

### วารสารปริทัศน์

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงจากใต้พิภพ (fossil fuel) ชนิดหนึ่งซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงที่ใช้เวลานานนับล้านปีของการสะสมตัวของซากพืช ภายใต้สภาวะแวดล้อมที่เหมาะสมของกระบวนการทางธรณีวิทยา โดยได้รับอิทธิพลจากความดันและความร้อนของผิวโลก แล้วกลายเป็นพีท(peat) ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงภายในทั้งทางเคมีและกายภาพ แล้วค่อยๆ เปลี่ยนเป็นถ่านหินชนิดต่างๆ โดยมีคาร์บอน(C) เป็นธาตุองค์ประกอบหลัก และมีแร่ธาตุต่าง ๆ เจือปนอยู่ด้วย เช่น ซิลิกอน(Si), ไนโตรเจน(N) และกำมะถันรวม(S) ถ่านหินมีความแตกต่างกันในทางกายภาพและทางเคมี ขึ้นอยู่กับชนิดของสารต้นกำเนิด อัตราการเปลี่ยนแปลง และปริมาณเถ้า

#### การแบ่งลำดับคักดี (rank) ของถ่านหิน

การจำแนกชนิดของถ่านหินตามคักดี (rank) โดยวิธีมาตรฐานของอเมริกา (America Society for Testing Materials , ASTM ) ดังตารางที่ 2.1 ซึ่งพิจารณาค่าความร้อนคงที่ ค่าความร้อน และลักษณะ agglomeration สามารถแบ่งถ่านหินออกได้เป็น 4 ชั้น(เกริกชัย สุกัญจน์จติ, 2529) ดังนี้

ก. แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินคุณภาพดีที่สุด มีสีดำเป็นเงามัน ความวาวสูง แข็งมาก ปริมาณคาร์บอนคงที่สูงกว่าร้อยละ 86 ขึ้นไป ปริมาณความชื้นต่ำมาก และมีค่าความร้อนสูงแต่จุดติดไฟยาก

ข. บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินเนื้อแน่น แข็ง มีสีดำ ลักษณะมันวาว ปริมาณคาร์บอนคงที่ร้อยละ 69-86 ให้ค่าความร้อนสูง ใช้ในอุตสาหกรรมถลุงโลหะ



ค. ซับบิทูมินัส (Subbituminous) เป็นถ่านหินที่มีสีน้ำตาลซีดๆ ให้ค่าความร้อนสูงกว่าลิกไนท์

ง. ลิกไนท์ (Lignite) เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำสุด วิวัฒนาการมาจากพีท มีซากพืชปรากฏอยู่เล็กน้อย มีปริมาณความชื้นและออกซิเจนค่อนข้างสูง ให้ค่าความร้อนต่ำ

นอกจากนี้ยังมีการแบ่งถ่านหินตามระบบมาตรฐานระหว่างประเทศ (International System) พิจารณาจากค่าสารระเหย (Volatile matter) และค่าความร้อน (Heating value)

## 2.1 องค์ประกอบและโครงสร้างของถ่านหิน

ถ่านหินโดยทั่วไปจะมีองค์ประกอบหลัก คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และมีธาตุต่างๆ เป็นสิ่งเจือปน เช่น กำมะถัน ไนโตรเจน เหล็ก แคลเซียม อลูมิเนียม ซิลิกอน แมงกานีส โบแทสเซียม โซเดียม และติตาเนียม นอกจากนี้ยังมีธาตุอื่นปนอยู่บ้างขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อม และกระบวนการเกิดถ่านหิน (Coalification) คาร์บอนเป็นธาตุที่เป็นแกนหลักและมีมากที่สุดในโครงสร้างถ่านหิน ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการให้พลังงานเกิดจากอินทรีย์สาร โดยมีธาตุไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถันประกอบรวม รวมเรียกล้วนนี้ว่า maceral matter (organic coal matrix) ส่วนธาตุอื่นที่รวมกันเป็นสารประกอบอินทรีย์แทรกในเนื้อถ่านหินหรือรวมเป็นก้อนอย่างเห็นได้ชัด เรียกว่า mineral matter (crystalline inorganic compounds) (Meyers, 1981) เมื่อเกิดการเผาไหม้ถ่านหิน maceral จะให้ความร้อนและก๊าซจากการเผาไหม้ (flue gas) ส่วนของ mineral จะกลายเป็นเถ้า (ash) ซึ่งคือส่วนที่เหลือจากการเผาไหม้ ที่อุณหภูมิสูงๆ สารประกอบของแร่ธาตุบางตัวจะสลายตัวเป็นก๊าซ เช่น กำมะถันสลายตัวเป็นก๊าซให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์และเหล็กเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก ซึ่งเป็นส่วนประกอบในเถ้า

โครงสร้างทางเคมีหรือสูตรโมเลกุลของถ่านหินยังไม่ทราบแน่ชัด แต่นักวิทยาศาสตร์คาดว่าถ่านหินประกอบด้วยโมเลกุลของวงแหวนอะโรมาติก (aromatic) และไฮโดรอะโรมาติก (hydroaromatic) เชื่อมกันด้วยโมเลกุลอะลิฟาติก (aliphatic) ภายในโมเลกุลยังประกอบด้วยอะตอมของธาตุออกซิเจน ไนโตรเจน กำมะถัน และกรุปฟังก์ชัน (functional group)



ตารางที่ 2.1 การแบ่งถ่านหินตามคักดีโดยวิธี ASTM D 388

**Classification of Coals by Rank<sup>1</sup>**

Class	Group	Fixed Carbon Limits, percent <sup>1</sup> (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Volatile Matter Limits, percent (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Calorific Value Limits, Btu per pound (Moist, Mineral-Matter-Free Basis)		Agglomerating Character
		Equal or Greater Than	Less Than	Greater Than	Equal or Less Than	Equal or Greater Than	Less Than	
I. Anthracite	1. Meta-anthracite	98	...	...	2	...	...	nonagglomerating
	2. Anthracite	92	98	2	8	...	...	
	3. Semianthracite <sup>c</sup>	86	92	8	14	...	...	
II. Bituminous	1. Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	...	...	commonly agglomerating <sup>2</sup>
	2. Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	...	...	
	3. High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	14 000 <sup>b</sup>	...	
	4. High volatile B bituminous coal	...	...	...	...	13 000 <sup>b</sup>	14 000	
	5. High volatile C bituminous coal	...	...	...	...	11 500	13 000	
III. Subbituminous	1. Subbituminous A coal	...	...	...	...	10 500	11 500	agglomerating
	2. Subbituminous B coal	...	...	...	...	9 500	10 500	
	3. Subbituminous C coal	...	...	...	...	8 500	9 500	
IV. Lignite.	1. Lignite A	...	...	...	...	6 500	8 500	nonagglomerating
	2. Lignite B	...	...	...	...	...	6 500	

<sup>1</sup> This classification does not apply to certain coals, as discussed in Note 1.

<sup>2</sup> Moist refers to coal containing its natural inherent moisture but not including visible water on the surface of the coal.

<sup>3</sup> If agglomerating, classify in low-volatile group of the bituminous class.

<sup>4</sup> Coals having 69% or more fixed carbon on the dry, mineral-matter-free basis shall be classified according to fixed carbon, regardless of calorific value.

<sup>5</sup> It is recognized that there may be nonagglomerating varieties in these groups of the bituminous class, and that there are notable exceptions in high volatile C bituminous group.

ที่มา : ASTM Standards, 1985.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินแหล่งต่างๆในประเทศไทย

รายการที่ทำการวิเคราะห์	Lignite	Subbituminous		Bituminous High Volatile				Semi- Anthra cite	Anthra cite
	A	C	B	A	C	B	A		
ความชื้น (moisture),%	36.14	13.87	10.49	8.05	8.71	5.99	2.71	5.08	1.81
เถ้า (ash),%	5.86	13.62	36.32	33.49	21.14	7.29	6.67	21.11	12.89
สารระเหย (volatile matter),%	27.39	39.07	26.82	28.36	33.28	32.58	33.08	8.24	8.04
คาร์บอนคงตัว (fixed carbon),%	30.61	33.44	26.37	30.10	36.87	54.15	57.54	65.57	77.26
ค่าความร้อน (heating value), cal/g	3,942	4,380	3,330	3,968	4,935	6,812	7,557	5,944	7,705
ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity)	1.30	1.50	1.55	1.61	1.36	1.36	1.36	1.63	1.48
คาร์บอน (carbon),%	42.38	51.03	33.90	37.76	49.33	-	-	-	80.19
ไฮโดรเจน (hydrogen),%	6.75	4.02	3.17	3.14	4.18	-	-	-	2.87
ไนโตรเจน (nitrogen),%	1.38	0.23	0.65	0.71	0.99	-	-	-	-
กำมะถัน (sulfur),%	1.71	0.53	4.95	7.37	5.15	0.80	1.08	0.46	0.80
ออกซิเจน (by difference),%	41.92	30.57	21.01	17.53	19.21	-	-	-	3.25

ที่มา : ข่าวสารการธรณี, 2529.



ตารางที่ 2.3 ชั้นคุณภาพของถ่านหินในแหล่งต่างๆจากผลการวิเคราะห์

แหล่งกำเนิดถ่านหิน	Lignite	Subbituminous			Bituminous High Volatile			Semi- Anthracite	Anthracite
	A	C	B	A	C	B	A		
1. จ. เชียงใหม่									
1.1 ต. บ่อหลวง อ. ออด	x	x	x						
1.2 ต. บ่อสลี อ. ออด	x	x	x						
2. อ. ลี้ จ. ลำพูน	x	x	x						
3. จ. ลำปาง									
3.1 อ. แจ้ห่ม	x	x							
3.2 ต. กล้ายแหะ อ. เมือง	x	x							
3.3 อ. แม่ทะ	x	x	x						
3.4 อ. แม่เมาะ	x	x							
3.5 ต. แม่ติบ อ. งาว		x	x						
4. จ. อุตรดิตถ์									
4.1 อ. น้ำป่าด						x			
4.2 อ. ฟากท่า				x	x				
5. อ. นาค้าง จ. เลย								x	x
6. อ. นากลาง จ. อุตรธานี									x
7. จ. ตาก									
7.1 อ. ท่าสองยาง		x		x					
7.2 อ. อัมพาง		x	x						
7.2 อ. แม่ระมาด								x	
8. อ. หองห้วยปลีอง จ. เพชรบุรี					x	x	x		
9. จ. สุราษฎร์ธานี									
9.1 ต. กรูด อ. พุนนิน		x	x						
9.2 ต. พ่วงพรมคร อ. เคียนซา	x	x	x	x	x				
10. อ. ท่งสง จ. นครศรีธรรมราช					x				
11. ต. สีนุ่น อ. เขานม จ. กระบี่	x	x							
12. อ. สะเตา จ. สงขลา	x	x							

ที่มา : ข่าวสารการธรณี, 2529.



ต่างๆรวมอยู่ด้วย (Blaustein, 1981) ดังรูป 2.1 แสดงโมเลกุลสมมติของถ่านหิน

โครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน ตามสมบัติทางเคมี คือ ส่วนโครงสร้างอินทรีย์ (organic structure) และส่วนที่เป็นสารประกอบแร่ธาตุ

### 2.1.1 โครงสร้างอินทรีย์

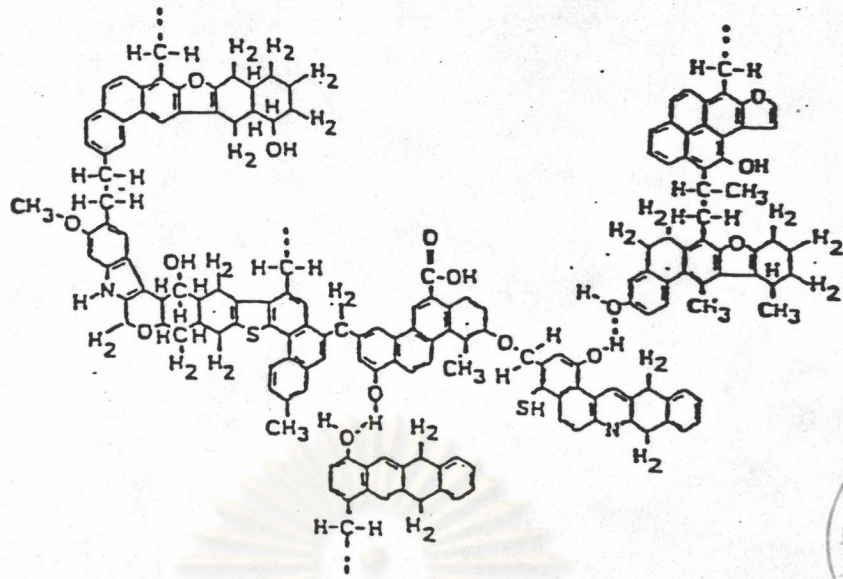
โครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหินประกอบด้วยคาร์บอนประมาณ 70-79 ส่วน ไฮโดรเจน 3-5 ส่วน ออกซิเจน 1-2 ส่วน กำมะถันและไนโตรเจน 1-2 ส่วนโดยน้ำหนัก เมื่อไม่คิดความชื้น และเมื่อเทียบอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของธาตุ (atomic ratio) พบว่า ไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในโครงสร้างถ่านหิน ซึ่งเมื่อค่าดีของถ่านหินสูงขึ้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอน และออกซิเจนต่อคาร์บอนจะลดลง

