และไทออล ดังแสดงในรูปที่ 2.1

โครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ เชื่อมต่อกันด้วยพันธะเคมีเป็น cross linked polymer และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างโพลิเมอร์ polymer chain ที่พบในถ่านหินบิทูมินัส ดังแสดงในรูปที่ 2.2

2.1.2 สารประกอบแร่ธาตุ

ส่วนที่เป็นแร่ธาตุของถ่านหิน ซิลิกอน เป็นธาตุที่พบมากที่สุด นอกจากนี้ยังมีอลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียมและโปแตสเซียม ธาตุเหล่านี้รวมตัวกันเป็นสารประกอบหรือรวมกับอะตอมของธาตุอื่น ๆ ให้สารประกอบต่าง ๆ มากมาย ส่วนประกอบแร่ธาตุและส่วนประกอบอินทรีย์อาจอยู่รวมกัน หรือผสมกันอย่างหนาแน่น หรือหลวม ๆ ถ้าอยู่รวมกันแน่นมากการแยกเอาแร่ธาตุออกไปจากส่วนที่เป็น coal matrix โดยวิธีทางกายภาพทำได้ยากมากหรือทำไม่ได้

ในการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินธาตุที่มีความสำคัญมากคือ กำมะถันซึ่งเป็นสารที่ก่อมลพิษได้มาก กำมะถันมีรูปแบบต่าง ๆ มากมาย และอยู่กระจัดกระจายทั้งในส่วน maceral และส่วนประกอบแร่ธาตุ โดยปรกติแบ่งกำมะถันออกเป็น 2 หมู่ คือ กำมะถันอินทรีย์ และกำมะถันอนินทรีย์ ส่วนใหญ่จะแสดงปริมาณกำมะถันของถ่านหินในรูปของ กำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต กำมะถันไพไรต์ และ กำมะถันอินทรีย์

ตารางที่ 2.1 การแบ่งลำดับถ่านหิน ตามสมบัติของถ่านหิน (Meyers, 1981)

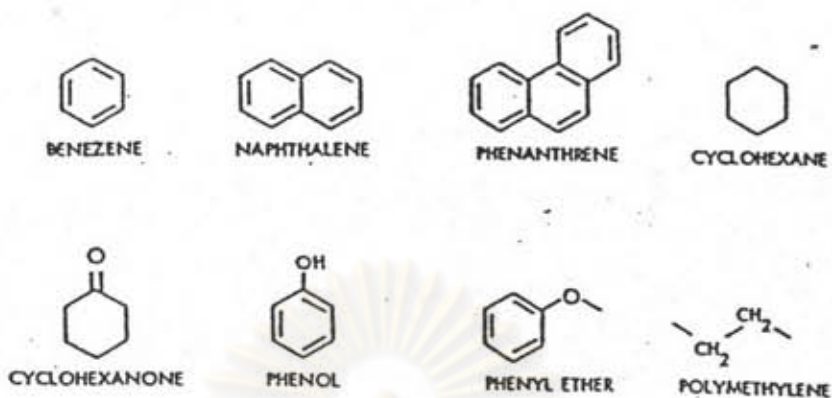
Class	ASTM classification method		Ultimate analysis ratio ^b		
	Limits of fixed carbon ^a (% w/w)	Limits of heat content ^a (Btu/lb)	Carbon	Hydro- gen	Oxygen
I. Anthracite	86-98	-	90-97	3-5	1-3
II. Bituminous			85-90	4-5	5-10
low-volatile	68-86	-			
medium-volatile	69-78	-			
high-volatile A	<69	≤14,000			
high-volatile B		13-14,000			
high-volatile C		11,500-13,000			
III. Subbituminous		8,300-11,500	75-85	5	10-20
IV. Lignitic		6,300-8,300	70-75	4-5	20-25
(plants and trees)	25-30	4,000-5,000 [1]	50-60	5-6	35-40

^aMineral-matter-free (mmf) basis. To convert to MJ/kg, multiply by 0.00232.

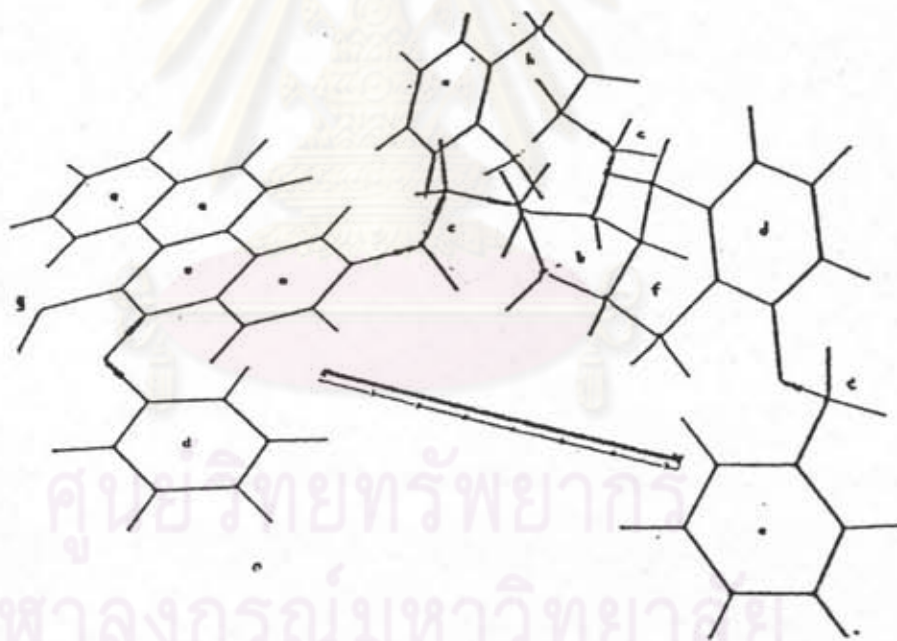
^bDry mineral-matter-free (dmmf) basis, normalized for exclusion of sulfur and nitrogen.

ตารางที่ 2.2 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของธาตุในถ่านหินลำดับต่าง ๆ (Meyers, 1981)

Coal rank	Atomic ratio				
	C	H	O	N	S
Anthracite	100	50	2-5	1-2	1/2-1
Bituminous	100	70	4-8	1-2	1/2-1
Subbituminous	100	80	10-20	1-2	1/2-1
Lignite	100	80	20-25	1-2	1/2-1



รูปที่ 2.1 สารประกอบอินทรีย์ที่มีในถ่านหิน (Meyers, 1981)



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหิน: Scale bar 7Å (Meyers, 1981)

- | | |
|---------------------------------|------------------|
| a. condensed aromatic ring | e. benzene |
| b. cyclohexane | f. cyclohexane |
| c. methylene หรือ polymethylene | g. thiol |
| d. phenylether | h. cyclohexanone |

2.2 การจำแนกชนิดและลักษณะของกำมะถันในถ่านหิน

กำมะถัน เป็นธาตุในถ่านหินที่ทำให้เกิดการกักร่อนอุปกรณการเผาไหม้ และก่อให้เกิดมลภาวะเป็นพิษภายหลังการเผาไหม้ถ่านหิน ปริมาณกำมะถันรวมที่มีอยู่ในถ่านหิน อาจพบตั้งแต่ 0.1-10 % โดยน้ำหนัก (Eliot, 1978) กำมะถันในถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

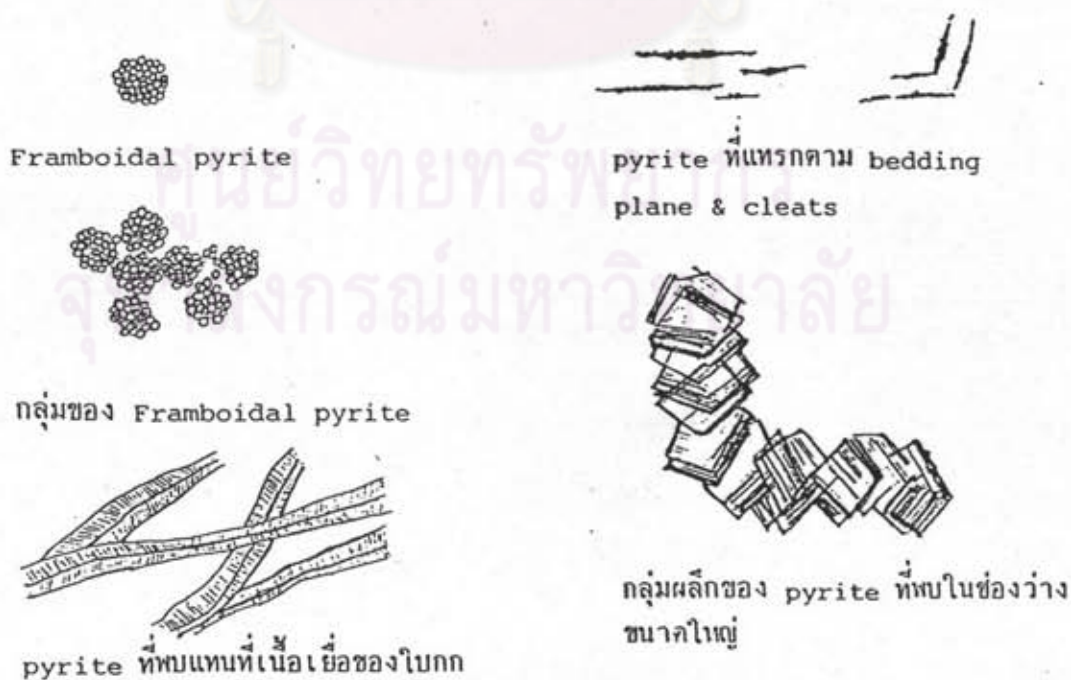
2.2.1 กำมะถันอนินทรีย์ (inorganic sulfur) แบ่งเป็น 2 รูปแบบ คือ

2.2.1.1 กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur)

กำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน พบในลักษณะของสารประกอบโลหะซัลไฟด์ คือแร่ไพไรต์ (pyrite) และแร่มาร์คาไซต์ (marcasite) แร่ทั้งสองชนิดนี้มีสูตรเคมีเหมือนกัน คือ FeS_2 ซึ่งแบ่งลักษณะที่พบได้เป็น