การศึกษาสารประกอบอินทรีย์ในโครงสร้างถ่านหิน โดยใช้สเปกโตรสโคปี โครมาโตกราฟี หรือวิธีทางเคมีอื่นๆ ยังไม่สามารถสรุปได้ว่า โครงสร้างที่แน่นอนของถ่านหินเป็นอย่างไร แต่จากงานวิจัยของนักวิทยาศาสตร์ต่างๆ พอจะทราบได้ว่า สารประกอบอินทรีย์ในโมเลกุลของถ่านหินเป็นสารประกอบพวก เบนซิน ไฮโคลเฮกเซน ไฮโคลเฮกซาโนน เมทิลีน ฟีนอล ฟีนอลิเทอร์ โพลีเมทิลีน ฟีนทรีนและสารประกอบไฮโดรอะโรมาติก เช่น คาร์บาโซล เบนซาทิโอฟีน และไพริดีน นอกจากนี้ยังมีกรุปฟังก์ชัน (functional group) คือ ไฮดรอกซี คาร์บอกซี อะมิโน และไทออล ดังแสดงในรูป 2.2 , 2.3 และ 2.4

### 2.1.2 สารประกอบแร่ธาตุ

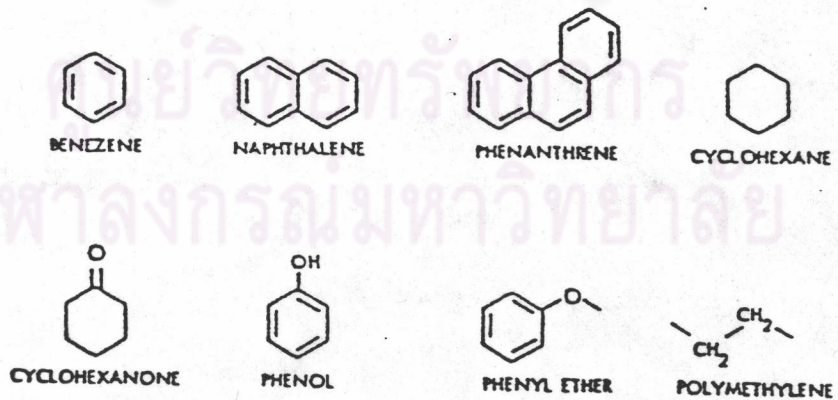
ธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักในส่วน mineral matter คือ ซิลิกอน นอกจากนี้ยังมีอลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม ดิเตเนียม โซเดียม และโปแตสเซียม ซึ่งรวมตัวกันอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์โดยสารประกอบแร่ธาตุจะจับแน่นกับส่วน maceral ซึ่งทำการขจัดได้ยาก หรืออาจจับกันอย่างหลวมๆจะแยกออกได้ด้วยวิธีทางกายภาพ แร่ที่พบมากเป็นพวก aluminosilicate (clay) คือ illite kaolinite ดังตารางที่ 2.4





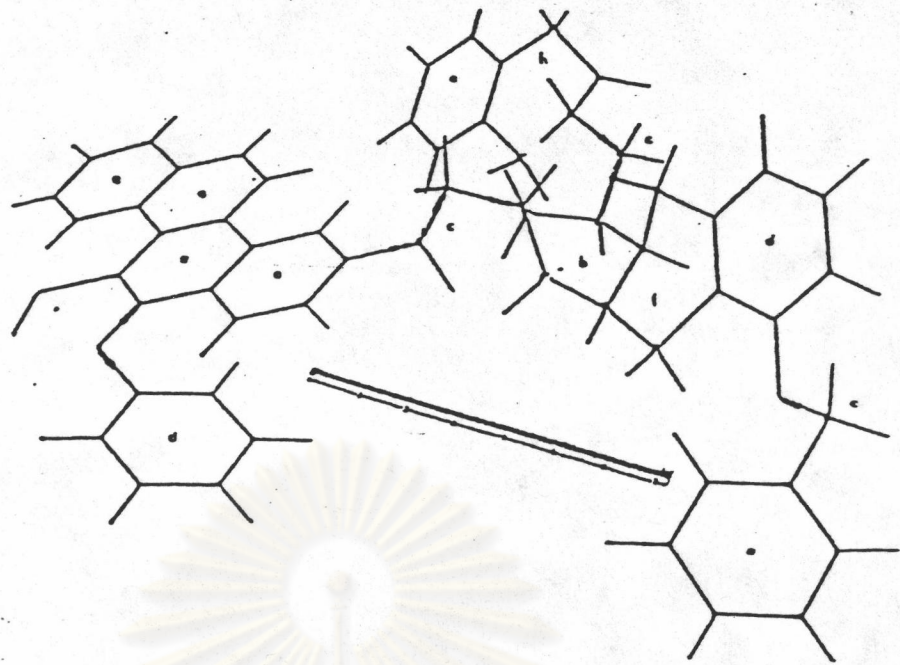
$\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{OH} \end{matrix}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{H} \end{matrix}$  คือ functional groups  
 $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$  คือ aliphatic bridges

รูปที่ 2.1 โมเลกุลสมมติของถ่านหิน (Blaustein, 1981)



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างสารประกอบอินทรีย์ในถ่านหิน (Meyers, 1981)

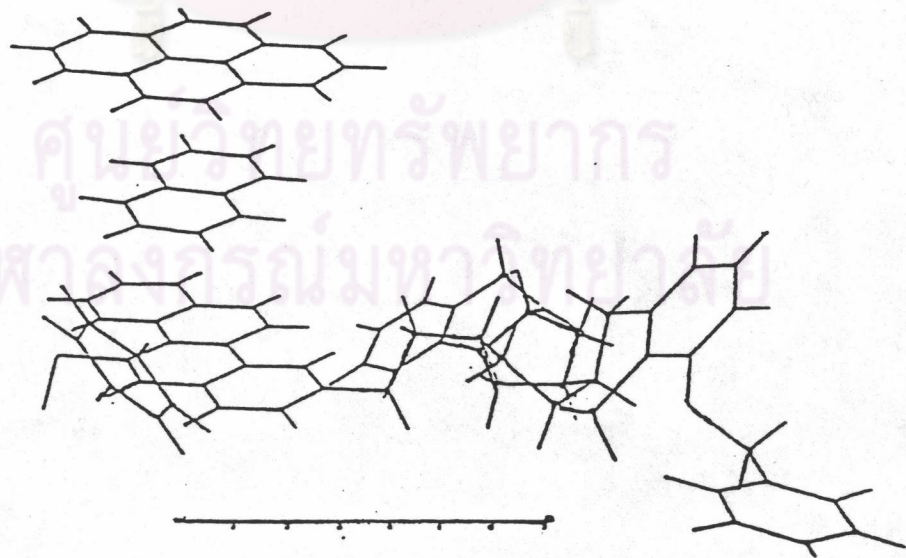




รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหิน : scale bar 7A° (5)

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

ที่มา : Meyers, 1981



รูปที่ 2.4 Coal Organic Crystalline Structure : scale bar 7 A°

(Meyers, 1981)



ตารางที่ 2.4 แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน

Mineral group	Mineral	Formula
Aluminosilicate (clay)	Illite	$(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6 - \text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}$
	Kaolinite	$(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$
Sulfide	Pyrite	$\text{FeS}_2$
Carbonates	Dolomite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	Ankerite	$2\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$
	Calcite	$\text{CaCO}_3$
Silica	Quartz	$\text{SiO}_2$

ที่มา : Meyers, 1981

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## 2.2 การจำแนกชนิดและลักษณะของกำมะถันในถ่านหิน

กำมะถันเป็นธาตุในถ่านหินที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนอุปกรณ์การเผาไหม้ และก่อให้เกิดมลภาวะเป็นพิษหลังการเผาไหม้ถ่านหิน ปริมาณกำมะถันรวมที่มีอยู่ในถ่านหิน พบตั้งแต่ 0.1-10 % โดยน้ำหนัก (Eliot, 1978) กำมะถันในถ่านหินมีรูปแบบต่างๆ แบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

### 2.2.1 กำมะถันอนินทรีย์ (inorganic sulfur) แบ่งเป็น 2 รูปแบบคือ

#### ก. กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur)

กำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน พบในลักษณะของสารประกอบโลหะซัลไฟด์ คือ แร่ไพไรต์ (pyrite) และ แร่มาร์คาไซต์ (marcasite) แร่ทั้งสองชนิดนี้มีสูตรเคมีเหมือนกันคือ  $FeS_2$  แต่มีโครงสร้างผลึกและคุณภาพทางกายภาพแตกต่างกัน โดยแร่ไพไรต์มีโครงสร้างผลึกแบบ cubic มีความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 5 ส่วนแร่มาร์คาไซต์มีโครงสร้างผลึกแบบ rhombic ซึ่งมีความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 4.87 เมื่อเทียบกับถ่านหินซึ่งมีความถ่วงจำเพาะอยู่ระหว่าง 1.3 - 1.8 และไม่ละลายน้ำ จากคุณสมบัติที่ต่างกันด้านความถ่วงจำเพาะนี้ สามารถแยกกำมะถันไพไรต์ออกจากถ่านหินโดยวิธีทางกายภาพ คือ specific gravity separation ได้ ส่วนกำมะถันที่มีขนาดเล็กมาก อาจจะแทรกอยู่ในเนื้อถ่านหิน การขจัดเป็นไปได้อย่างต้องใช้วิธีทางเคมี (Eliot, 1978 ; Meyers, 1981)

ขนาดของไพไรต์ที่พบในถ่านหินมีหลายรูปแบบ คือ (Meyers, 1981)

- Epigenetic : ขนาดใหญ่มากกว่า 50 ไมครอน
- Syngenetic : เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กประมาณ 5-50 ไมครอน
- Finely intergrown ultrafine pyrite : เป็นผลึกขนาดเล็กมาก มีขนาดเล็กกว่า 5 ไมครอน

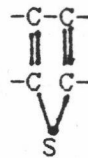


ข. กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulfur)

กำมะถันซัลเฟตจะพบในลักษณะของโลหะซัลเฟต เช่น แคลเซียมซัลเฟต ( $\text{CaSO}_4$ ) สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก ( $\text{FeSO}_4$ ) สารประกอบซัลเฟตของทองแดง ( $\text{CuSO}_4$ ) สารประกอบแมกนีเซียมซัลเฟต ( $\text{MgSO}_4$ ) หรืออาจพบในลักษณะของแรยิปซัม (gypsum)

2.2.2 กำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur) (Eliot, 1978; Meyers, 1981; Nishioka, 1986)

กำมะถันอินทรีย์มีประมาณร้อยละ 30 - 70 ของปริมาณกำมะถันรวมในถ่านหิน พบกระจายกระจายทั่วไปในถ่านหินอยู่ในลักษณะ โครงสร้างทางเคมีหลายรูปแบบที่ซับซ้อน ส่วนมากเป็นสารประกอบพวก heterocyclic ซึ่งมีพันธะเสถียรมาก มีสูตรโครงสร้างเป็น

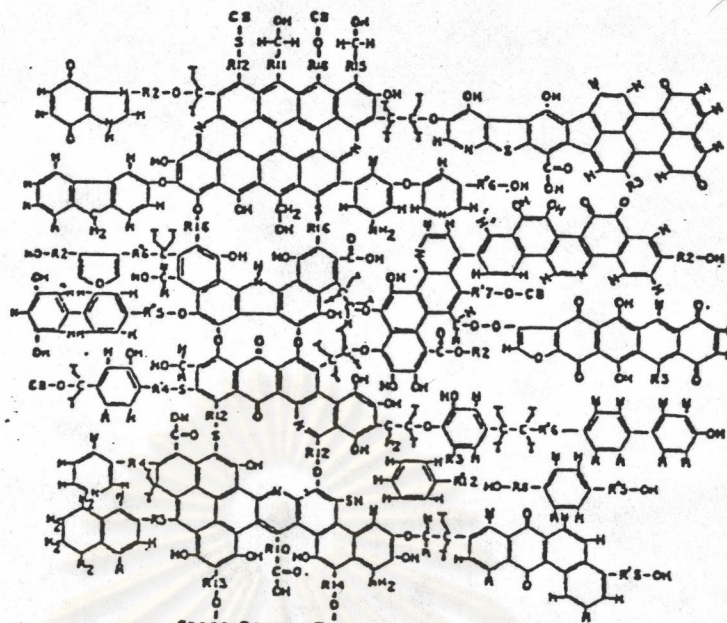


Thioether ( $\text{R-S-R'}$ )      mercaptan ( $\text{R-S-H}$ )

sulfide ( $\text{R-S-R'}$ )      disulfide ( $\text{R-S-S-R'}$ )      และ Thiophenol ( $\text{C-S-H}$ ) เป็นต้น ตัวอย่างลักษณะ โครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์แสดงในรูป 2.5 และตัวอย่างลักษณะ โครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวก ไดซัลไฟด์ในถ่านหินแสดงในรูป 2.6