2.2.1.1.1 Authigenic primary deposit pyrites

เป็นไพไรต์ที่เห็นได้ชัดว่าแทรกอยู่ในเนื้อถ่านหิน โดยทั่วไปมี 2 รูปแบบ คือ แบบที่ 1 Framboidal pyrite ลักษณะเป็นเม็ดกลมเล็ก ๆ อาจพบกระจายอยู่ทั่วไปหรือเกาะเป็นกลุ่ม แบบที่ 2 เป็นไพไรต์ที่เข้าไปแทนที่ส่วนที่เป็นเนื้อไม้และเปลือกไม้ของพืช ทำให้เห็นเป็นรูปร่างของพืชนั้น ไพไรต์ทั้ง 2 แบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 แทรกอยู่ในเนื้อไม้ทั่วไป และไม่สามารถแยกหรือขจัดออกจากถ่านหินได้ด้วยวิธีทางกายภาพ



รูปที่ 2.3 ลักษณะต่าง ๆ ของ ไพไรต์ที่พบในถ่านหินภาคเหนือของประเทศไทย (เอกชัย ,2530)

2.2.1.1.2 Authigenic secondary deposit pyrites

เป็นไพไรต์ที่เกิดขึ้นภายหลังจากเกิดกระบวนการเกิดถ่านหิน (coalification) ลักษณะที่พบแทรกอยู่ตามแนวแตกของถ่านหิน ลักษณะประกอบด้วยผลึกเล็ก ๆ อาจเกาะกันเป็นแผ่น หรือถักรอยแยกนั้นใหญ่อาจพบเกาะกันเป็นก้อนใหญ่ ไพไรต์ชนิดนี้สามารถแยกหรือขจัดออกจากถ่านหินได้ง่ายด้วยวิธีทางกายภาพ เพราะไพไรต์ไม่รวมอยู่กับเนื้อถ่านหิน ขนาดของไพไรต์ปรากฏอยู่ในถ่านหินหลายรูปแบบ คือ แบบที่ 1 Epigenetic ขนาดใหญ่มากกว่า 50 ไมครอน แบบที่ 2 Syngenetic เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กขนาด 5-50 ไมครอน และ แบบที่ 3 Finely intergrown และ ultrafine pyrite ผลึกขนาดเล็กมากน้อยกว่า 5 ไมครอน

การเกิดกำมะถันไพไรต์เกิดจากการที่กำมะถันอินทรีย์เกิดการสลายตัว เนื่องจากกระบวนการ coalification แล้วทำปฏิกิริยากับสารละลายที่มีเหล็กหรือทองแดงตกผลึกในช่องว่างหรือรอยแตกในชั้นถ่านหิน

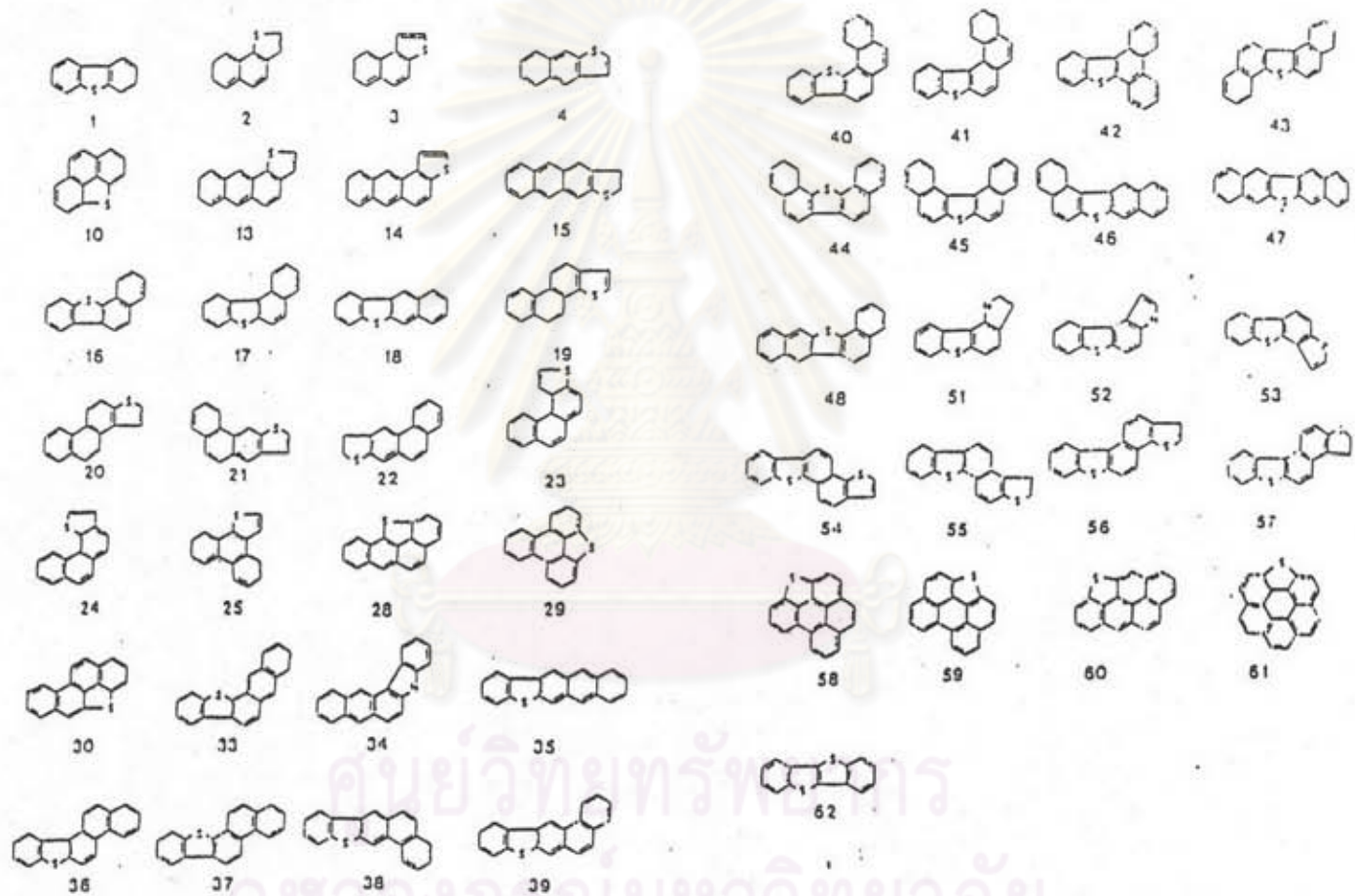
2.2.1.2 กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulfur)

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

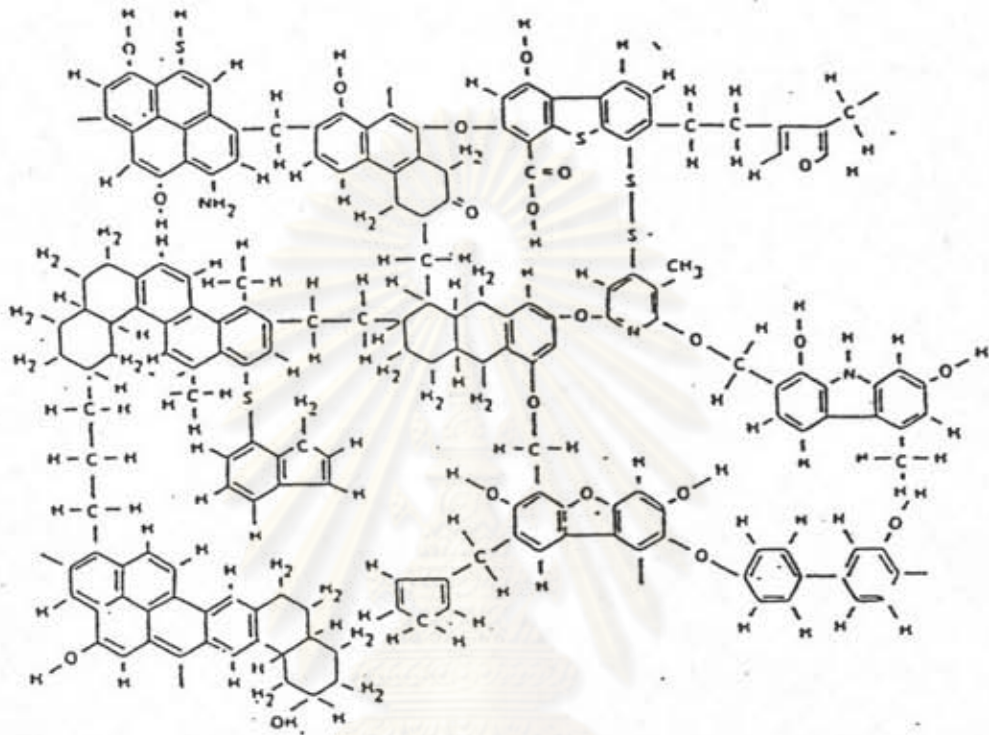
2.2.2 กำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur)

กำมะถันอินทรีย์มีประมาณร้อยละ 30-70 ของปริมาณกำมะถันรวมในถ่านหินพบกระจัดกระจายทั่วไปในถ่านหิน อยู่ในลักษณะโครงสร้างทางเคมีหลายรูปแบบที่ซับซ้อน ส่วนมากเป็นสารประกอบ heterocyclic ($=\text{CH-S-CH}=\text{}$) thioether ($\text{R-S-R}'$) mercaptan (R-S-H) sulfide ($\text{R-S-R}'$), disulfide ($\text{R-S-S-R}'$), และ Thiophenol (C-S-H) สารประกอบเหล่านี้มีพันธะที่เสถียรมาก ตัวอย่างลักษณะ โครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์พวก mercaptan sulfide และ heterocyclic ring structure ที่ประกอบอยู่ในโครงสร้างของถ่านหินแสดงในรูปที่ 2.4 และตัวอย่างลักษณะ โครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไดซัลไฟด์ที่ประกอบอยู่ในโครงสร้างของถ่านหินแสดงในรูปที่ 2.5

เนื่องจากกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่เสถียรมาก จึงไม่สามารถขจัดด้วยวิธีทางกายภาพได้ ต้องใช้วิธีทางเคมีทำลายพันธะเคมีระหว่างกำมะถันกับคาร์บอน และเนื่องจาก



รูปที่ 2.4 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์พวก heterocyclic ring (Elliot, 1978)



รูปที่ 2.5 ลักษณะโครงสร้างของกัมมันตอินทรีย์ของสารประกอบพวกคลอโรฟิลล์
ในโครงสร้างของถั่วหิน (Eliot, 1978)

ศูนย์วิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่ซับซ้อน ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์ปริมาณจึงไม่สามารถทำได้โดยตรง แต่จะสามารถคำนวณได้จากค่ากำมะถันรวมหักออกด้วยกำมะถันไนไตรต์และกำมะถันซัลเฟต