เนื่องจากกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่เสถียรมาก จึงไม่สามารถกำจัดด้วยวิธีทางกายภาพได้ ต้องใช้วิธีทางเคมีทำลายพันธะเคมีระหว่างกำมะถันกับคาร์บอน และเนื่องจากกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างซับซ้อน ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์ปริมาณจึงไม่สามารถทำได้โดยตรง นอกจากนั้นปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการกำจัดกำมะถันไพไรต์ใช้ไม่ได้กับกำมะถันอินทรีย์ เพราะกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่เสถียรมากกว่าและไม่ไว (reactive) ต่อปฏิกิริยาเท่าไพไรต์

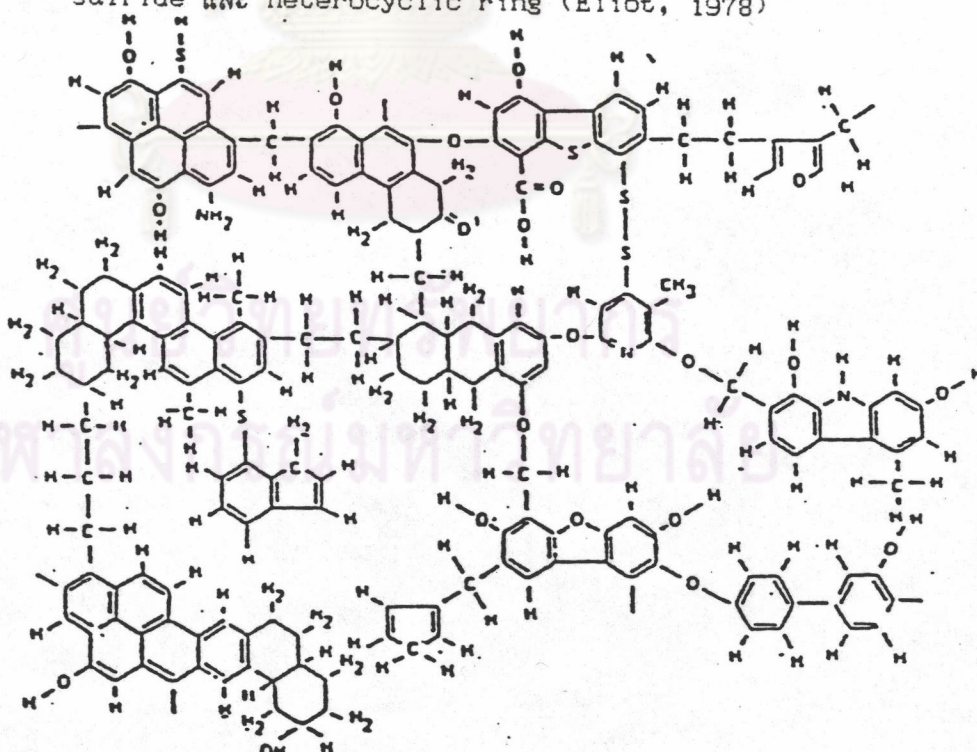




CROSS BONDING TO MORE HETEROCYCLIC GROUPS

- R<sup>n</sup>N = Alicyclic rings of N carbons.
- RN = Alkyl side chain of N carbons.
- R<sup>n</sup>N = Unsaturated alkyl side chain of N carbons.
- CB = Cross bonding by O or S to new heterocyclic groups with side chains.
- 1 = Tetrahedral 3 dimensional C-C bonds, C-O bonds and C-S bonds.

รูปที่ 2.5 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ที่มีสารประกอบพวก mercapton, sulfide และ heterocyclic ring (Eliot, 1978)



รูปที่ 2.6 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไดซัลไฟด์ในโครงสร้างถ่านหิน (Eliot, 1978)



### 2.3 กระบวนการขจัดกำมะถันในถ่านหิน

เนื่องจากปริมาณเถ้าและกำมะถันในถ่านหินเป็นส่วนสำคัญที่ต้องคำนึงถึงในการนำถ่านหินมาใช้งาน ดังนั้นการลดปริมาณเถ้าเพื่อเพิ่มค่าความร้อน และการขจัดกำมะถันเพื่อลดปัญหามลภาวะและการกัดกร่อนอุปกรณ์เผาไหม้จึงน่าสนใจที่จะศึกษา วิธีการขจัดกำมะถันในถ่านหิน แบ่งตามช่วงเวลาที่ทำกรขจัดได้ดังนี้ คือ

#### - วิธีการขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้ (Eliot, 1978)

เป็นการลดปริมาณกำมะถันในถ่านหินก่อนนำถ่านหินไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้โดยอาจใช้วิธีทางกายภาพหรือวิธีทางเคมีก็ได้ นอกจากนี้ยังมีกระบวนการทำถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงก๊าซ (gasification) หรือเชื้อเพลิงเหลว (liquefaction)

#### - วิธีการขจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้

โดยการเติมสารเคมีบางชนิดลงไปในช่วงเกิดการเผาไหม้ ซึ่งสารเคมีที่เติมลงไปจะรวมตัวกับกำมะถันที่สลายตัวจากการเผาไหม้ เกิดเป็นสารประกอบใหม่ที่สามารถแยกออกจากการเผาไหม้ได้ เช่น การเติมปูนขาว (lime, CaO) หินปูน (limestone, CaCO<sub>3</sub>) ลงไปในระหว่างการเผาไหม้ถ่านหินที่มีขนาด 1 นิ้ว หรือเล็กกว่าในฟลูอิไดซ์เบด (Fluidized bed) เมื่อเผาไหม้ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะถูกกำจัด โดยเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบแคลเซียมซัลเฟต (CaSO<sub>4</sub>) ซึ่งสามารถขจัดออกได้ง่าย โดยใช้เครื่องตกตะกอนไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic precipitator) หรือ ถุงกรอง (filter bag)

#### - วิธีการขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้

เป็นวิธีการใช้สารเคมี เพื่อจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกมาเป็นฟลูอิเดส (Flue gas) หลังการเผาไหม้ เช่น การใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ วิธีนี้เสียค่าใช้จ่ายสูงมากและไม่ได้รับประโยชน์เท่าใดนัก เพราะปริมาณก๊าซคงเท่าเดิม อีกวิธีหนึ่ง คือ การสร้างปล่องไฟสูง ๆ เป็นการลดความเข้มข้นของก๊าซที่เป็นมลภาวะได้

กระบวนการขจัดกำมะถันและเถ้าก่อนนำถ่านหินไปเผาไหม้เป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินกระบวนการหนึ่งที่น่าสนใจศึกษา แบ่งออกเป็น 2 วิธีใหญ่ๆ คือ วิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี



### 2.3.1 วิธีทางกายภาพในการขจัดกำมะถัน

เป็นการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินโดยอาศัยคุณสมบัติทางกายภาพขจัดกำมะถันไพไรต์และเถ้าออกจากถ่านหิน คุณสมบัติทางกายภาพ เช่น ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity) ถ่านหินมีค่าความถ่วงจำเพาะระหว่าง 1.2 - 1.7 เมื่อเทียบกับกำมะถันไพไรต์ที่มีค่าความถ่วงจำเพาะอยู่ในช่วง 4.9 - 5.0 และ noncombustible ash มีค่าความถ่วงจำเพาะอยู่ระหว่าง 2.0 - 2.6 (Khoury, 1981) จากค่าความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะระหว่างถ่านหินกับกำมะถันไพไรต์และเถ้า นั้นนำมาใช้ประโยชน์ในกระบวนการแยกกำมะถันไพไรต์และเถ้าออกจากถ่านหินได้ Surface Properties เป็นคุณสมบัติทางกายภาพอีกอย่างหนึ่งที่ใช้ในกระบวนการ Froth Flotation เพื่อแยกถ่านหินและเถ้าออกจากกัน โดยอาศัยคุณสมบัติความแตกต่างกันในการเป็น hydrophilic ของถ่านหินและเถ้า

กระบวนการขจัดกำมะถันโดยใช้วิธีทางกายภาพซึ่งอาศัยสมบัติทางกายภาพดังที่กล่าวมาแล้วนั้น แบ่งออกได้เป็น 2 กระบวนการ คือ (Khoury, 1981)

- Dry Mechanical Separation Process ตัวอย่างของกระบวนการนี้ คือ Magness process เป็นกระบวนการที่อาศัยเทคนิค dry, low-intensity magnetic โดยใช้ไอออนเพนตาคาร์บอนิล (iron pentacarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 170 °C ไอออนคาร์บอนิลจะสลายตัว เกิดเป็นสารที่มีคุณสมบัติทางแม่เหล็กกับเถ้าและกำมะถันไพไรต์เท่านั้น ถ่านหินจะถูกแยกจากกำมะถันไพไรต์และเถ้าในเครื่อง magnetic separator

- Wet Mechanical Separation Process ตัวอย่างของกระบวนการนี้ ได้แก่ Froth Flotation ซึ่งใช้ในการแยกกำมะถันไพไรต์และเถ้าออกจากถ่านหินที่บดละเอียดโดยผ่าน air bubble ไปใน coal slurry อาศัยสมบัติการเป็น hydrophobic ของถ่านหิน และสมบัติการเป็น hydrophilic ของพวกแร่ธาตุต่างๆ oil agglomerating หรือ spherical agglomeration process ก็เป็นอีกตัวอย่างหนึ่งของกระบวนการแบบนี้ ใช้ได้ดีกับถ่านหินที่มีขนาดเล็กกว่า 200 เมช(mesh) อาศัยหลักการแขวนลอยของถ่านหินในสารละลาย โดยเติม agglomeration oil ซึ่งไม่ละลายน้ำลงในน้ำที่มีถ่านหินแขวนลอยอยู่ น้ำมันที่เติมลงไปจับตัวกับอนุภาคถ่านหินที่มีคุณสมบัติเป็น



hydrophobic รวมตัวเป็นกลุ่มลอยตัวอยู่บนน้ำ ในขณะที่ส่วนที่เป็นแร่ธาตุและไพไรต์มีสมบัติเป็นพวก hydrophilic จะจมสู่ด้านล่าง จึงสามารถขจัดกำมะถันไพไรต์และเถ้าออกจากถ่านหินได้

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

### 2.3.2 วิธีทางเคมีในการขจัดกำมะถัน

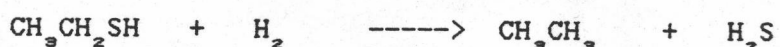
เป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน โดยอาศัยสารเคมีนำมาทำปฏิกิริยากับถ่านหินภายใต้สภาวะปฏิกิริยาที่เหมาะสม อาจทำร่วมกับวิธีทางกายภาพได้ วิธีทางเคมีนี้ สามารถขจัดได้ทั้งกำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์ ปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญในการขจัดกำมะถัน ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ปฏิกิริยากับสารละลายเบส เป็นต้น

#### 2.3.2.1 ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการขจัดกำมะถันอินทรีย์

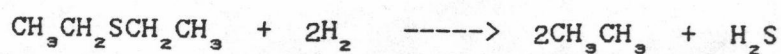
กำมะถันอินทรีย์ในรูปต่างๆ สามารถที่จะทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ดีคอมโพสิชัน ออกซิเดชัน หรือทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

- ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Eliot, 1978) เป็นปฏิกิริยาที่กำมะถันอินทรีย์ที่อยู่ในรูปสารประกอบ Thiols, sulfides, disulfides และ Thiophene ในถ่านหินทำกับก๊าซไฮโดรเจน แล้วให้ผลออกมาเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ดังปฏิกิริยา

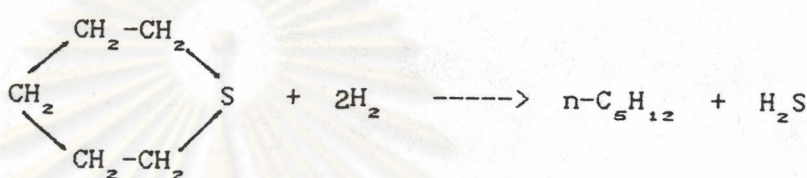
ethanethiol



## 3-thiapentane



## thiacyclohexane



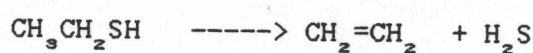
## thiophene



ซึ่งพบว่า ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกำมะถันอินทรีย์ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

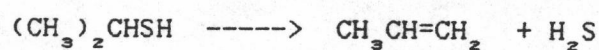
- ปฏิกิริยาดีคอมโพสิชัน (Eliot, 1978) เป็นปฏิกิริยาการ  
สลายตัวของกำมะถันอินทรีย์พวก thiols, sulfides และ disulfides โดยอาศัย  
ความร้อนที่อุณหภูมิสูงแล้วให้ผลิตภัณฑ์ เป็นพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวกับก๊าซ  
ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังปฏิกิริยา

## ethanethiol

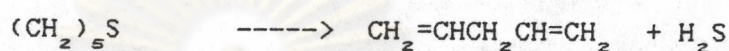




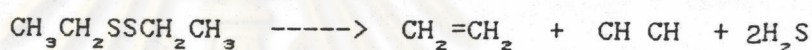
## 2-propanethiol



## thicyclohexane

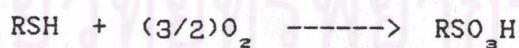


## 3,4-dithiahexane

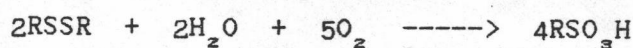


- ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Eliot, 1978) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ตัวออกซิไดซ์ทำกับสารประกอบของกำมะถันอินทรีย์ แล้วให้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นสารประกอบพวกซัลโฟนิก(sulfonic acid) ดังปฏิกิริยา

สารประกอบพวก mercaptan



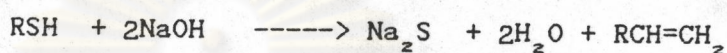
สารประกอบพวกซัลไฟด์



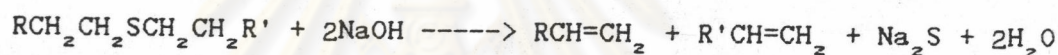
- ปฏิกริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Eliot, 1978)

กำมะถันอินทรีย์ในถ่านหิน เช่น สารประกอบ mercaptan และสารประกอบซัลไฟด์ทำปฏิกริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการ

สารประกอบ mercaptan



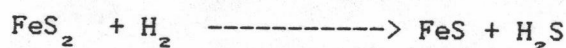
สารประกอบซัลไฟด์



#### 2.3.2.2 ปฏิกริยาเคมีที่ใช้ในการขจัดกำมะถันไพไรต์

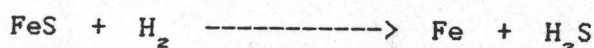
กำมะถันไพไรต์สามารถเกิดปฏิกริยาเคมี เช่น ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน ออกซิเดชัน ปฏิกริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้เช่นเดียวกับกำมะถันอินทรีย์ แต่จะให้ผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน

- ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน (Eliot, 1978) เป็นปฏิกริยาที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจนทำปฏิกริยากับกำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นพวกสารประกอบเหล็กซัลไฟด์ กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์



ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 230° ซ ปฏิกริยาสามารถดำเนินต่อไปได้





- ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นปฏิกิริยาที่ใช้สารเคมีที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น สารประกอบพวกสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ ( $\text{FeCl}_3$ ) ก๊าซออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) สารละลายคอปเปอร์คลอไรด์ ( $\text{CuCl}_2$ ) สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต ( $\text{CuSO}_4$ ) เป็นต้น เข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหิน

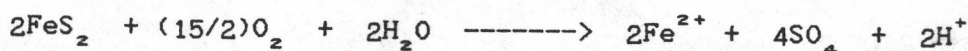
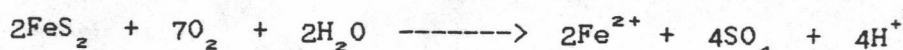
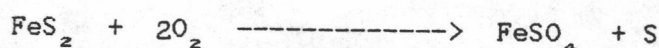
เมื่อใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

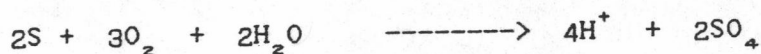
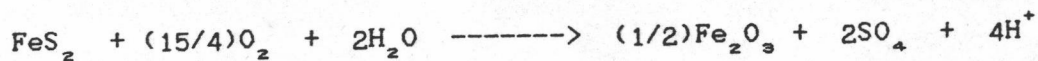


นอกจากนี้ ในการใช้ออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินจะเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญอีกปฏิกิริยาหนึ่ง คือ ปฏิกิริยาที่ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับสารละลายของเกลือเฟอร์รัส ( $\text{Fe}^{2+}$ ) แล้วให้สารละลายเกลือเฟอร์ริก ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ ดังนั้น ปฏิกิริยานี้จึงมีประโยชน์อย่างมากในการนำสารละลายกลับมาใช้ประโยชน์ได้อย่างต่อเนื่อง ปฏิกิริยานี้เรียกว่า ปฏิกิริยา regeneration

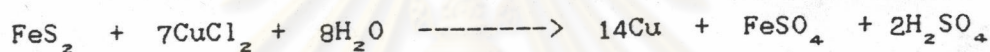
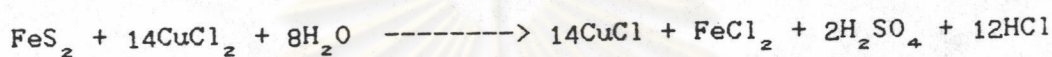


เมื่อใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นตัวออกซิไดซ์ซึ่งจะแตกตัวให้ก๊าซออกซิเจนออกมาทำปฏิกิริยา ดังสมการ (Joshi et.al., 1981)

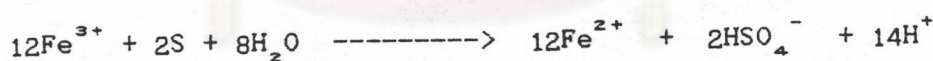
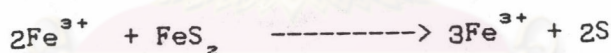




เมื่อใช้สารละลายคอปเปอร์คลอไรด์ หรือคอปเปอร์ซัลเฟต เป็นตัวออกซิไดซ์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ (Ludmila, 1982)

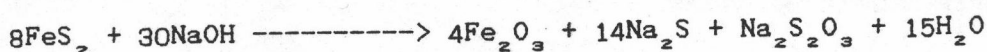


เมื่อใช้สารละลายเกลือเฟอร์ริกเป็นตัวออกซิไดซ์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ (Onganer, 1989)



- ปฏิกิริยากับสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Araya, 1981)

แล้วแยกกำมะถันออกมาในรูปของผลิตภัณฑ์เกลือโซเดียม ดังปฏิกิริยา





#### 2.4 กระบวนการกำจัดกำมะถัน โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

กระบวนการที่ใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันทุกกระบวนการ จะเป็นการปรับปรุงคุณภาพ ถ่านหินให้ดีขึ้น คือลดปริมาณกำมะถันในถ่านหินให้น้อยลงก่อนนำไปทำการเผาไหม้เป็นเชื้อเพลิง

- Meyers Process (Mendizabal, 1976) เป็นกระบวนการกำจัดกำมะถัน โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันกระบวนการหนึ่ง Meyers ใช้ถ่านหินบดละเอียดผสมกับสารละลาย เฟอร์ริกซัลเฟตหรือเฟอร์ริกคลอไรด์โดยให้ทำปฏิกิริยากันในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดถ่านไฟไรต์จะถูกออกซิไดซ์โดยสารละลาย แล้วให้กำมะถันอิสระและสารละลายของอนุมูลซัลเฟต อีออน ซึ่งสามารถแยกออกจากถ่านหินโดยวิธีการกรองแล้วนำสารละลายไปปรับสภาพ (regenerate) เพื่อนำกลับไปใช้งานใหม่ได้ ส่วนถ่านหินที่กรองได้นำไปล้างให้หมดกรดแล้ว ใช้ตัวทำละลายสกัดเอากำมะถันอิสระที่เกาะติดอยู่ที่ถ่านหินออกก่อนที่จะนำไปใช้งาน ปกติ ปฏิกิริยาของกระบวนการนี้เกิดที่อุณหภูมิ 100 °C ความดันปกติ กระบวนการนี้สามารถกำจัด กำมะถันไฟไรต์ได้ 83-99% ของปริมาณไฟไรต์ที่อยู่ในถ่านหินจากการศึกษา 32 ตัวอย่างถ่านหิน เป็นผลให้ปริมาณกำมะถันทั้งหมดที่อยู่ในถ่านหินลดลง 25-80% กระบวนการนี้สามารถกำจัด ไฟไรต์ แต่ไม่สามารถกำจัดกำมะถันอินทรีย์ กระบวนการนี้จึงเหมาะสำหรับถ่านหินที่มีกำมะถัน ไฟไรต์สูง รายละเอียดของกระบวนการแสดงในรูปที่ 2.7 จากกระบวนการนี้สามารถกำจัด กำมะถันไฟไรต์ได้หมดโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดถ่านหลายตัวในการทำปฏิกิริยา

- Dillon Process (Dillon, 1974) กระบวนการนี้จะใช้ถ่านหินผสมกับน้ำ และอากาศที่ความดัน 43.70 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร อุณหภูมิ 175 °C โดยจะทำ ปฏิกิริยากันในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดถ่านเป็นเวลานาน 10 นาที ผลที่ได้พบว่าเมื่อถ่านหินเริ่มแรก มีปริมาณกำมะถันทั้งหมดร้อยละ 2.55 โดยแยกเป็นกำมะถันอินทรีย์ 0.94% หลังจากที่ผ่านมา กระบวนการนี้แล้วสามารถที่จะทำให้กำมะถันทั้งหมดลดลงเหลือเพียง 0.48% โดยที่ปริมาณ กำมะถันไฟไรต์ทั้งหมดและครึ่งหนึ่งของกำมะถันอินทรีย์ถูกขจัดออกไปจากถ่านหิน

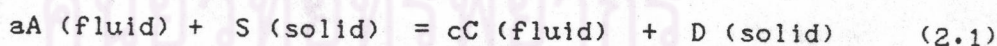


- Mukai Process (Mendizabal, 1976) กระบวนการนี้ใช้สารละลายเป็นตัวออกซิไดซ์คือ สารละลาย 3% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ทำปฏิกิริยากับกำมะถันในถ่านหินชนิดบิทูมินัสในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดถวน จะพบว่า หลังจากถ่านหินผ่านกระบวนการนี้แล้วปริมาณกำมะถันไฟไรต์จะถูกขจัดออกไปหมดถึงแม้ว่าปฏิกิริยาจะเกิดที่อุณหภูมิห้องก็ตาม

- Ledgement Process (Mendizabal, 1976) กระบวนการนี้ใช้ตัวออกซิไดซ์คือ ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับถ่านหินที่ผสมน้ำในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดถวนที่ทนความดันได้พอประมาณสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ ใช้ความดันออกซิเจน 21 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร  $130^{\circ}C$  เวลา 2 ชม. หลังจากที่ทำปฏิกิริยาแล้วแยกถ่านหินออกจากน้ำล้างโดยการกรองและนำน้ำล้างไปทำให้เป็นกลางด้วย  $CaO$  เพื่อจะได้นำน้ำกลับไปทำปฏิกิริยาใหม่หลังจากที่แยกเอาสารประกอบพวกเหล็กและซัลเฟอร์ออกไปแล้ว รายละเอียดของกระบวนการดังแสดงในรูปที่ 2.8 จากกระบวนการของ Ledgement นี้สามารถที่จะขจัดกำมะถันไฟไรต์ออกจากถ่านหินได้หมด

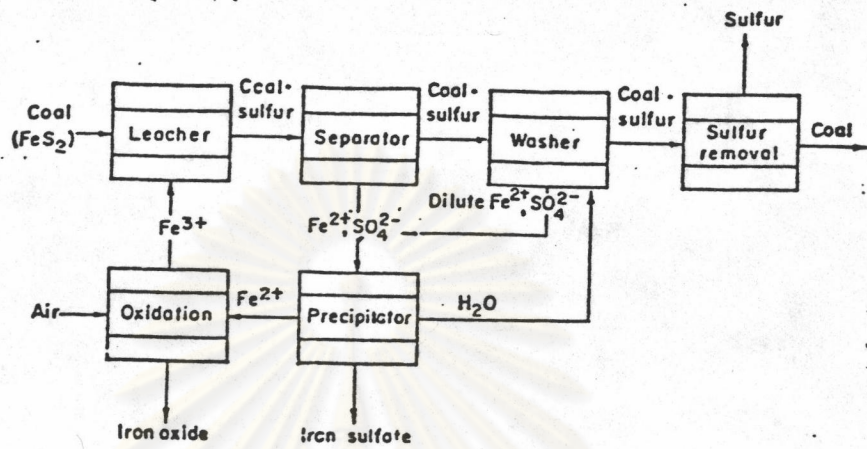
## 2.5 ทฤษฎีกลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดกำมะถัน

ปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินในสารละลายซึ่งเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นเป็นปฏิกิริยาสหพันธ์ (heterogeneous reaction) โดยเป็นแบบ liquid-solid non-catalytic reaction แสดงได้ดังสมการ

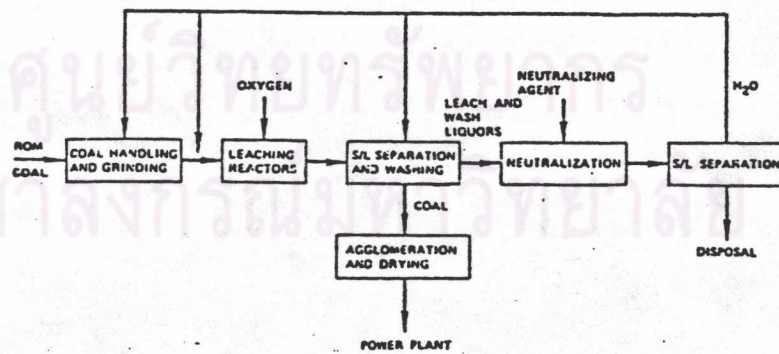


สมการอัตราเร็วรวมจะต้องพิจารณาการถ่ายเทมวลสาร (mass transfer) พร้อมทั้งจลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics) ด้วย