2.3 กระบวนการขจัดกำมะถันในถ่านหิน

เนื่องจากปริมาณเถ้าและกำมะถันในถ่านหิน เป็นส่วนสำคัญที่ต้องคำนึงถึง ในการนำถ่านหิน มาใช้งาน ดังนั้นการลดปริมาณเถ้า เพื่อเพิ่มค่าความร้อน และการขจัดกำมะถัน เพื่อลดปัญหา มลภาวะและการกัดกร่อนอุปกรณ์เผาไหม้จึงน่าสนใจที่จะศึกษา วิธีการขจัดกำมะถันในถ่านหิน แบ่ง ตามช่วงเวลาที่ทำการขจัดได้ดังนี้ คือ

- วิธีการขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้ (Elliott, 1978)

เป็นการลดปริมาณกำมะถันในถ่านหิน ก่อนนำถ่านหินไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ โดยอาจใช้วิธีทางกายภาพหรือวิธีทางเคมีก็ได้ นอกจากนี้ยังมีกระบวนการทำถ่านหินให้เป็น เชื้อเพลิงก๊าซ (gasification) หรือเชื้อเพลิงเหลว (liquefaction)

- วิธีการขจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้

โดยการเติมสารเคมีบางชนิดลงไประหว่างการเผาไหม้ ซึ่งสารเคมีที่เติมลงไปจะรวม ตัวกับกำมะถันที่สลายตัวจากการเผาไหม้ เกิดเป็นสารประกอบใหม่ที่สามารถแยกออกจากการ เผาไหม้ได้ เช่น การเติมปูนขาว (lime, CaO) หินปูน (limestone, CaCO₃) ลงไป ระหว่างการเผาไหม้ถ่านหินที่มีขนาด 1 นิ้ว หรือเล็กกว่าในฟลูอิดไรซ์เบด (Fluidized bed) เมื่อเผาไหม้ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะถูกกำจัดโดยเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบแคลเซียม ซัลเฟต (CaSO₄) ซึ่งสามารถขจัดออกได้ง่าย โดยใช้เครื่องตกตะกอนไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic precipitator) หรือถุงกรอง (filter bag)

- วิธีการขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้

เป็นวิธีการใช้สารเคมี เพื่อจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกมาเป็นฟลูอิดก๊าซ (flue gas) หลังการเผาไหม้ เช่น การใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ วิธีนี้เสียค่าใช้จ่ายสูงมาก และไม่ได้รับประโยชน์เท่าใดนัก เพราะปริมาณก๊าซคงเท่าเดิม อีกวิธีหนึ่ง คือ การสร้างปล่องไฟ สูง ๆ เป็นการลดความเข้มข้น ของก๊าซที่เป็นมลภาวะได้

กระบวนการขจัดกำมะถันและเถ้าก่อนนำถ่านหินไปเผาไหม้ เป็นกระบวนการปรับปรุง คุณภาพถ่านหินกระบวนการหนึ่งที่น่าสนใจศึกษา แบ่งออกเป็น 2 วิธีใหญ่ ๆ คือ วิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี

2.3.1 วิธีการทางกายภาพในการขจัดกำมะถัน

เป็นการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน โดยอาศัยคุณสมบัติทางกายภาพของกำมะถัน ไฟไรต์ และ เถ้า ออกจากถ่านหิน คุณสมบัติทางกายภาพ อาทิเช่น ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity) ถ่านหินมีค่าความถ่วงจำเพาะระหว่าง 1.2-1.7 เมื่อเทียบกับกำมะถัน ไฟไรต์ที่มีค่าความถ่วงจำเพาะอยู่ในช่วง 4.9-5.0 และ noncombustible ash มีค่าความถ่วงจำเพาะอยู่ระหว่าง 2.0-2.6 (Khoury , 1981) จากค่าความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะระหว่างถ่านหินกับกำมะถันไฟไรต์ และเถ้า นั้น นำมาใช้เป็นประโยชน์ในกระบวนการแยกกำมะถันไฟไรต์และเถ้าออกจากถ่านหินได้ Surface properties เป็นคุณสมบัติทางกายภาพอีกอย่างหนึ่งที่ใช้ในกระบวนการ Froth Flotation เพื่อแยกถ่านหินและเถ้าออกจากกัน โดยอาศัยคุณสมบัติความแตกต่างกันในการเป็น hydrophilic ของถ่านหินและเถ้า

กระบวนการขจัดกำมะถันในถ่านหิน โดยใช้วิธีการทางกายภาพซึ่งอาศัยสมบัติทางกายภาพ ดังที่กล่าวมาแล้วนั้น แบ่งได้เป็น 2 กระบวนการ คือ (Khoury , 1981)

2.3.1.1 Dry Mechanical Separation Process

ตัวอย่างของกระบวนการนี้คือ Magness process เป็นกระบวนการที่อาศัยเทคนิค dry low intensity magnetic โดยใช้ไอออนเพนตาคาร์บอนิล (iron-pentacarbonyl , $Fe(CO)_5$) ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 170 °C ไอออนคาร์บอนิลจะสลายตัว เกิดเป็นสารที่มีคุณสมบัติทางแม่เหล็กกับเถ้าและกำมะถันไฟไรต์เท่านั้น ถ่านหินจะถูกแยกจากกำมะถันไฟไรต์และเถ้าในเครื่อง magnetic separator

2.3.1.2 Wet Mechanical Separation Process

ตัวอย่างของกระบวนการนี้ ได้แก่ Froth Flotation ซึ่งใช้ในการแยกกำมะถันไฟไรต์และเถ้าออกจากถ่านหินบดละเอียดโดยผ่าน air bubble ไปใน coal slurry อาศัยสมบัติการเป็น hydrophobic ของถ่านหิน และสมบัติการเป็น hydrophilic ของพวกแร่ธาตุต่าง ๆ oil agglomerating หรือ spherical agglomeration process ก็เป็นอีกตัวอย่างหนึ่งของกระบวนการแบบนี้ ใช้ได้ดีกับถ่านหินที่มีขนาดเล็กกว่า 200 เมช(mesh) อาศัยหลักการแขวนลอยของถ่านหินในสารละลาย โดยเติม agglomeration oil ซึ่งไม่ละลายน้ำลงไปในน้ำที่มีถ่านหินแขวนลอยอยู่ น้ำมันที่เติมลงไปจับตัวกับอนุภาคถ่านหินที่มีคุณสมบัติเป็น hydrophobic รวมตัวเป็นกลุ่มลอยตัวอยู่บนน้ำ ในขณะที่ส่วนที่เป็นแร่ธาตุและไฟไรต์มีสมบัติเป็นพวก hydrophilic จะจมสู่ด้านล่างจึงสามารถขจัดกำมะถันไฟไรต์และเถ้าออกจากถ่านหินได้

กระบวนการขจัดกำมะถัน โดยวิธีทางกายภาพทั้ง Dry และ Wet Mechanical Separation Process นี้ ไม่สามารถขจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ ขจัดได้เฉพาะกำมะถันไพไรต์และถ้ำเท่านั้น เนื่องจากกำมะถันอินทรีย์แทรกตัวอยู่ในส่วน Coal matrix ในโครงสร้างของถ้ำหิน ซึ่งอาจใช้วิธีทางเคมีในการขจัดได้

2.3.2 วิธีทางเคมีในการขจัดกำมะถัน

เป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ้ำหิน โดยอาศัยสารเคมีนำมาทำปฏิกิริยากับถ้ำหินภายใต้สภาวะปฏิกิริยาที่เหมาะสม อาจทำร่วมกับวิธีทางกายภาพได้ วิธีทางเคมีนี้ สามารถขจัดได้ทั้งกำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์ ปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญในการขจัดกำมะถัน ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน(oxidation). ปฏิกิริยากับสารละลายเบส เป็นต้น

2.3.2.1 ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการขจัดกำมะถันอินทรีย์

กำมะถันอินทรีย์ในรูปต่าง ๆ สามารถที่จะทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ดีคอมโพสิชัน ออกซิเดชัน หรือทำปฏิกิริยากับสารละลายเบส

2.3.2.1.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Elliot, 1978)

เป็นปฏิกิริยาที่กำมะถันอินทรีย์ ที่อยู่ในรูปสารประกอบ Thiols , sulfides , disulfides และ Thiophene ในถ้ำหินทำกับก๊าซไฮโดรเจน แล้วให้ผลออกมาเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังปฏิกิริยา

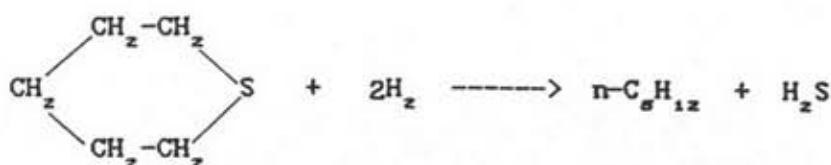
ethanethiol



3-thiapentane



thiacyclohexane



thiophene

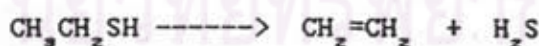


ซึ่งพบว่า ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกำมะถันอินทรีย์ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

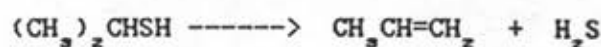
2.3.2.1.2 ปฏิกิริยาคอมโพลีชั่น (Eliot, 1978)

เป็นปฏิกิริยาการสลายตัวของ กำมะถันอินทรีย์จำพวก thiols, sulfides และ disulfides โดยอาศัยความร้อนที่อุณหภูมิสูงแล้วให้ผลิตภัณฑ์ เป็น พากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังปฏิกิริยา

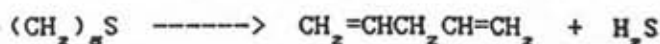
ethanethiol



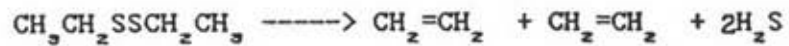
2-propanethiol



thiacyclohexane



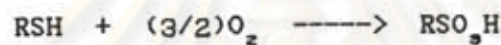
3,4-dithiahexane



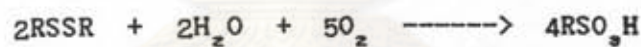
2.3.2.1.3 ปฏิกริยาออกซิเดชัน (Elliot, 1978)

เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ตัวออกซิไดซ์ ทำกับสารประกอบของกำมะถันอินทรีย์ แล้วให้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นสารประกอบพวกซัลโฟนิก (sulfonic acid) ดังปฏิกิริยา