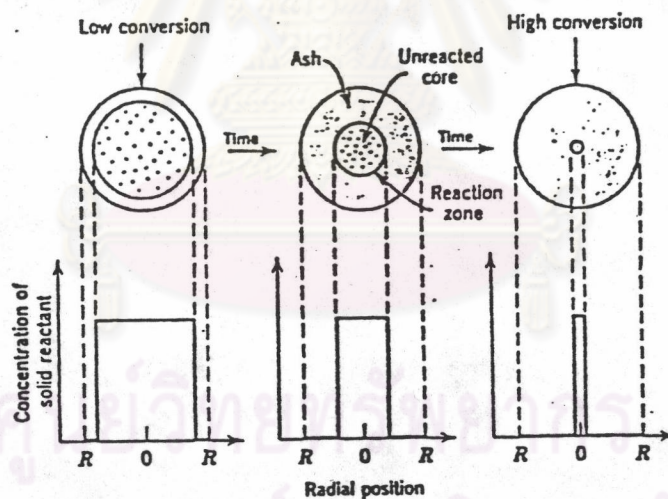
รูปที่ 2.7 Meyers Process (Mendizabal, 1976)



รูปที่ 2.8 Ledgement Process (Mendizabal, 1976)

### 2.5.1 โมเดลแกนกลางไม่เกิดปฏิกิริยาหดตัว (unreacted shrinking core model)

Yagi และ Kuni (Levenspiel, 1972) สมมติให้อนุภาคถ่านหินเป็นทรงกลม ตอนแรกปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวนอกของอนุภาคก่อนเกิดขึ้นผลิตภัณฑ์ แล้วปฏิกิริยาจะเลื่อนเข้าไปในอนุภาคของแข็ง ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ขนาดของ unreacted core จะลดลง ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ขนาดอนุภาคของถ่านหินเมื่อเวลาผ่านไปในการเกิดปฏิกิริยา (Levenspiel, 1972)



ขั้นตอนการเข้าทำปฏิกิริยาของสาร A แยกได้เป็น 5 ขั้นตอน

1. ก๊าซ A แพร่ผ่านชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบอนุภาคของแข็งไปยังผิวของแข็ง
2. การแพร่ของสาร A กับของแข็ง
3. ปฏิกิริยาของก๊าซ A กับของแข็ง
4. การแพร่ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซผ่านชั้นเถ้าสู่ผิววนอกของแข็ง
5. การแพร่ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซผ่านชั้นฟิล์มกลับไปยังส่วนที่เป็นของเหลวที่ล้อมรอบของแข็งนั้น

สมมติให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบไม่ผันกลับ (irreversible) ขั้นตอนที่ 4 และ 5 จะไม่เกิดขึ้น สมมติฐานในการเข้าทำปฏิกิริยาคือ

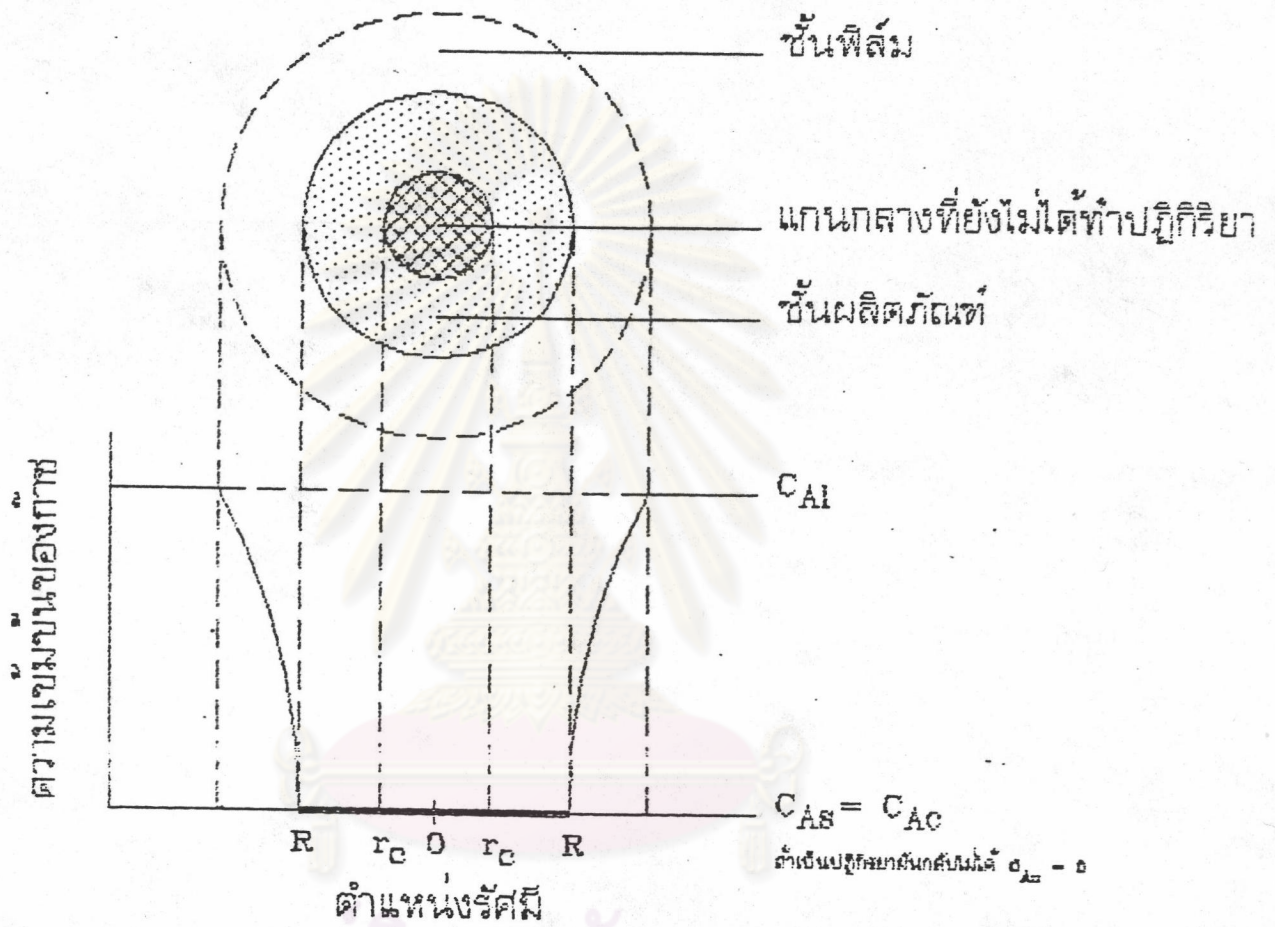
- ปริมาณถ่านหินต่อสารละลายคงที่ทุกจุดในเครื่องปฏิกรณ์
- สมบัติของอนุภาคถ่านหินเหมือนกันหมดทุกอนุภาค
- อนุภาคถ่านหินเป็นทรงกลมและมีขนาดเท่ากันทุกอนุภาค
- สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลผ่านชั้นฟิล์มสู่ผิวถ่านหินมีค่าคงที่
- ขั้นตอนที่ช้าที่สุดเป็นขั้นตอนควบคุมในปฏิกิริยาทั้งหมด
- อุณหภูมิทุกจุดในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากันหมด

กลไกปฏิกิริยาควบคุมด้วยขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่ง ของขั้นตอนการเข้าทำปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้น จากขั้นตอนที่ 1 ถึงขั้นตอนที่ 3 ในที่นี้จะแสดงถึงโมเดลของแต่ละขั้นตอนคือ

ก. การควบคุมด้วยการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม (Diffusion Through Gas Film Controls) เมื่อพิจารณาให้ความต้านทานของฟิล์มเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา

กำหนดให้ค่าผลต่างความเข้มข้น  $C_{s1} - C_{s2}$  คงที่ตลอดเวลา ตามรูปที่ 2.10 จากสมการ (2.1) เขียนความสัมพันธ์ได้ว่า

$$dN_B = b dN_A \quad (2.2)$$



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.10 โปรไฟล์ความเข้มข้นของ A เมื่อการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา (Levenspiel, 1972)



$$\begin{aligned}
 (-1/S_{\text{ex}})(dN_B/dt) &= (-1/4\pi R^2)(dN_B/dt) \\
 &= (-b/4\pi R^2)(dN_A/dt) \\
 &= bk_B(C_{A_s} - C_{A_s}) \quad (2.3)
 \end{aligned}$$

เมื่อ  $C_{A_s} = 0$

$$(-1/S_{\text{ex}})(dN_B/dt) = bk_B C_{A_s} \quad (2.4)$$

ให้จำนวนโมลของสาร B เท่ากับ  $N_B = \rho_B V$

$$= (\text{moles B/cm}^3 \text{ solid})(\text{cm}^3 \text{ solid}) \quad (2.5)$$

เมื่อสาร A และสาร B เกิดปฏิกิริยาไป ทำให้ปริมาตรและรัศมีแกนกลางลดลง ดังนั้น สมการ (2.2) เขียนใหม่ได้ว่า

$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d(4/3\pi r_c^3) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (2.6)$$

แทนค่าสมการ (2.6) ในสมการ (2.4) จะได้อัตราเร็วของปฏิกิริยาในเทอมของรัศมีแกนในทางลดลงคือ

$$(-1/S_{\text{ex}})(dN_B/dt) = (-\rho_B r_c^2/R^2)(dr_c/dt) = bk_B C_{A_s} \quad (2.7)$$

จัดรูปสมการ (2.7) แล้วอินทิเกรต ได้สมการสำหรับแกนกลางที่มีขนาดเล็กลงตามเวลาคือ

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

$$t = (\rho_B R / 3bk_{AS} C_{AS}) [1 - (r_c/R)^3] \quad (2.8)$$

จากสมการ (2.8) เมื่อ  $r_c = 0$  จะได้เวลาที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ คือ

$$\tau = \rho_B R / (3bk_{AS} C_{AS}) \quad (2.9)$$

สมการในรูปของรัศมีแกนกลางกับอัตราส่วนเวลาระหว่างเวลาใด ๆ กับเวลาที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ หาได้โดยนำสมการ (2.8) หารด้วย สมการ (2.9) คือ

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

ในเทอมของสัดส่วนการเปลี่ยน (fractional conversion)

$$1 - X_B = \frac{\text{ปริมาตรของแกนกลางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา}}{\text{ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค}}$$

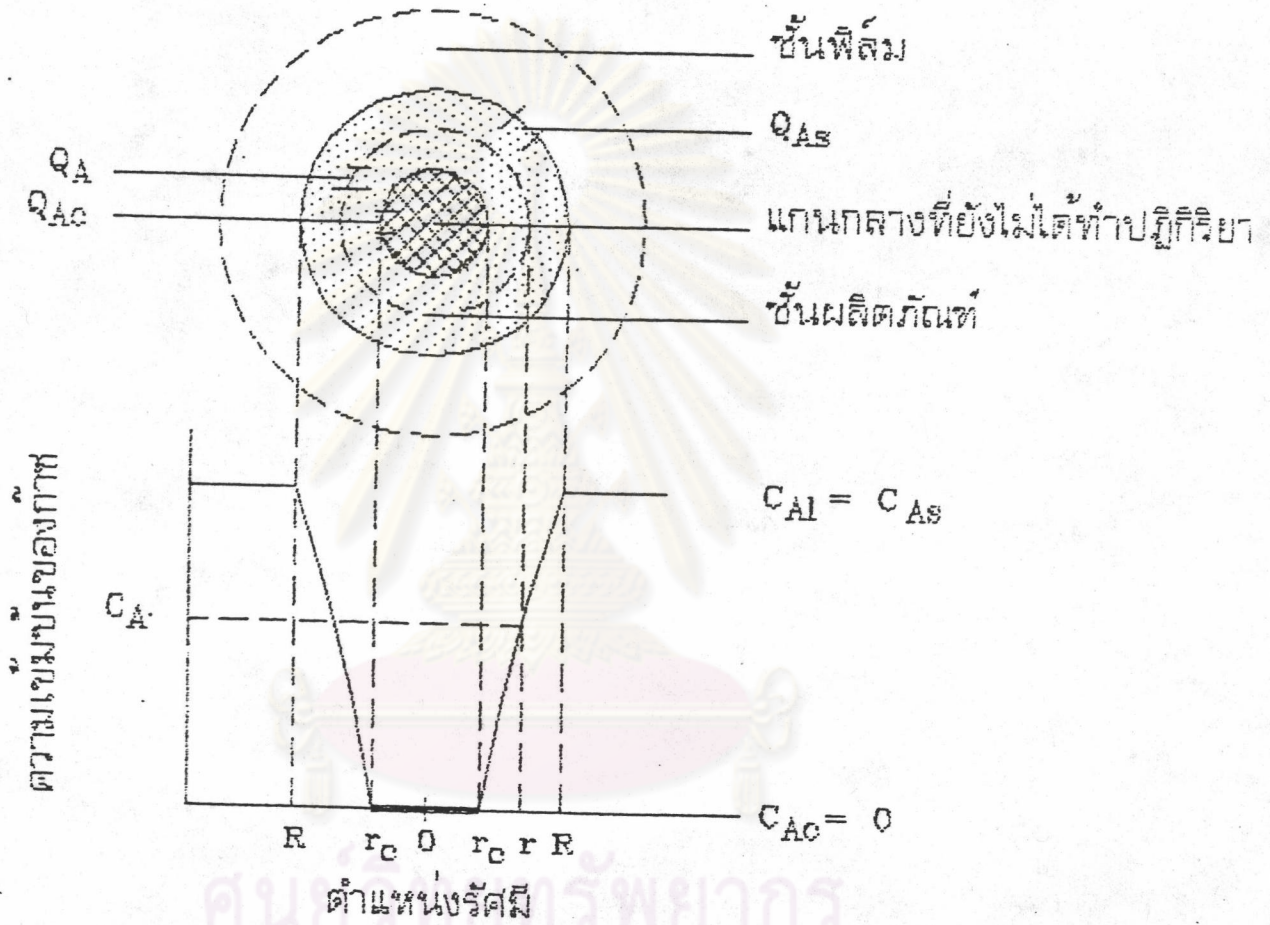
$$1 - X_B = (4/3\pi r_c^3) / (4/3\pi R^3) = (r_c/R)^3 \quad (2.10)$$

ดังนั้น สมการในรูปของรัศมีแกนกลางกับอัตราส่วนระหว่างเวลาใด ๆ กับเวลาที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ เขียนในเทอมของสัดส่วนการเปลี่ยนได้ดังนี้

$$t/\tau = 1 - (r_c/R)^3 = X_B \quad (2.11)$$



ข. การควบคุมด้วยการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ (Diffusion through Product Layer Control)



รูปที่ 2.11 โปรไฟล์ความเข้มข้นของ A เมื่อการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

เนื่องจากอัตราการลดลงของรัศมีแกนกลางช้ากว่าอัตราของการแพร่ของสาร A เข้าสู่แกนกลางประมาณ 1000 เท่า ซึ่งเป็นอัตราส่วนอย่างคร่าวๆของความหนาแน่นระหว่างของแข็งกับก๊าซ เนื่องจากเหตุผลดังกล่าว ขนาดของแกนกลางที่เวลาใด ๆ จะมีค่าคงที่ตามรูปที่ 2.11 จากสมมติฐานนี้ช่วยให้แกสมการได้ง่ายขึ้น ซึ่งอัตราเร็วของสาร A ในการแพร่เข้าสู่บริเวณที่เกิดปฏิกิริยา คือ

$$(-dN_A/dt) = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{A_s} = 4\pi r_c^2 Q_{A_c} = \text{ค่าคงที่} \quad (2.12)$$

ถ้าให้อัตราการถ่ายเทมวลต่อหน่วยพื้นที่ (flux) ของสาร A ในชั้นของผลิตภัณฑ์เป็นไปตามสมการของ Fick's law สำหรับการแพร่ที่สวนทางกันของจำนวนโมลที่เท่ากัน (equimolar counterdiffusion) และให้ค่า  $Q_A$  และ  $dC_A/dr$  มีค่าเป็นบวก จะได้

$$Q_A = De(dC_A/dr) \quad (2.13)$$

แทนค่า  $Q_A$  จากสมการ (2.13) ลงในสมการ (2.12) จะได้สมการในเทอมของรัศมี  $r$  โดย

$$(-dN_A/dt) = 4\pi r^2 De(dC_A/dr) = \text{คงที่} \quad (2.14)$$

อินทิเกรตผ่านชั้นผลิตภัณฑ์จาก  $R$  ถึง  $r_c$  จะได้

$$(-dN_A/dt) \int_R^{r_c} dr/r^2 = 4\pi De \int_{C_{A_s}}^{C_{A_c}} dC_A$$

$C_{A_c} = 0$   
 $C_{A_s} = C_{A_s}$

$$(-dN_A/dt)(1/r_c - 1/R) = 4\pi DeC_{A_s} \quad (2.15)$$

ในขั้นตอนที่สองของการวิเคราะห์ ถ้าให้ขนาดของแกนกลางเปลี่ยน



ไปตามเวลา และ  $dN_A/dt =$  ค่าคงที่ ขณะที่ขนาดของแกนกลางลดลงเมื่อเวลาผ่านไปขึ้นของผลิตภัณฑ์จะหนาขึ้น มีผลต่อการแพร่ของสาร A ซึ่งจะช้าลง ดังนั้นก่อนอินทิเกรตสมการ (2.15) จะเปลี่ยนค่า  $N_A$  ให้อยู่ในเทอมของ  $r_c$  ซึ่งความสัมพันธ์นี้ได้มาจากสมการ (2.6)

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} [(1/r_c - 1/R)] r_c^2 dr_c = bDeC_{A_s} \int_0^t dt$$

เมื่ออินทิเกรตจะได้

$$t = (\rho_B R^2 / 6bDeC_{A_s}) [1 - 3(r_c/R)^2 + 2(r_c/R)^3] \quad (2.16)$$

จากสมการ (2.16) เมื่อ  $r_c = 0$  จะได้เวลาที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ มีค่า

$$\tau = \rho_B R^2 / 6bDeC_{A_s} \quad (2.17)$$

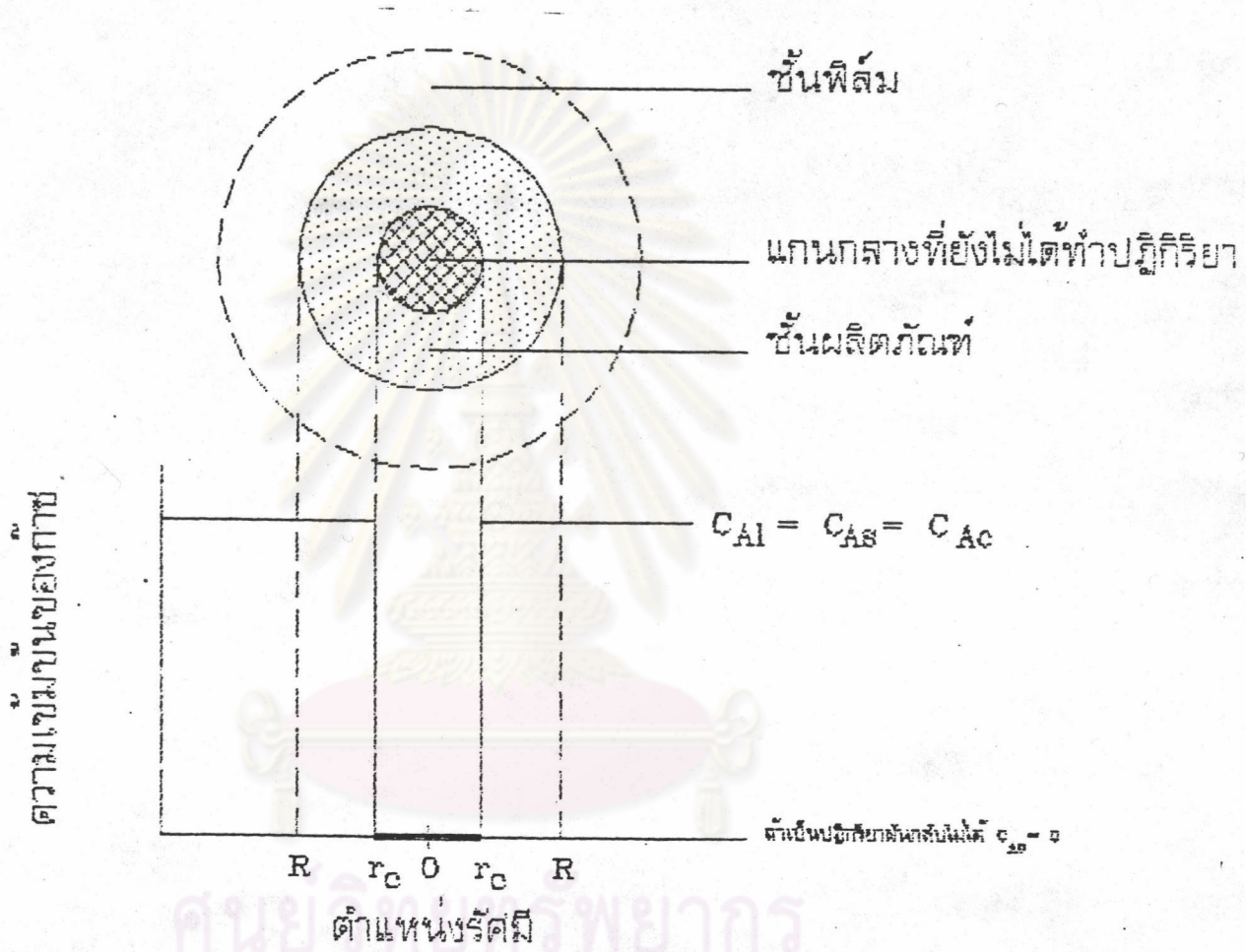
ดังนั้น เมื่อนำสมการ (2.16) หารด้วยสมการ (2.17) จะได้สมการในรูปของรัศมีแกนกลาง และอัตราส่วนเวลาระหว่างเวลาใด ๆ กับเวลาที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ คือ

$$t/\tau = 1 - 3(r_c/R)^2 + 2(r_c/R)^3 \quad (2.18)$$

หรือเขียนสมการ (2.18) ในเทอมของความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับสัดส่วนการเปลี่ยน (fractional conversion) ได้เป็น

$$t/\tau = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (2.19)$$

ค. การควบคุมด้วยปฏิกิริยาเคมี (Chemical Reaction Controls)  
 เมื่อพิจารณาถึงความแตกต่างของความเข้มข้นภายในอนุภาคระหว่าง  
 การเกิดปฏิกิริยาเคมีซึ่งเป็นตัวควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา



ศูนย์วิจัยเภสัชวิทยาการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.12 โปรไฟล์ความเข้มข้น A เมื่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีควบคุม  
 อัตราเร็วปฏิกิริยา (Levenspiel, 1972)



เมื่อปริมาณของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา เป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิว  
ของอนุภาค ดังนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาตามรูปที่ 2.12 คือ

$$(1/4\pi r_c^2)(dN_B/dt) = (-b/4\pi r_c^2)(dN_A/dt) = bk_s C_{As} \quad (2.20)$$

แทนค่า  $N_B$  ให้อยู่ในเทอมของรัศมี  $r_c$  อาศัยสมการ (2.6) ได้

$$(-1/4\pi r_c^2) \rho_B 4\pi r_c^2 (dr_c/dt) = -\rho_B (dr_c/dt) = bk_s C_{As} \quad (2.21)$$

อินทิเกรตสมการ (2.21)

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk_s C_{As} \int_0^t dt$$

$$t = (\rho_B / bk_s C_{As}) (R - r_c) \quad (2.22)$$

เมื่อแทนค่า  $r_c = 0$  ในสมการ (2.22) จะได้เวลาที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์คือ

$$\tau = \rho_B R / (bk_s C_{As}) \quad (2.23)$$

นำสมการ (2.22) หาด้วยสมการ (2.23) จะได้สมการในรูปของรัศมีแกนกลางกับอัตรา  
ส่วนเวลาระหว่างเวลาใด ๆ กับเวลาที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ คือ

$$t/\tau = 1 - (r_c/R) \quad (2.24)$$

หรือสมการ (2.24) เขียนในเทอมของความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับสัดส่วนการเปลี่ยน  
(fractional Conversion) ได้เป็น

$$t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (2.25)$$

ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นอนุกรม (series) และความเข้มข้นเป็นสมการเชิงเส้น ดังนั้น

$$t_{total} = t_{film\ alone} + t_{ash\ alone} + t_{reaction\ alone} \quad (2.26)$$

$$\tau_{total} = \tau_{film\ alone} + \tau_{ash\ alone} + \tau_{reaction\ alone} \quad (2.27)$$

$$(-1/S_{ex})(dN_B/dt) = bC_A/[1/k_g + R(R - r_c)/(r_c De) + R/(r_c^2 k_s)] \quad (2.28)$$

$$\text{หรือ } (-dr_c/dt) = \underbrace{(bC_A/\rho)}_{\text{film}} / \underbrace{[r_c^2/R^2 k_g + \{(R - r_c)r_c\}/RDe + 1/k_s]}_{\text{ash reaction}} \quad (2.29)$$

### 2.5.2 โมเดลปฏิกิริยาต่อเนื่อง (Continuous reaction model)

สมมติฐานที่ใช้ในการอธิบายกลไกของปฏิกิริยาเป็นไปตาม continuous reaction model คือ การเกิดปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่อง (batch reactor) โดยไฟโรต์กระจายอยู่ทั่วไปในถ่านหินและสมมติว่าระบบนี้มีสภาพเป็นสารละลาย

อัตราการหายไปของสาร A = อัตราการเปลี่ยนแปลงของโมล A ต่อหน่วยปริมาตร

$$-r_A = (-1/V)(dN_A/dt) \quad (2.30)$$

$$\text{เมื่อปริมาตรคงที่ จะได้ } -r_A = -(dC_A/dt) \quad (2.31)$$

สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเขียนในเทอมความเข้มข้นและอุณหภูมิได้ ดังนี้

$$-r_A = kC_A^n = k_0 e^{-E/RT} C_A^n \quad (2.32)$$



สมการ (2.32) เขียนในเทอมลอการิทึมได้ว่า

$$\ln(-r_A) = \ln(k) + n \ln(C_A) \quad (2.33)$$

จากสมการ (2.33) ถ้าเขียนกราฟระหว่าง  $\ln(-r_A)$  กับ  $\ln(C_A)$  จะได้กราฟเส้นตรง มีความชันเท่ากับ  $n$  และกราฟตัดแกน  $y$  ที่  $\ln(k)$  เมื่อปริมาตรคงที่ จะได้ความสัมพันธ์ของ  $C_A$  และ  $X_A$  คือ

$$X_A = 1 - (C_A/C_{A0}) \quad (2.34)$$

และ 
$$dC_A = -C_{A0} dX_A \quad (2.35)$$

จากสมการ (2.31) และสมการ (2.35) นำมาอินทิเกรต

$$\int_0^t dt = - \int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A / (-r_A) = C_{A0} \int_0^{X_A} dX_A / (-r_A)$$