สารประกอบพวก mercaptan



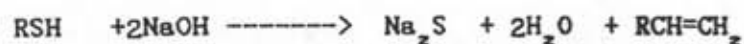
สารประกอบพวกซัลไฟด์



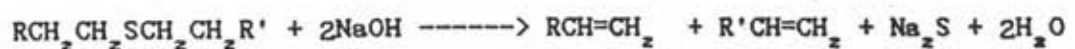
2.3.2.1.4 ปฏิกริยากับสารละลายเบส (Elliot, 1978)

กำมะถันอินทรีย์ในถ่านหิน อาทิเช่น สารประกอบ mercaptan และสารประกอบซัลไฟด์ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการ

สารประกอบพวก mercaptan

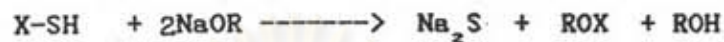


สารประกอบพวกซัลไฟด์

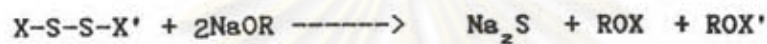


และทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมเบนซอไซด์ โซเดียมบิวทอไซด์ และโซเดียมเมทอไซด์ ได้ตั้งสมการ

สารประกอบพวก mercaptan



สารประกอบพวกไดซัลไฟด์



เมื่อ R = methyl , n-butyl ,benzyl

2.3.2.2 ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในขจัดกำมะถันไฟโรต์

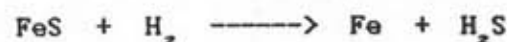
กำมะถันไฟโรต์ สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเช่นปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ออกซิเดชัน ปฏิกิริยากับสารละลายเบสได้เช่นเดียวกับกำมะถันอินทรีย์ แต่จะให้ผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน

2.3.2.2.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Elliot, 1978)

เป็นปฏิกิริยาที่ก๊าซไฮโดรเจน ทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟโรต์ในถ่านหิน แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นพวกสารประกอบเหล็กซัลไฟด์ กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์



ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 230 °ซ ปฏิกิริยาสามารถดำเนินต่อไปได้



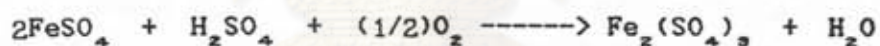
2.3.2.2.2 ปฏิกริยาออกซิเดชัน

เป็นปฏิกิริยา ที่ใช้สารเคมีที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น สารประกอบพวก สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl_3) ก๊าซออกซิเจน (O_2) สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) สารละลายคอปเปอร์คลอไรด์ (CuCl_2) สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต (CuSO_4) เป็นต้น เข้าทำปฏิกิริยากับ กำมะถันไฟไรต์ในถ่านหิน

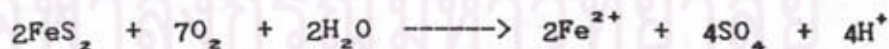
เมื่อใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



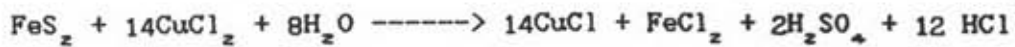
นอกจากนี้ ในการใช้ออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินจะเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญอีกประการหนึ่ง คือ ปฏิกิริยาที่ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับสารละลายของเกลือเฟอร์รัส (Fe^{2+}) แล้วให้สารละลายเกลือเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ ดังนั้น ปฏิกิริยานี้จึงมีประโยชน์อย่างมากในการนำสารละลายกลับมาใช้ประโยชน์ได้อย่างต่อเนื่อง ปฏิกิริยา regeneration



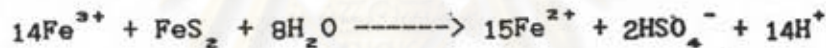
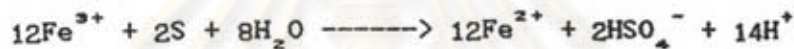
เมื่อใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นตัวออกซิไดซ์ซึ่งจะแตกตัวให้ ก๊าซออกซิเจนออกมาทำปฏิกิริยา ดังสมการ



เมื่อใช้สารละลายคอปเปอร์คลอไรด์ หรือคอปเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวออกซิไดซ์
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



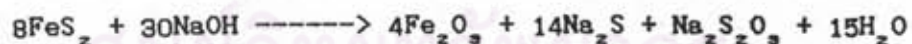
เมื่อใช้สารละลายเกลือเฟอร์ริกเป็นตัวออกซิไดซ์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



2.3.2.2.3 ปฏิกิริยากับสารละลายเบส

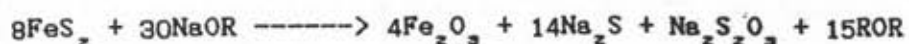
ปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

แยกกำมะถันออกมาในรูปของผลิตภัณฑ์เกลือโซเดียม ดังปฏิกิริยา



ปฏิกิริยากับสารประกอบโลหะอินทรีย์

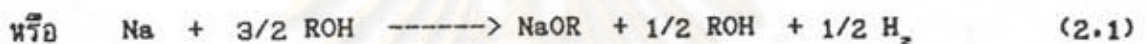
เมื่อใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์ เช่น สารละลายโซเดียมเบนซอกไซด์ โซเดียม
บิวทอกไซด์ และโซเดียมเมทอกไซด์ กำมะถันไพไรต์ถูกขจัดได้ดังปฏิกิริยา



เมื่อ R = methyl , n-butyl , benzyl .

2.4 กระบวนการขจัดกำมะถันอินทรีย์โดยใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์

กระบวนการขจัดกำมะถันโดยใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์ (Mazumder , 1989) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน ก่อนนำไปเผาไหม้เป็นเชื้อเพลิง สารประกอบโลหะอินทรีย์ คือ สารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง โลหะโซเดียม (Na) กับ แอลกอฮอล์ (ROH) สมการปฏิกิริยาสามารถเขียนได้เป็น

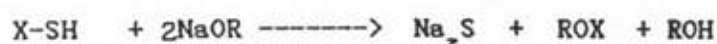


เมื่อ ROH = นอร์มัล-บิวทานอล $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$, เบนซิลแอลกอฮอล์ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$

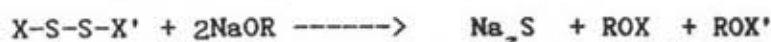
จากสมการคือ โลหะโซเดียม 1 กรัมโมล จะทำปฏิกิริยาพอดีกับแอลกอฮอล์ 3/2 กรัมโมล ดังนั้นที่ความหนาแน่นและมวลโมเลกุลของนอร์มัล-บิวทานอล เป็น 0.81 กรัม/มิลลิลิตร และ 74 ตามลำดับ ความหนาแน่นและมวลโมเลกุลของเบนซิลแอลกอฮอล์เป็น 1.042 กรัมต่อมิลลิลิตร และ 108 ตามลำดับ ดังนั้น ถ้าใช้ปริมาณโลหะโซเดียม 1 กรัม หรือ 0.0435 กรัมโมล จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ นอร์มัล-บิวทานอล 5.9635 มิลลิลิตร หรือทำปฏิกิริยาพอดีกับเบนซิลแอลกอฮอล์ 6.767 มิลลิลิตร และสารละลายที่ได้เรียกว่า โซเดียมบิวทอกไซด์ และ โซเดียมเบนซอกไซด์ (NaOR : R = n-butyl , benzyl)

สมการปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันอินทรีย์ กับ สารละลายโซเดียมบิวทอกไซด์ สารละลายโซเดียมเบนซอกไซด์ และสารละลายโซเดียมเมทอกไซด์ สามารถเขียนได้เป็น

สารประกอบพวก mercaptan



สารประกอบพวกไดซัลไฟด์



เมื่อ R = methyl , n-butyl , benzyl

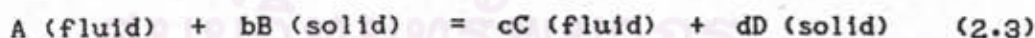
และสมการปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันไพไรต์ กับ สารละลายโซเดียมเบนซอไทด์ สารละลายโซเดียมบิวไทด์ และสารละลายโซเดียมเมทอไทด์ เขียนได้ดังสมการ



เมื่อ R = methyl , n-butyl , benzyl

2.5 ทฤษฎีกลไกการเกิดปฏิกิริยาการซัดกำมะถัน

ปฏิกิริยาการซัดกำมะถันจากถ่านหิน โดยใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์ เป็นปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous reaction) โดยเป็นแบบ liquid-solid noncatalytic reaction แสดงได้ดังสมการ



สมการอัตราเร็วจะต้องพิจารณาการถ่ายเทมวลสาร (mass transfer) พร้อมทั้งจลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics) ด้วย

2.5.1 โมเดลปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง (Continuous reaction model)

สมมติฐานที่ใช้ในการอธิบายกลไกของปฏิกิริยา คือ การเกิดปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่อง (batch reactor) โดยกำมะถันจะกระจายอยู่ทั่วไปในถ่านหิน และสมมติว่าระบบนี้มีสภาพเป็นสารละลาย

อัตราการหายไปของสาร B = อัตราการเปลี่ยนแปลงของโมล B ต่อหน่วยปริมาตร

$$-r_B = (-1/V)(dN_B/dt) \quad (2.4)$$

เมื่อปริมาตรคงที่ จะได้ $-r_B = (-dC_B/dt) \quad (2.5)$

สมการอัตราเร็วเขียนในเทอมความเข้มข้นและอุณหภูมิได้ดังนี้

$$-r_B = k_n C_B^n = k_{no} e^{-E/RT} C_B^n \quad (2.6)$$

สมการ (2.6) เขียนในเทอมลอการิทึม ได้เป็น

$$\ln(-r_B) = \ln(k_n) + n \ln(C_B) \quad (2.7)$$

จากสมการ (2.7) ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\ln(-r_B)$ กับ $\ln(C_B)$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ n และกราฟตัดแกน y ที่ $\ln(k_n)$

เมื่อปริมาตรคงที่ จะได้ความสัมพันธ์ของ C_B และ X_B คือ

$$X_B = 1 - (C_B/C_{B0}) \quad (2.8)$$

และ $dC_B = -C_{B0} dX_B \quad (2.9)$

จากสมการ (2.5) และสมการ (2.9) นำมาอินทิเกรต

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

ดังนั้นเวลาของการเกิดปฏิกิริยา คือ

$$t = - \int_{C_{B_0}}^{C_B} \frac{dC_B}{(-r_B)} = C_{B_0} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{(-r_B)} \quad (2.10)$$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero order reaction) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วปฏิกิริยา ($-r_B$) กับความเข้มข้นกัมมันต์ (C_B) ตามสมการที่ (2.6) คือ

$$(-dC_B/dt) = k_0 \quad (2.11)$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง C_B กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ k_0

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first order reaction) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วปฏิกิริยา ($-r_B$) กับความเข้มข้นกัมมันต์ (C_B) ตามสมการที่ (2.6) คือ

$$(-dC_B/dt) = k_1 C_B \quad (2.12)$$

$$- \int_{C_{B_0}}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B} = k_1 \int_0^t dt \quad (2.13)$$

$$\ln(C_B) - \ln(C_{B_0}) = -k_1 t$$

$$\ln(C_B) = \ln(C_{B_0}) - k_1 t \quad (2.14)$$

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

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง (second order reaction) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วปฏิกิริยา ($-r_B$) กับ ความเข้มข้นกัมมันต์ (C_B) ตามสมการที่(2.6) คือ

$$(-dC_n/dt) = k_z C_n^2 \quad (2.15)$$

$$-\int_{C_{n0}}^{C_n} dC_n / C_n^2 = k_z \int_0^t dt \quad (2.16)$$

$$(1/C_n) - (1/C_{n0}) = k_z t$$

$$(1/C_n) = (1/C_{n0}) + k_z t \quad (2.17)$$

ถ้าเขียนกราฟของ $(1/C_n)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ k_z

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

$$k_n = k_{(no)} e^{(-E/RT)} \quad (2.18)$$

สมการ (2.18) เขียนในเทอมลอการิทึม ได้เป็น

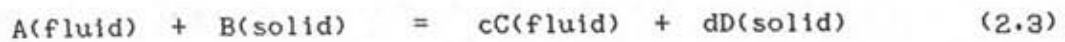
$$\ln(k_n) = \ln(k_{no}) - (E/R) / T \quad (2.19)$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\ln(k_n)$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน เท่ากับ $-E/R$ และจุดตัดแกน เท่ากับ $\ln k_{(no)}$ ซึ่งจะนำมาคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นและค่า $k_{(no)}$ ได้

2.5.2 Shrinking Core model แบบขนาดอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลง

เป็นโมเดลที่อธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างของไหล กับของแข็ง เมื่อสมมติอนุภาคของแข็งเป็นทรงกลม ขนาดของอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลง ส่วนที่เคยเป็นสารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ หรือเป็นเถ้าที่ยังคงขนาดอยู่เดิม

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยา



ในกรณีที่ไม่มีสารผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซเกิดขึ้น สามารถแสดงขั้นตอนที่เกิดขึ้นต่อเนื่องระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเป็น 3 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นฟิล์มที่อยู่รอบ ๆ อนุภาคไปยังพื้นผิวของของแข็ง

ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าไปยังพื้นผิวของแกนที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 3 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น A กับของแข็ง B ที่พื้นผิว

รูปที่ 2.6 แสดงความเข้มข้นของสาร A ที่จุดต่าง ๆ ของอนุภาคของแข็ง จากขั้นตอนต่าง ๆ ที่กล่าวมา พบว่าความต้านทานในแต่ละขั้นตอนมีค่าแตกต่างกัน ขั้นตอนที่มีค่าความต้านทานสูงสุดจะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็ว (rate controlling step)

ถ้าสมมติให้ขั้นตอนที่ 1 คือ การแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นฟิล์มที่อยู่รอบ ๆ อนุภาคไปยังพื้นผิวของของแข็ง B เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว ในรูปที่ 2.7 แสดงความเข้มข้นกับขนาดของอนุภาคในกรณีดังกล่าว

จากสมการมวลสารของสมการ (2.20) และนิยามของการถ่ายโอนมวลเขียนได้เป็น

$$- \frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = - \frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = - \frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} \quad (2.20a)$$

$$= bk_s (C_{A_s} - C_{A_r}) \quad (2.20b)$$

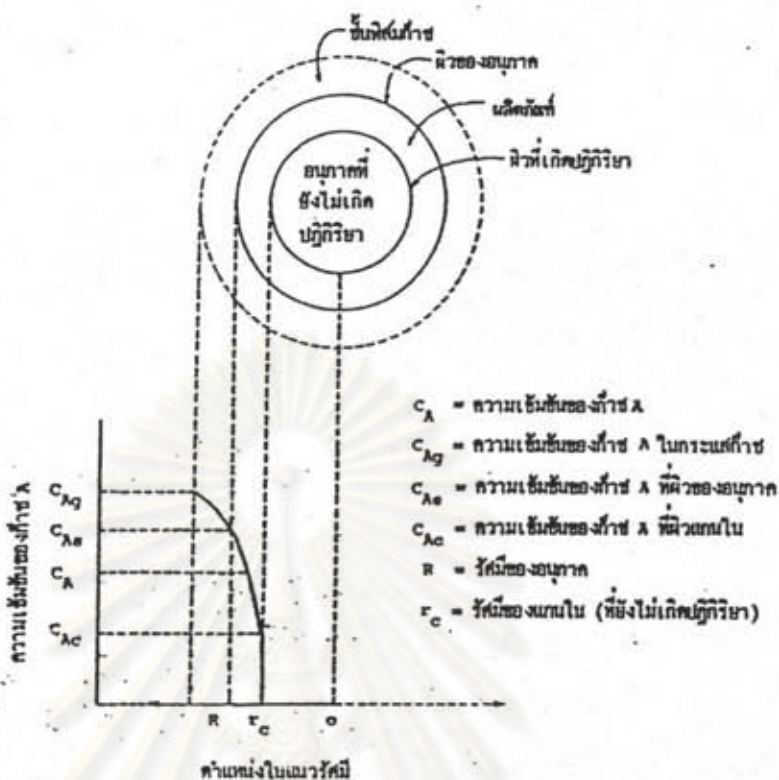
$$= bk_s C_{A_s} = \text{ค่าคงที่}$$

เมื่อ S คือ พื้นผิวส่วนนอกของอนุภาค

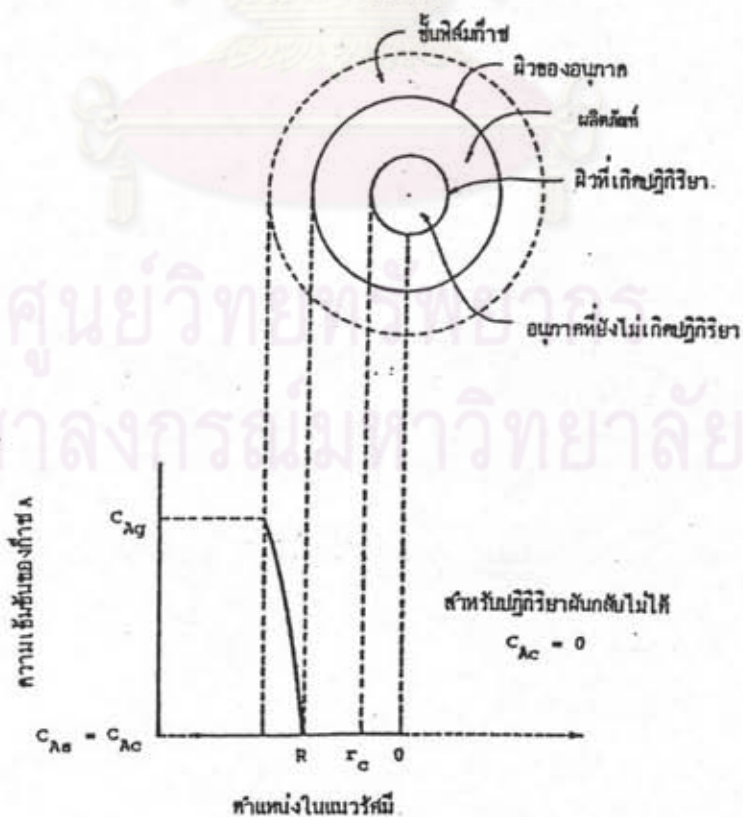
R คือ รัศมีของอนุภาค

N_A, N_B คือ จำนวนโมลของสาร A และ B ตามลำดับ

k_s คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลระหว่างของไหลกับอนุภาค



รูปที่ 2.6 ความเข้มข้นของสาร A ที่จุดต่าง ๆ ของอนุภาคของแข็ง (Levenspiel, 1972)



รูปที่ 2.7 อนุภาคที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว (Levenspiel, 1972)

C_{A_u} คือ ความเข้มข้นของสาร A ในกระแสก๊าซ

C_{A_w} คือ ความเข้มข้นของสาร A ที่พื้นผิวของแข็ง

ถ้าให้ ρ_B เป็นความหนาแน่นโดยโมลของสาร B ในของแข็ง และ V เป็นปริมาตรของอนุภาค
ตั้งนั้น

$$N_B = \rho_B V = \frac{\text{โมลของสาร B}}{(\text{ชม}^3 \cdot \text{ของแข็ง})} \quad (2.21)$$

การลดลงของปริมาตรหรือรัศมีของแกนในเนื่องจากการหายไปของสาร B หรือ A เขียนได้เป็น

$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B dV$$

$$-dN_B = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right)$$

$$= -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (2.22)$$

เมื่อ r_c คือรัศมีของแกนใน

แทนค่าสมการ (2.22) ในสมการ (2.21) จะได้

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_w C_{A_w} \quad (2.23)$$

จัดรูปใหม่แล้วอินทิเกรตจะทราบว่าแกนในลดลงกับเวลาอย่างไร เขียนได้เป็น

$$\left(-\rho_B/R^2\right) \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_w C_{A_w} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_p R}{3bk_p C_{As}} (1 - (r_c/R)^3) \quad (2.24)$$

ให้ τ เป็นเวลาที่ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ นั่นคือ $r_c = 0$ สมการ (2.24) เขียนได้เป็น

$$\tau = \frac{\rho_p R}{3bk_p C_{As}} \quad (2.25)$$

รัศมีของแกนในที่เหลืออยู่ เขียนในเทอมของเศษส่วนเวลาที่การเปลี่ยนแปลงอย่างสมบูรณ์ โดยหารสมการ (2.24) ด้วย สมการ (2.25) เป็น

$$t/\tau = (1 - (r_c/R)^3) \quad (2.26)$$

ซึ่งเขียนในเทอมเศษส่วนการเปลี่ยน (fractional conversion) ได้เป็น

$$\begin{aligned} 1 - X_p &= \frac{\text{ปริมาตรของแกนในที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา}}{\text{ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค}} \\ &= \frac{(4/3)\pi r_c^3}{(4/3)\pi R^3} \\ &= (r_c/R)^3 \end{aligned} \quad (2.27)$$