ดังนั้นเวลาของการเกิดปฏิกิริยา คือ

$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A / (-r_A) = C_{A0} \int_0^{X_A} dX_A / (-r_A) \quad (2.36)$$

ถ้าอันดับอัตราเร็วของปฏิกิริยา เป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 ( Second order reactor ) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วปฏิกิริยา ( $-r_p$ ) กับความเข้มข้นไฟไรต์ ( $C_p$ ) ตามสมการที่ (2.32) คือ (Joshi, 1980)

$$-r_p = k_2 C_p^2 \quad (2.37)$$

$$k_2 dt = (-dC_p / C_p^2) \quad (2.38)$$

$$k_2 t = (1/C_p) - (1/C_{p0}) \quad (2.39)$$

$$k_2 t + (1/C_{p0}) = (1/C_p) \quad (2.40)$$

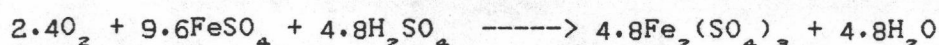
เมื่อ  $X = 1 - (C_p/C_{p0})$

$$k_2 t C_{p0} = \{1/(1-X)\} - 1 \quad (2.41)$$

เมื่อพลอตกราฟระหว่าง  $1/C_p$  กับ  $t$  ตามสมการที่ (2.40) จะได้กราฟเส้นตรง ความชันของเส้นตรงที่ได้มีค่าเท่ากับ  $k_2 C_{p0}$

## 2.6 ผลงานวิจัยในต่างประเทศ

- R.A. Meyers (1973, 1975) ศึกษากระบวนการกำจัดกำมะถัน Meyers process โดยใช้ถ่านหินขนาด 10-100 เมช และใช้สารละลายเฟอริกซัลเฟต อุณหภูมิ 90-130 °C สามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ถึงร้อยละ 80 และลดปริมาณกำมะถันไพไรต์ได้ถึงร้อยละ 90-95 ส่วนสารละลายเฟอริกซัลเฟตจะ regenerate ใหม่ด้วยอากาศหรือออกซิเจน ดังสมการ



นอกจากนี้ Meyers ใช้สารละลายกรดซัลฟูริกในรูปของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับ

สารละลายกรดเกลือให้ทำปฏิกิริยากับกำมะถันที่สภาวะในการทดลองคือ อุณหภูมิ 110-140 °C



เวลา 1/2 - 1 ชม. หรือสูงกว่า และขนาดถ่านหินต่ำกว่า 74 ไมครอน - 1.27 เซนติเมตร ความดันปกติ ผลคือลดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 2-26 และกำมะถันไพไรต์ลดได้ร้อยละ 4-52

- Dessau (1977) ศึกษาการกำจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้วิธีการของ Meyers แต่แทนที่จะใช้สารละลายเฟอริกซัลเฟตหรือเฟอริกคลอไรด์ในการทำปฏิกิริยาดัง Meyers Dessau ใช้สารละลายของโลหะที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น พวกโลหะแมกนีเซียม วานาเดียม หรือซีเรียม แทน ซึ่งจะแสดงสมบัติเมื่อละลายในน้ำหรือสารละลายกรด โดยทั่วไปโลหะเหล่านี้จะประกอบอยู่ในรูปของสารประกอบ เช่น ในรูปของสารละลายแมงกานีส ไดออกไซด์ แอมโมเนียมเมตาวานาเดต ซีริกแอมโมเนียมไนเตรต งานวิจัยนี้ใช้ถ่านหิน ขนาด 147 ไมโครเมตรถึง 1.651 มิลลิเมตร ผสมกับน้ำทำให้เป็นสารละลายแขวนลอยและปรับสภาพสารละลายให้เป็นกรดมี pH อยู่ในช่วง 1-5 โดยเติมกรดซัลฟูริกหรือกรดเกลือลงไป แล้วจึงใส่โลหะที่เป็นตัวออกซิไดซ์ลงไปทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 °C เวลา 4-16 ชม. ภายหลังจากปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว พบว่า สารละลายที่ได้ประกอบด้วยสารละลายของเกลือ เฟอริกซัลเฟต ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) เกลือเฟอรัสซัลเฟต ( $FeSO_4$ ) ที่เกิดจากกำมะถันไพไรต์ และกำมะถันไพไรต์ในถ่านหินถูกขจัดออกหมด

- Van Nice et.al. (1977) ศึกษากระบวนการกำจัดกำมะถันโดยอาศัยกระบวนการ Meyers มาปรับปรุงให้มีอัตราการผลิต 8 เมตริกตันต่อวัน ซึ่งในกระบวนการขจัดจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกใช้วิธีทางกายภาพ อาศัยสมบัติความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะระหว่างกำมะถันไพไรต์กับถ่านหิน ส่วนขั้นตอนที่สองเป็นกระบวนการของ Meyers นำถ่านหินที่แยกเอากำมะถันไพไรต์ออกไปบางส่วนในขั้นแรกมาทำปฏิกิริยากับสารละลายเฟอริกซัลเฟตและก๊าซออกซิเจนในเครื่องปฏิกรณ์ตัวเดียวกัน ซึ่งทั้งหมดได้ศึกษาหาอัตราการกำจัดกำมะถันไพไรต์และอัตราของ regeneration สารละลายออกมาในรูปของสมการข้างล่าง เพื่อเป็นข้อมูลในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่มีกำลังการผลิตสูง

$$\text{อัตราการกำจัดกำมะถันไพไรต์} \quad r_1 = -dW_p/dt = k_1 W_p^2 y^2$$

$$\text{เมื่อ} \quad k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT)$$

$W_p$  = ร้อยละ โดยน้ำหนักของกำมะถันไฟโรต์ในถ่านหิน

$y$  = อัตราส่วนของความเข้มข้น  $Fe^{2+}$  ต่อความเข้มข้นของเหล็กทั้งหมดของสารละลายในเครื่องปฏิกรณ์

$A_1$  และ  $E_1$  = ค่าคงที่

$R$  = ค่าคงที่ของก๊าซ

$T$  = อุณหภูมิ

อัตรา regeneration ของสารละลายเฟอริกซัลเฟต

$$r_r = -dFe^{2+}/dt = k_r P_{O_2} (Fe^{2+})^2$$

เมื่อ  $k_r = A_r \exp(-E_r/RT)$

$P_{O_2}$  = ความดันของออกซิเจน

$Fe^{2+}$  = ความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  ในสารละลาย

$A_r$  และ  $E_r$  = ค่าคงที่

$R$  = ค่าคงที่ของก๊าซ

$T$  = อุณหภูมิ

- King และ Perlmutter (1977) ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารละลายเฟอริกคลอไรด์ ( $FeCl_3$ ) ทำปฏิกิริยากับแร่ไฟโรต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกวน จากการทดลองพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ (40-100 °C) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย (0.1-1.0 M) และ เมื่อเพิ่มปริมาณของแร่ไฟโรต์ที่ใช้ (2-20 กรัม/ลิตร) แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อเพิ่มขนาดอนุภาค (43-104 ไมโครเมตร) โดยที่อัตราการกวนไม่มีผลในการเพิ่มหรือลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังได้ศึกษาถึงปฏิกิริยาของแร่ไฟโรต์ที่มีในถ่านหินทำกับสารละลายเฟอริกคลอไรด์ และพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดเร็วเมื่อถ่านหินที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีขนาดเล็กกว่า 43 ไมโครเมตร

- D. Slagel et.al. (1980) ศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันด้วย



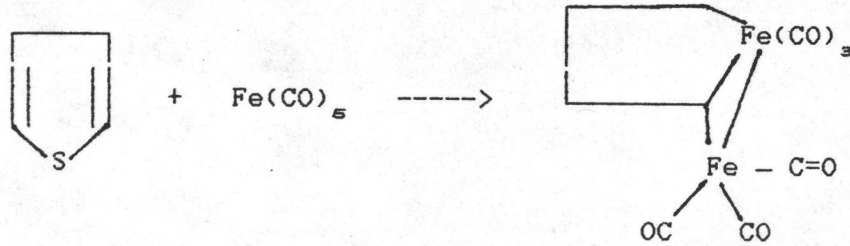
ก๊าซออกซิเจน โดยใช้ถ่านหินขนาดต่ำกว่า 100 เมช อุณหภูมิ 150-200 °C และความดันออกซิเจน 0.69-3.44 เมกกะปาสกาล(MPa) ทำเป็น slurry ใน stirred autoclave ขนาด 2 ลิตร ความเข้มข้นถ่านหินคือ 0.025-0.22 กิโลกรัม/ลิตร ระยะเวลาที่ใช้คือ 40 นาที และอัตราการกวน 16 รอบต่อนาที ผลการวิจัยพบว่าปฏิกิริยาของกำมะถันไพไรต์ให้ผลสอดคล้องกับอัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับสอง ส่วนปฏิกิริยาของกำมะถันอินทรีย์เป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ และการศึกษาขั้นตอนที่เป็นตัวควบคุมโดยอาศัย Shrinking Core Model พบว่าปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันไพไรต์สอดคล้องกับรูปแบบการควบคุมด้วยการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์

- King และ Lewis (1980) ได้ศึกษาการใช้ก๊าซออกซิเจนและสารละลายเฟอริกซัลเฟตทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแร่ไพไรต์พร้อมกัน โดยทำปฏิกิริยากันในเครื่องปฏิกรณ์แบบกวนขนาด 2 ลิตรที่ออกแบบไม่ให้มีการรั่วไหลของก๊าซที่ใช้ทำปฏิกิริยา จากการวิจัยพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วขึ้นเมื่อเพิ่มความดันของออกซิเจน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ (80-100 °C) และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเฟอริกซัลเฟต (0-0.5 M.) โดยอัตราการกวนตั้งแต่ 680 รอบต่อนาทีขึ้นไปไม่มีผลในการเพิ่มหรือลดอัตราการเกิดปฏิกิริยา สรุปว่าสภาวะที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา คือ ที่ความดันออกซิเจน 8.50 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร อุณหภูมิ 100 °C ความเข้มข้นสารละลาย 0.5 M. ปริมาณแร่ไพไรต์ที่ใช้ 20 กรัมต่อลิตร และเวลา 4 ชม.

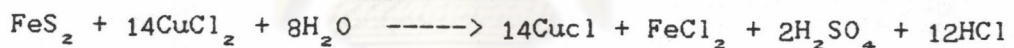
- C.R.Porter et.al.(1982) ศึกษาการขจัดกำมะถันอินทรีย์ออกจากถ่านหิน โดยให้ถ่านหินทำปฏิกิริยากับสารประกอบพวก metal carbonyl  $[Fe(CO)_5]$  และน้ำภายใต้สภาวะที่เป็นด่างขนาดกลาง (pH = 7.5-10.7) ช่วงอุณหภูมิ 55-120 °C ระยะเวลาที่ใช้คือ 2-15 ชม. ถ่านหินที่ใช้ขนาด 200 เมช ในปริมาณถ่านหิน 100 กรัมต่อเหล็กเพนตาคาร์บอนิล  $[Fe(CO)_5]$  61.1 กรัม จากการทดลองพบว่าสามารถขจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ร้อยละ 87 และปฏิกิริยาในการขจัดกำมะถันอินทรีย์ในถ่านหิน ( สารประกอบพวก Thiophene ) เป็นดังสมการ







- Ludmila Lompa - Krzymien (1982) ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารละลาย cupric ions เป็นตัวออกซิไดซ์ สารละลายที่ใช้คือ คิวพริกคลอไรด์ (Cupric chloride) และ คอปเปอร์ซัลเฟต (Copper sulfate) ความเข้มข้น 5-10 % โดยน้ำหนัก ถ่านหินที่ใช้เป็นถ่านหิน Prince จาก Nova Scotia ที่มีกำมะถันสูงประมาณ 5 % โดยน้ำหนัก ขนาดถ่านหิน 500 ไมโครเมตร ปริมาณถ่านหิน 2 กรัม/สารละลาย 10 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 150-200 °ซ ระยะเวลา 1-2 ชม. พบว่า สามารถขจัดกำมะถันได้หมด และปฏิกิริยาการออกซิไดซ์กำมะถันไฟไรต์ด้วย cupric ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ) จากสารละลาย  $\text{CuCl}_2$  จะได้กรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ดังปฏิกิริยา



- T.Oshinowo และ O.Ofi (1987) ศึกษาการขจัดกำมะถันไฟไรต์โดยใช้สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ ( $\text{FeCl}_3$ ) 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 และ -0.210 มม. อุณหภูมิ 60,75,90 และ 102 °ซ ระยะเวลา 0-12 ชม. ในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน อัตราการกวน 700 รอบต่อนาที พบว่าการขจัดกำมะถันไฟไรต์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและความเข้มข้น  $\text{FeCl}_3$  เพิ่มขึ้น แต่จะลดเมื่อขนาดถ่านหินเพิ่ม ขนาดถ่านหินที่เหมาะสมคือ 0.105 มม. และที่อุณหภูมิ 102 °ซ ความเข้มข้น 1.0 M. ระยะเวลา 12 ชม. สามารถขจัดกำมะถันไฟไรต์ได้ร้อยละ 93

การศึกษาขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยาโดยอาศัยแบบจำลอง unreacted shrinking core พบว่า ขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยาสอดคล้องกับขั้นตอนควบคุมด้วยปฏิกิริยาเคมี

การศึกษาเกี่ยวกับอัตราเร็วปฏิกิริยา พบว่า สอดคล้องกับ two parameter pseudohomogeneous คือ



$$r = k(C_B/C_{B0})^{2/3} C_A^{1/2}$$

เมื่อ  $C_B$  เป็นความเข้มข้นของกำมะถันไฟโรต์ในถ่านหิน

$C_A$  เป็นความเข้มข้นของสารละลายเฟอริกคลอไรด์

และพบว่า ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเท่ากับ

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

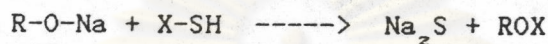
สำหรับอุณหภูมิ  $55 < T < 105$  ( $^{\circ}\text{C}$ )

- 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  $^{\circ}\text{C}$  ความดันออกซิเจน 10 และ 15 atm ขนาดถ่านหิน 65-85 เมช การทดลองทำใน autoclave ขนาด 250 cm<sup>3</sup> บรรจุ PTEF liner ปริมาณถ่านหิน 8 กรัมต่อสารละลาย 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ผลการวิจัยพบว่า เมื่อใช้สารละลายกรด การขจัดกำมะถันไฟโรต์ลดลง แต่การขจัดกำมะถันอินทรีย์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และความดันออกซิเจนเพิ่มขึ้นทำให้การขจัดกำมะถันรวมเพิ่มขึ้น เมื่อใช้สารละลายเบส การขจัดกำมะถันรวมกำมะถันซัลเฟตและกำมะถันอินทรีย์เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและความดันออกซิเจนเพิ่มขึ้น

- B. Mazumder et. al. (1989) ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์ (organic metallic compounds) ที่เป็น aliphatic และ aromatic เช่น โซเดียมเมทอกไซด์ (sodium methoxide) โซเดียมเบนซอกไซด์ (sodium benzoxide) ผลการทดลองพบว่า ที่ความดันปกติและอุณหภูมิของการทำการทดลองแปรตามจุดเดือดของอัลกอฮอล์ที่ใช้ กำมะถันไฟโรต์และกำมะถันซัลเฟตถูกขจัดได้ถึงประมาณร้อยละ 100

และกำมะถันรวมถูกขจัดได้ประมาณร้อยละ 50 การขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดถ่านหินลดลง (-2.80 มม. ถึง -0.075 มม.) นอกจากนี้ตัวทำละลายยังสามารถ regenerate โดยการกลั่นได้มากกว่าร้อยละ 80

ปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันโดยใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์เป็นดังนี้



โดย R = methyl , n-butyl , benzyl

- K.Kusakabe et.al.(1989) ศึกษาการขจัดกำมะถันและสารอินทรีย์ในถ่านหินก่อนการเผาไหม้โดยใช้อัลคาไลหลอมเหลว การทดลองได้แบ่งออกเป็น 2 วิธี คือ วิธี Molten alkali bath และวิธี Alkali impregnation หรือ Alkali solution วิธีแรกนั้นใช้ถ่านหินขนาดต่ำกว่า 200 ไมโครเมตร สารเคมีที่ใช้คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (ความชื้น 2 % โดย นน.) และโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (ความชื้น 15 % โดย นน.) สัดส่วนของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ใน molten bath คือ 46 % โดย นน. อุณหภูมิ 623 K ผลการทดลองพบว่า กำมะถันรวมและเถ้าถูกขจัดได้มากกว่าร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชม. ส่วนวิธีที่สองนั้น อัลคาไลมีส่วนโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 52 โดยน้ำหนัก ถ่านหินจะถูกเคลือบด้วยอัลคาไล เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นคอลัมน์ควอตซ์โปร่งใส บรรจุลูกปัดแก้ว (glass beads) เต็มครึ่งล่างของคอลัมน์และวางถ่านหินที่เคลือบแล้วบนผิวของเบด ผ่านก๊าซไนโตรเจนในทิศทางสวนขึ้น อุณหภูมิ 648 K ผลพบว่า สามารถขจัดกำมะถันไพไรต์ได้ร้อยละ 95 ขจัดกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 99 ขจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ร้อยละ 82 ขจัดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 87 และขจัดเถ้าได้ร้อยละ 94

- Y.Onganer et.al.(1989) ศึกษาจลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันด้วยกระบวนการ Meyers โดยใช้สารละลายเฟอริกคลอไรด์ (เตรียมโดยมีสารละลายกรดไฮโดรคลอริก



เป็นตัวทำละลาย) ความเข้มข้น 1.0 , 0.8 และ 0.5 กิโลโมล/ลูกบาศก์เมตร ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเป็น 0.5 , 0.8 และ 1.1 กิโลโมล/ลูกบาศก์เมตร อัตราส่วนของเฟอริกอิออนต่อเหล็กทั้งหมดเป็น 1.0 : 1.0 , 0.8 : 1.0 , 0.6 : 1.0 อุณหภูมิ 50 , 70 และ 94 °C อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวคือ 1:6 ถ่านหินที่ใช้มีขนาด 850-425 , 250-180 และ 180-150 ไมโครเมตร ระยะเวลา 4 ชม.

ผลการวิจัยพบว่า การขจัดกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคถ่านหินลดลง ความเข้มข้นสารละลายไฮโดรคลอริกลดลง อัตราส่วนเฟอริกอิออนต่อเหล็กทั้งหมดเพิ่มขึ้นและอุณหภูมิเพิ่มขึ้น

รูปแบบจำลองของปฏิกิริยาพบว่า สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

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

โดย  $k_L$  คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยา ขึ้นกับตัวแปรของปฏิกิริยา

$X$  คือ สัดส่วนของกำมะถันไฟไรต์ที่เปลี่ยนเป็นซัลเฟต

และสุดท้ายได้สมการที่แสดงถึงอัตราการเปลี่ยนไปของกำมะถันไฟไรต์ไปเป็นซัลเฟต คือ

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

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## 2.6 ผลงานวิจัยในประเทศ

- มานพ อติวณิชพงษ์ และ พัชรินทร์ วิชาตินนท์ (2525) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินเหมืองบางปุด้า โดยศึกษาปฏิกิริยากับสารละลายเฟอริกซัลเฟตในเครื่องปฏิกรณ์แบบกวน พบว่า ในการเกิดปฏิกิริยา ขนาดของถ่านหินในช่วง 90-250 ไมโครเมตร จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด คือสามารถกำจัดกำมะถันได้มากที่สุด เมื่อเทียบกับขนาดอื่นๆ (< 90 , 250-500 , 500-1000 ไมโครเมตร) นอกจากนี้ เวลาของการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 2-6 ชม. จะให้ผลในการขจัดกำมะถันใกล้เคียงกัน สรุปว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา คือ ถ่านหินขนาด 90-250 ไมโครเมตร เวลา 2 ชม. อุณหภูมิ 100 °C สามารถลดปริมาณกำมะถันได้ร้อยละ 37.54

- วิทยา ปั้นสุวรรณ (2527) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินเหมืองแม่เมาะด้วยสารละลายเฟอริกซัลเฟตความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยใช้ถ่านหินขนาด 100-250 ไมครอน ปริมาณถ่านหินต่อสารละลาย 50 กรัมต่อสารละลาย 500 มล. ที่อุณหภูมิ 100 °C เวลา 4 ชม. ขจัดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 30 ขจัดกำมะถันได้ร้อยละ 17 และสารละลาย regenerate ด้วยก๊าซออกซิเจนตลอดเวลา

- สมชัย อัครทิวา และ ประเสริฐ กลสิกิจสกุลผล (2526) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินเหมืองกระบี่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 นอร์มัล ใช้ถ่านหินขนาด 100-200 ไมครอน ที่อุณหภูมิ 80 °C ความดัน 1 บรรยากาศ เวลา 1 ชม. ลดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 48 ลดปริมาณกำมะถันได้ร้อยละ 10.3 และปริมาณความร้อนเพิ่มขึ้นร้อยละ 13.5

- กัมทิมา ศิริจิระชัย (2528) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินแหล่งแม่ตึบด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.2 M. ใช้ถ่านหินขนาด 150-250 ไมครอน ปริมาณถ่านหิน 100 กรัมต่อสารละลาย 500 มล. ที่อุณหภูมิ 100-120 °C เวลา 1 ชม. ลดปริมาณกำมะถันรวมได้ร้อยละ 32.75 ลดปริมาณกำมะถันไฟไรต์ได้ร้อยละ 60.56 ลด



ปริมาณกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 85.33 เมื่อใช้ออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยาด้วย โดยใช้  
ความดัน 1.44-3.85 กก./ตร.ซม. สามารถลดปริมาณกำมะถันรวมได้ร้อยละ 38.43  
ลดปริมาณกำมะถันไพไรต์ได้ร้อยละ 66.20 และลดปริมาณกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 85.33

- เอกชัย อานนทกิจพานิช (2530) ศึกษาการขจัดกำมะถันจากถ่านหินเหมือง  
แม่เมาะ ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้น 10-15 % โดยน้ำหนักต่อ  
ปริมาตร ใน 0.1 นอร์มัลกรดซัลฟูริก ใช้ถ่านหินขนาดต่ำกว่า 250 ไมครอน ปริมาณถ่านหิน  
30 กรัมต่อสารละลาย 300 มล. ที่อุณหภูมิ 25-30 °C เวลา 1-1.5 ชม. สามารถลด  
กำมะถันรวมได้ร้อยละ 97.30 ลดกำมะถันอินทรีย์ได้ร้อยละ 9.50 ลดปริมาณกำ  
ได้ ร้อยละ 68.81 และค่าปริมาณความร้อนเพิ่มขึ้นร้อยละ 11.69 อัตราเร็วปฏิกิริยาการขจัด  
กำมะถันไพไรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ขั้นตอนการควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นการควบคุม  
โดยการแพร่ มีค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาของไพไรต์ ( $k_2$ ) และค่าการแพร่ประสิทธิผล  
( $D_2$ ) คือ

สำหรับถ่านหินเหมืองแม่เมาะ  $k_2 = 12.02 \times 10^5 \exp(-52.61 \times 10^5 / RT)$

$$D_2 = 1.78 \times 10^{-5} \exp(-33.22 \times 10^5 / RT)$$

สำหรับถ่านหินเหมืองป่าคา  $k_2 = 3.88 \times 10^5 \exp(-49.71 \times 10^5 / RT)$

$$D_2 = 1.15 \times 10^{-5} \exp(-33.09 \times 10^5 / RT)$$

- กฤษดา พลาฤทธิ์ (2532) ศึกษาการขจัดกำมะถันและกำ  
โดยอาศัยปฏิกิริยา  
ออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไธด์เบดของเหลว ใช้ถ่านหิน  
แม่เมาะขนาด 0.5-1.0 และ 1.0-2.0 มม. ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสาร  
ละลายกรดซัลฟูริก 0.05 M. เป็น 4, 5, 7 และ 10 % น้ำหนัก/ปริมาตร อัตราการไหล  
ของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1.06, 1.25 และ 1.49 ลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 10,



20 และ 30 °ซ ปริมาณถ่านหิน 150 กรัม/ปริมาณสารละลาย 10 ลิตร ระยะเวลา 90 นาที ผลการทดลอง พบว่า สภาวะที่เหมาะสมคือความเข้มข้นสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 7 % โดยน้ำหนัก/ปริมาตรในกรดซัลฟูริก 0.05 M. อัตราการไหลของสารละลาย 1.25 ลิตร/นาที ขนาดถ่านหิน 0.5-1.0 มม. อุณหภูมิ 20 °ซ ระยะเวลา 60 นาที โดยลดถ่านหินได้ร้อยละ 28.08 ลดกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 92.41 ลดกำมะถันไฟไรต์ได้ร้อยละ 68.93 และลดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 36.12 อัตราเร็วปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันไฟไรต์กับก๊าซออกซิเจนในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นอันดับสอง และขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วการเข้าทำปฏิกิริยา สอดคล้องกับการแพร่ของก๊าซออกซิเจนผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้าสู่แกนกลางที่ยังไม่ทำปฏิกิริยา (diffusion through products layer control)

- พัตราภรณ์ เพชรานนท์ (2532) ศึกษาการขจัดกำมะถันกำมะถันไฟไรต์ในถ่านหินโดยใช้สารละลายทองแดง ถ่านหินที่ใช้คือถ่านหินแม่เมาะขนาด 150-250, 250-500 และ 500-600 ไมโครเมตร ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต ( $\text{CuSO}_4$ ) คือ 10 และ 20 % น้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิ 120, 140 และ 150 °ซ ระยะเวลา 1 ชม. ปริมาณกำมะถันต่อสารละลายเป็น 100 กรัม : 500 มล. ผลการทดลองพบว่า การขจัดกำมะถันและถ่