นั่นคือ

$$t/\tau = (1 - (r_c/R)^3) = X_p \quad (2.28)$$

ถ้าขั้นตอนที่ 2 คือ การแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าไปยังพื้นผิวของแกนที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็ว หรือถ้า ขั้นตอนที่ 3 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น A กับของแข็ง B ที่พื้นผิว เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็ว สามารถวิเคราะห์โดยทำเองเดียวกันโดยพิจารณาจากรูปที่ 2.8 ได้เป็นสมการที่นำมาใช้งาน ดังนี้

สำหรับการแพร่ของสารตั้งต้น A ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าไปยังพื้นผิวของแกนที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็ว มีสมการเป็น

$$t/\tau = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (2.29)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b \text{ De} C_{A_s}} \quad (2.30)$$

เมื่อ De คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (effective diffusion coefficient) ของสารตั้งต้นในชั้นผลิตภัณฑ์

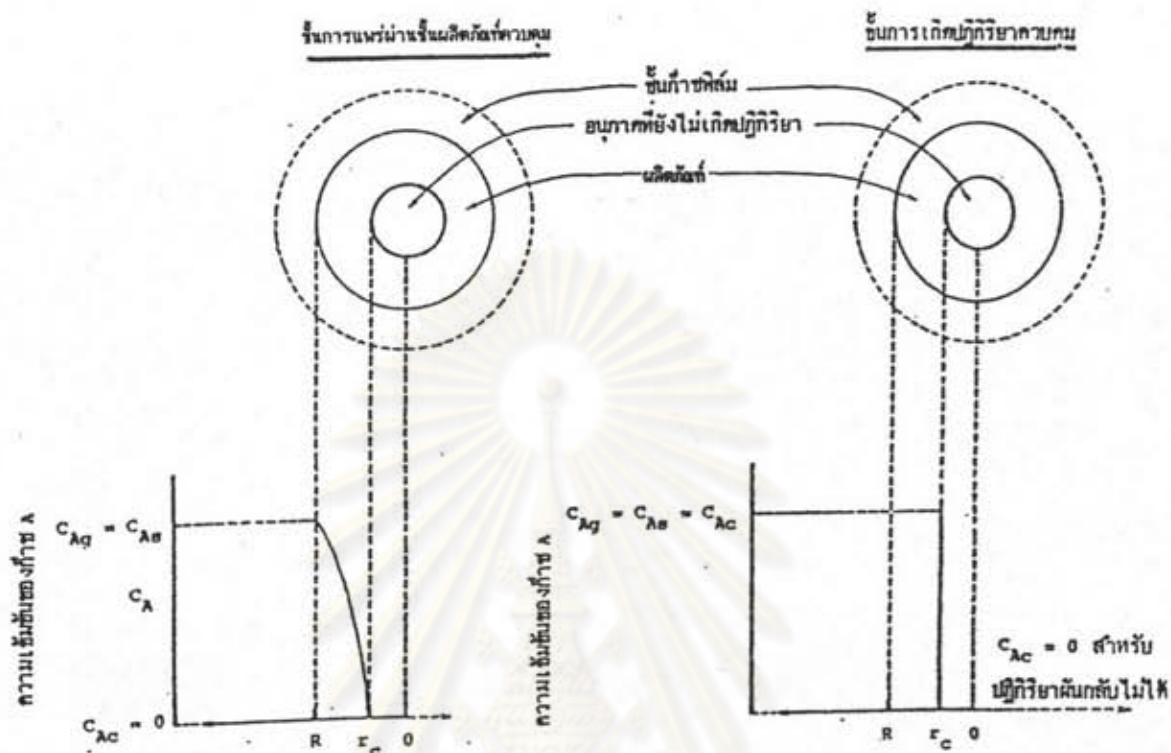
สำหรับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น A กับของแข็ง B ที่พื้นผิว เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็ว มีสมการเป็น

$$t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (2.31)$$

และ

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{A_s}} \quad (2.32)$$

เมื่อ k_s คือ ค่าคงที่อัตราเร็วอันดับหนึ่ง สำหรับปฏิกิริยาที่พื้นผิว



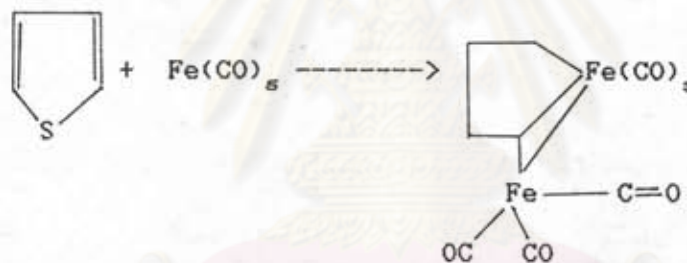
รูปที่ 2.8 อนุภาคที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว และเมื่อการเกิดปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว (Levenspiel, 1972)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.6 ผลงานวิจัยในอดีต

2.6.1 งานวิจัยในต่างประเทศ

C.R. Porter et.al. (1982) ศึกษาการขจัดกำมะถันอินทรีย์ออกจากถ่านหิน โดยให้ถ่านหินทำปฏิกิริยากับสารประกอบพวก metal carbonyl ($Fe(CO)_5$) และน้ำภายใต้สภาวะที่เป็นด่างปานกลาง ($pH = 7.5-10.7$) โดยใช้ถ่านหิน No.6 seam, Ohio ขนาด 200 เมช อุณหภูมิ 55-120 $^{\circ}C$ เวลา 4-72 ชม. ปริมาณถ่านหิน 100 กรัม ผสมกับสารละลายโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์แล้วเติม 75 % เมทานอล 600 มิลลิลิตร กวนให้เข้ากัน ผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปแล้วเติม ไอรอน เพนตาคาร์บอนิว 61.1 กรัม หลังปฏิกิริยาล้างด้วย 75 % เมทานอล แล้วจึงอบให้แห้ง ผลที่ได้สามารถลดปริมาณกำมะถันอินทรีย์ได้ร้อยละ 90 ปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันอินทรีย์ในถ่านหินเป็นดังสมการ



Luimila Lompa-Krzymien (1982) ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารละลาย cupric ions เป็นตัวออกซิไดซ์ สารละลายที่ใช้คือ คิวพริกคลอไรด์ (Cupric Chloride) และคอปเปอร์ซัลเฟต (Copper sulfate) ความเข้มข้น 5-10 % โดยน้ำหนัก ถ่านหินที่ใช้เป็นถ่านหิน Prince จาก Nova Scotia ที่มีปริมาณกำมะถันสูงประมาณ 5 % โดยน้ำหนัก ขนาดถ่านหิน 500 ไมโครเมตร ปริมาณถ่านหิน 2 กรัมต่อสารละลาย 10 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 150-200 $^{\circ}C$ ระยะเวลา 1-2 ชม. พบว่า สามารถขจัดกำมะถันได้หมด และปฏิกิริยาการออกซิไดซ์กำมะถันไฟไรต์ด้วย cupric ions (Cu^{2+}) จากสารละลาย $CuCl_2$ จะได้กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ดังปฏิกิริยา



T.Oshinowo และ O.Ofi (1987) ศึกษาการขจัดกำมะถันไฟไรต์โดยใช้สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ ($FeCl_3$) ความเข้มข้น 0.2 , 0.6 และ 1.0 M. ปริมาณถ่านหิน 150 , 170 และ 200 กรัมต่อลิตร ขนาดถ่านหิน -0.841 ถึง 0.595 , -0.595 ถึง 0.420 -0.420 ถึง +0.210 มม. อุณหภูมิ 60,75,90 และ 102 °ซ ระยะเวลา 1-12 ชม. ในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน อัตราการกวน 700 รอบต่อนาที พบว่า การขจัดกำมะถันไฟไรต์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและความเข้มข้น $FeCl_3$ เพิ่มขึ้น แต่จะลดลงเมื่อขนาดถ่านหินเพิ่มขึ้น ขนาดถ่านหินที่เหมาะสมคือ 0.105 มม. และที่อุณหภูมิ 102 °ซ ความเข้มข้น 1 M. ระยะเวลา 12 ชม. สามารถขจัดกำมะถันไฟไรต์ได้ร้อยละ 93

การศึกษาขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยาอาศัยแบบจำลอง Unreacted shrinking core พบว่า ขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยาสอดคล้องกับขั้นตอนควบคุมด้วยปฏิกิริยาเคมี

การศึกษาเกี่ยวกับอัตราเร็วปฏิกิริยา พบว่า สอดคล้องกับ two parameter pseudohomogeneous คือ

$$r = k(C_B/C_{B_0})^{2/3}C_A^{1/2}$$

เมื่อ C_B เป็นความเข้มข้นของกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหิน

C_A เป็นความเข้มข้นของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์

และพบว่าสำหรับอุณหภูมิ $55 < T < 105$ °ซ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเท่ากับ

$$k = 117.48 \exp(-20.233/RT)$$

E.Alper et.al.(1989) ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินลิกไนต์ Turkish ใน slurry ที่เป็นกรดและเบส โดยออกซิเจนที่ละลายเป็นตัวทำปฏิกิริยากับกำมะถันที่อยู่ในถ่านหิน สารละลายกรดที่ใช้คือ สารละลายกรดซัลฟูริก (pH 1.3-1.4) และสารละลายเบสที่ใช้คือ สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 0.2 M. (pH 11.5) อุณหภูมิ 125 , 150 และ 175 °ซ ความดันออกซิเจน 10 และ 15 atm ขนาดถ่านหิน 65-85 เมช การทดลองทำใน autoclave ขนาด 250 cm³ บรรจุ PTEF liner ปริมาณถ่านหิน 8 กรัมต่อสารละลาย 100 cm³ ผลการวิจัยพบว่า เมื่อใช้สารละลายกรด การขจัดกำมะถันไฟไรต์ลดลง แต่การขจัดกำมะถันอินทรีย์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และความดันออกซิเจนเพิ่มขึ้น ทำให้การขจัดกำมะถันรวมเพิ่มขึ้น เมื่อใช้สารละลายเบส การขจัดกำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันอินทรีย์เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและความดันออกซิเจนเพิ่มขึ้น

B.Mazunder et.al. (1989) ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์ (Organometallic compound) คือ โซเดียมเบนซอกไซด์ โซเดียมบิวทอกไซด์ และ โซเดียมเมทอกไซด์ ผลการทดลองพบว่า ที่ความดันปรกติและอุณหภูมิในการทดลองแปรตามจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ กำมะถันไฟไรต์และกำมะถันซัลเฟตถูกขจัดได้ถึงประมาณร้อยละ 90 และกำมะถันรวมถูกขจัดได้ประมาณร้อยละ 50 การขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดถ่านหินลดลง (-2.80 มม. ถึง -0.075 มม.) นอกจากนี้ตัวทำละลายยังสามารถนำกลับมาใช้ได้อีก (Regenerate) โดยการกลั่นได้มากกว่าร้อยละ 80

ปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันอินทรีย์โดยใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์เป็นดังนี้



เมื่อ R = methyl , n-butyl , benzyl

K.Kusakabe et.al. (1989) ศึกษาการขจัดกำมะถันและสารอินทรีย์ในถ่านหินก่อนการเผาไหม้โดยใช้อัลคาไลหลอมเหลว การทดลองแบ่งเป็น 2 วิธี คือ วิธี Molten alkali bath และวิธี Alkali impregnation หรือ Alkali solution วิธีแรกนั้นใช้ถ่านหินขนาดต่ำกว่า 200 ไมโครเมตร สารเคมีที่ใช้คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (ความชื้น 2 % โดยน้ำหนัก) และโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ (ความชื้น 15 % โดยน้ำหนัก) สัดส่วนของโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ใน molten bath คือ 46% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 623 เคลวิน ผลการทดลองพบว่า กำมะถันรวมและกำมะถันที่ถูกขจัดได้มากกว่าร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง ส่วนวิธีที่สองนั้น อัลคาไลมีส่วนโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ 52 % โดยน้ำหนัก ถ่านหินจะถูกเคลือบด้วยอัลคาไล เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นคอลัมน์ควอตซ์ โปร่งใส บรรจุลูกปัดแก้ว (glass beads) เต็มครึ่งล่างของคอลัมน์และวางถ่านหินที่เคลือบแล้วบนผิวของเบด ผ่านก๊าซไนโตรเจนในทิศทางสวนขึ้น อุณหภูมิ 648 เคลวิน พบว่า สามารถขจัดกำมะถันไฟไรต์ได้ร้อยละ 99 ขจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ร้อยละ 82 ขจัดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 87 และขจัดกำมะถันได้ร้อยละ 94

Y.Onganer et.al. (1989) ศึกษาจลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันด้วยกระบวนการ Meyers โดยใช้สารละลายเฟอริกคลอไรด์ (เตรียมได้โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวทำละลาย) ความเข้มข้น 1.0 , 0.8 และ 0.5 กิโลโมลต่อลูกบาศก์เมตร อัตราส่วนของเฟอริกไอออนต่อเหล็กทั้งหมดเป็น 1.0:1.0 , 0.8:1.0 , 0.6:1.0 อุณหภูมิ 50 , 70 และ 94°ซ อัตราการกวาด 500 รอบต่อนาที อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวคือ 1:6 ถ้ำนหินที่ใช้มีขนาด 850-425 , 250-180 และ 180-150 ไมโครเมตร ระยะเวลา 4 ชม.

ผลการวิจัยพบว่า การขจัดกำมะถันไพไรต์เพิ่มขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคถ้ำนหินลดลง ความเข้มข้นสารละลายไฮโดรคลอริกลดลง อัตราส่วนของเฟอริกไอออนต่อเหล็กทั้งหมดเพิ่มขึ้นและอุณหภูมิเพิ่มขึ้น

รูปแบบจำลองของปฏิกิริยาพบว่า สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

$$dX/dt = k_L(1-X)^2$$

เมื่อ k_L คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยา ขึ้นกับตัวแปรของปฏิกิริยา

X คือ สัดส่วนของกำมะถันไพไรต์ที่เปลี่ยนเป็นซัลเฟต

และสุดท้ายได้สมการที่แสดงถึงอัตราการเปลี่ยนไปของกำมะถันไพไรต์ไปเป็นซัลเฟต คือ

$$dX/dt = 268[H]^{-3/4}[Fe^{3+}]^{1/2}[Fe^{3+}/Fe_T]^{5/3}r^{-1/2}(1-X)^2 \exp(-37/RT)$$

2.6.2 ผลงานวิจัยในประเทศ

สมชัย อัครทิวา และ ประเสริฐ กลกิจสกุลผล (2526) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ้ำนหินเหมืองกระบี่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 นอร์มัล ใช้ถ้ำนหินขนาด 100-200 ไมครอน ที่อุณหภูมิ 80°ซ ความดัน 1 บรรยากาศ เวลา 1 ชม. ลดปริมาณกำมะถันรวมได้ร้อยละ 48 ลดปริมาณเถ้าได้ร้อยละ 10.3 และปริมาณความร้อนเพิ่มขึ้นร้อยละ 13.5

วิทยา ปันสุวรรณ (2527) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ้ำนหินเหมืองแม่เมาะด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟตความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยใช้ถ้ำนหินขนาด 100-250 ไมครอน

ปริมาณถ่านหิน 50 กรัมต่อสารละลาย 500 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 100°C เวลา 4 ชม. สามารถขจัดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 30 ขจัดเถ้าได้ร้อยละ 17 และสารละลาย Regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจนตลอดเวลา

กัณทิมา ศิริวิระชัย (2528) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินแหล่งแม่ตึบด้วยสารละลายโซเดียมเมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.2 M. ถ่านหินขนาด 150-250 ไมครอน ปริมาณถ่านหิน 100 กรัมต่อสารละลาย 500 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 100-120°C เวลา 1 ชม. ลดปริมาณกำมะถันรวมได้ร้อยละ 32.75 ลดปริมาณกำมะถันไพไรต์ได้ร้อยละ 60.56 ลดปริมาณกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 85.33 เมื่อใช้ออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยาด้วย โดยใช้ความดัน 1.44 - 3.85 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร สามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ร้อยละ 38.43 ลดปริมาณกำมะถันไพไรต์ได้ร้อยละ 66.20 และลดปริมาณกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 85.33

เอกชัย อานนท์กิจพานิช (2530) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินเหมืองแม่เมาะ ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้น 10-15 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรใน 0.1 นอร์มัลกรดซัลฟูริก ใช้ถ่านหินขนาดต่ำกว่า 250 ไมครอน ปริมาณถ่านหิน 30 กรัมต่อสารละลาย 300 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 25-30 °C เวลา 1-1.5 ชั่วโมง สามารถลดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 97.30 ลดกำมะถันอินทรีย์ได้ร้อยละ 9.50 ลดปริมาณเถ้าได้ร้อยละ 68.81 และค่าปริมาณความร้อนเพิ่มขึ้นร้อยละ 11.69 อัตราเร็วปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันไพไรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ขั้นตอนการควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นการควบคุมโดยการแพร่ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาของไพไรต์ (k_2) และค่าการแพร่ประสิทธิผล (De) คือ

$$\text{สำหรับถ่านหินเหมืองแม่เมาะ} \quad k_2 = 12.02 \times 10^6 \exp(-52.61 \times 10^5 / RT)$$

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

$$\text{สำหรับถ่านหินเหมืองป่าคา} \quad k_2 = 3.88 \times 10^6 \exp(-49.71 \times 10^5 / RT)$$

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

กฤษดา พลาฤทธิ์ (2532) ศึกษาการขจัดกำมะถันและเถ้าโดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชน์เบดของเหลว ใช้ถ่านหินแม่เมาะขนาด 0.5-1.0 และ 1.0-2.0 มม. ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารละลายกรดซัลฟูริก 0.05 M. เป็น 4,5,7 และ 10 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อัตราการไหลของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1.06, 1.25 และ 1.49 ลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 10, 20 และ 30 °ซ ปริมาณถ่านหิน 150 กรัมต่อสารละลาย 10 ลิตร ระยะเวลา 90 นาที ผลการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสม คือความเข้มข้นสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 7 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรในกรดซัลฟูริก 0.05 M. อัตราการไหลของสารละลาย 1.25 ลิตรต่อนาที ขนาดถ่านหิน 0.5-1.0 มม. อุณหภูมิ 20°ซ ระยะเวลา 60 นาที โดยลดเถ้าได้ร้อยละ 28.08 ลดกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 92.41 ลดกำมะถันไพไรต์ได้ร้อยละ 68.93 และลดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 36.12 อัตราเร็วปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันไพไรต์กับก๊าซออกซิเจนในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นอันดับสอง และขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วการเข้าทำปฏิกิริยา สอดคล้องกับการแพร่ของก๊าซออกซิเจนผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าสู่แกนกลางที่ยังไม่ทำปฏิกิริยา (diffusion through products layer control)

พัทธกรรณ์ เพชรานนท์ (2532) ศึกษาการขจัดกำมะถันไพไรต์ในถ่านหินโดยใช้สารละลายทองแดง ถ่านหินที่ใช้คือถ่านหินแม่เมาะขนาด 150-250, 250-500 และ 500-600 ไมโครเมตร ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต ($CuSO_4$) คือ 10 และ 20 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิ 120, 140 และ 150 °ซ ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ปริมาณกำมะถันต่อสารละลายเป็น 100 กรัม ต่อ 500 มิลลิลิตร ผลการทดลองพบว่า การขจัดกำมะถันและเถ้าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟตเพิ่มขึ้น อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ขนาดถ่านหินลดลง โดยสามารถขจัดกำมะถันไพไรต์ได้ร้อยละ 69.52 ขจัดกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 98.57 ขจัดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 36.77 และขจัดเถ้าได้ร้อยละ 24.90 อันดับปฏิกิริยาเคมีของไพไรต์เป็นอันดับสอง และขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาสอดคล้องกับการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าสู่แกนกลางที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา (diffusion through products layer control)

ตารางที่ 2.31 ผลตามวิจัยต่างประเทศ

ผู้ทำการวิจัย/ปี	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	ระยะเวลา	จนพอสถิติการจับกัมมันต์
R.A. Meyers 1973	สารละลายฟอสฟอรัสในรูป ของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่ละลายในกรดเกลือ	ขนาดกัมมันต์ < 74 ไมครอน ถึง 1.27 ซม. อุณหภูมิ 110–140°ซ ความดันปกติ เวลา 1/2–2 ชม. หรือสูงกว่า	กัมมันต์รวม 2–26 กัมมันต์โพสิทีฟ 4–52	-
R.A. Meyers 1973	สารละลายฟอสฟอรัส	ขนาดกัมมันต์ 10–100 เมช อุณหภูมิ 90–130°ซ สารละลาย Regenerate ที่ย สภาพหรือก๊าซออกซิเจน	กัมมันต์รวม 80 กัมมันต์โพสิทีฟ 90–95	-
C.R. Porter et al. 1982	สารประกอบพิกนิก- คาร์บอนิล [Fe(CO) ₅] และน้ำ	pH 7.5–10.7 อุณหภูมิ 55–120°ซ ระยะเวลา 2–15 ชม. ขนาดกัมมันต์ 200 เมช	กัมมันต์อินทรีย์ 87	-
Ludmila Lompa- Krzymien 1982	สารละลายคิวบิกคลอไรด์ (CuCl ₂)	ขนาดกัมมันต์ 35 เมช ความเข้มข้นสารละลาย 5 และ 10 % อุณหภูมิ 200°ซ ระยะเวลา 1 ชม.	กัมมันต์ > 90	-
T. Oshinowo และ O. Ofi 1987	สารละลายฟอสฟอรัส	กัมมันต์ขนาด -0.841 ถึง +0.595, -0.595 ถึง +0.420 -0.42 ถึง +0.21 และ -0.21 มม. อุณหภูมิ 60, 75, 90 และ 120°ซ ระยะเวลา 1–12 ชม. ความเข้มข้นสารละลาย 0.2–1 M. เครื่องปฏิกรณ์แบบกวน อัตราการ กวน 700 รอบต่อนาที	กัมมันต์โพสิทีฟ 93 กัมมันต์ลบ 92	กัมมันต์โพสิทีฟ อินทรีย์ 2/3 (Two parameter pseudo homogeneous) $k = 117.48e^{(-20233/RT)}$ เมื่อ $55 < T < 105$ $r = k(C_B C_{Bo})^{2.5} C_A^{1/2}$
E. Alper et al. 1989	สารละลายฟอสฟอรัส (pH 1.3–10.4) สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 0.2 M. (pH 11.5)	ขนาดกัมมันต์ 65–85 เมช อุณหภูมิ 125, 150 และ 175°ซ ความดันออกซิเจน 10 และ 15 บรรยากาศ การทดลองทำใน autoclave ขนาด 250 cm ³ บรรจุ PTFE liner ปริมาณกัมมันต์ 8 กรัม / 100 ลบ.ซม.		-

ผู้ศึกษาวิจัยปี	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	ระยะเวลา	ผลการศึกษารวมถึงกำหนด
B. Mazumder et al. 1989	สารประกอบโลหะอินทรีย์ (Organometallic compounds) ทั้งเป็น aliphatic และ aromatic	ขนาดถ่านหิน -2.8 ถึง -0.075 มิลลิเมตร ความดันปกติ อุณหภูมิแปรตามจุดเดือด สารละลายที่ใช้ Recovery สารละลายไซทราลลัน	กำหนดที่อัลเฟท 100 กำหนดที่รวม 50	-
K. Kusakabe et al. 1989	อัลคาไลฟลูออโรซิลิเกต โซเดียมไฮดรอกไซด์ (ความเข้มข้น 2 % โทย นน.) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (ความเข้มข้น 15 % โทย นน.)	สัดส่วนโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 46 % และ 52 % โทย นน. อุณหภูมิ 623 เคลวิน นำการทดลอง 2 วิธี คือ วิธี Molten alkali bath และ Alkali impregnation ซึ่ง เครื่องปฏิกรณ์เป็นคอลัมน์คอลวนต์ ไบรโซ ผ่านไนโตรเจนในดิส ส่วนชั้น	กำหนดที่รวม 87 กำหนดที่อัลเฟท 99 กำหนดที่ไฮไฟท์ 95 กำหนดที่อินทรีย์ 82	-
Y. Organer et al. 1989	สารละลายฟลูออโรซิลิเกต (มีสารละลายไฮโดร-คลอริก เป็นตัวทำละลาย)	ขนาดถ่านหิน 850-425 250-180 และ 180-150 m ความเข้มข้นสารละลาย 1.0, 0.8 และ 0.5 กิโลโมล / ลบ.ม. ความเข้มข้นสารละลาย ไฮโดรคลอริก 0.5, 0.8 และ 1.1 กิโลโมล / ลบ.ม. $[Fe^{3+}] / [Fe_T]$ เป็น 1.0 : 1.0, 0.8 : 1.0, 0.6 : 1.0 อุณหภูมิ 50, 70 และ 94 °C อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว เป็น 1 : 6 ระยะเวลา 90 นาที	กำหนดที่ไฮไฟท์ 83.5	กำหนดที่ไฮไฟท์เป็น อันดับ 2 $k = 268e^{(-37/RT)}$ $dX/dt = k_L(1-X)^2$ $dX/dt = 268[H]^{-3/4}[Fe^{3+}]^{1/2} [Fe^{3+}/Fe_T]^{3/4} r^{-1/2} (1-X)^2 e^{(-37/RT)}$

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 ผลงานวิจัยในประเทศ

ผู้ทำการวิจัย/ปี	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	ข้อสังเกต	งานพลศาสตร์การกำจัดกำหนด
สมชัย อัครวิภา และประเสริฐ กลีทีจุลกุลผล 1983	สารละลายโซเดียม ไฮดรอกไซด์	ถ่านหินหม้อหุงข้าว ขนาด 100–200 ไมครอน อุณหภูมิ 80 °ซ ความดัน 1 บรรยากาศ ระยะเวลา 1 ชม. ความเข้มข้นสารละลาย 1 N	กำหนดทั้งหมด 48	-
วิทยา ปิ่นสุวรรณ 1984	สารละลายฟอสฟอรัส	ถ่านหินแม่เมาะขนาด 100–250 ไมครอน อุณหภูมิ 100 °ซ เครื่องปฏิกรณ์แบบถักวนไม่ต่อเนื่อง อัตราการหมุน 1000–1400 รอบ ต่อนาที ระยะเวลา 4 ชม. ปริมาณถ่านหิน 50 กรัมต่อสาร ละลาย 500 มิลลิลิตร สารละลาย Regenerate ท้าย ก๊าซออกซิเจนตลอดเวลา	กำหนดทั้งหมด 30	-
กัณดินา ศิริวิระชัย 1985	สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต	ถ่านหินแหล่งแม่เมาะ ขนาด 150–250 ไมครอน อุณหภูมิ 100–200 °ซ ระยะเวลา 1 ชม. ปริมาณถ่านหิน 100 กรัม/ 500 มล.	กำหนดทั้งหมด 32.75 กำหนดขั้นซัลเฟต 85.33 กำหนดขั้นโพไซท์ 60.56	-
เอกชัย อานนท์จิราพันธ์ 1987	สารละลายไฮโดรเจน – เปอร์ออกไซด์ 10–15 % โดย นน. ใน 0.05 M. กทม อัลลูมิเนียม	ถ่านหินหม้อหุงข้าวแม่เมาะและหม้อ หุงข้าว ขนาด < 500 ไมครอน อุณหภูมิ 25–30 °ซ ระยะเวลา 60–90 นาที ปริมาณถ่านหิน 30 กรัม/300 มล. เครื่องปฏิกรณ์ถักวนแบบไม่ต่อเนื่อง อัตราการหมุน 1000–2000 รอบ ต่อนาที	กำหนดทั้งหมด 97.3	กำหนดขั้นโพไซท์เป็น อันดับ 2 ถ่านหินหม้อหุงข้าวแม่เมาะ $k = 12.02 \times 10^6 e^{(-32.64 \times 10^3 / RT)}$ $De = 1.78 \times 10^{-5} e^{(-33.2 \times 10^3 / RT)}$ ถ่านหินหม้อหุงข้าวป่าตา $k = 3.88 \times 10^6 e^{(-37.7 \times 10^3 / RT)}$ $De = 1.15 \times 10^{-5} e^{(-33.1 \times 10^3 / RT)}$

ผู้ทำการวิจัย/ปี	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	ร้อยละการลด	จลนพลศาสตร์การกำจัดกัมมันต์
กฤษฎา พลาฤณี 1989	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ใน 0.05 M. สารละลาย กาทซัลฟริก	เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไบท ของเหลว ก่อกวนแม่เหล็กขนาด 0.5-1.0 และ 1.0-2.0 มม. ความเข้มข้นสารละลายเป็น 4,5,7 และ 10 % นน./ปริมาตร อัตราการไหลสารละลาย 1.06, 1.25 และ 1.49 ลิตร/นาที อุณหภูมิ 10, 20 และ 30°C ปริมาณก่อกวน 150 กว./ 10 ลิตร ระยะเวลา 90 นาที	ก่อกวนรวม 36.12 ก่อกวนซัลเฟต 92.41 ก่อกวนโฟโต 68.93	ก่อกวนโฟโตเป็น อันดับ 2 $k = 61.08e^{(-26.56 \times 10^5 / RT)}$ $De = 1.55 \times 10^{-7} e^{(-16.4 \times 10^5 / RT)}$
พัทธวาทน์ เพชรานนท์ 1989	สารละลายคลอรีนซัลเฟต	ก่อกวนแม่เหล็กขนาด 150-250 250-500 และ 500-600 ไมครอน ความเข้มข้นสารละลาย 10 % และ และ 20 % โทษ นน./ปริมาตร อุณหภูมิ 120, 140 และ 150°C ปริมาณก่อกวน 100 กว./ 500 มล. ระยะเวลา 1 ชม.	ก่อกวนรวม 36.77 ก่อกวนซัลเฟต 98.57 ก่อกวนโฟโต 69.52	ก่อกวนโฟโตเป็น อันดับ 2 สารละลายคลอรีนซัลเฟต 20 % $k = 18.71 \times 10^8 e^{(-96.5 \times 10^5 / RT)}$ $De = 7.49 \times 10^{-2} e^{(-75.6 \times 10^5 / RT)}$
มนต์โล แพทย์พันธ์เจริญ 1992	สารละลายฟอริกคลอไรต์ และ สารละลายฟอริกซัลเฟต	ก่อกวนแม่เหล็กขนาด 150-250 250-500 และ 500-750 ไมครอน ความเข้มข้นสารละลาย 0.5, 0.8 และ 1.0 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 50, 70 และ 120°C ปริมาณก่อกวน 100 กว./ 500 มล. ระยะเวลา 4 ชม. อัตราการกวน 500 รอบ/นาที	สารละลายฟอริกคลอไรต์ ก่อกวนรวม 40.06 ก่อกวนซัลเฟต 97.01 ก่อกวนโฟโต 70.25 สารละลายฟอริกซัลเฟต ก่อกวนรวม 41.10 ก่อกวนซัลเฟต 96.41 ก่อกวนโฟโต 71.77	ก่อกวนโฟโตเป็น อันดับ 2 สารละลายฟอริกคลอไรต์ $k = 5.1 \times 10^{-2} e^{(-14.30 \times 10^5 / RT)}$ $De = 5.1 \times 10^{-8} e^{(-15.4 \times 10^5 / RT)}$ สารละลายฟอริกซัลเฟต $k = 6.3 \times 10^{-2} e^{(-14.30 \times 10^5 / RT)}$ $De = 2.4 \times 10^{-8} e^{(-12.45 \times 10^5 / RT)}$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย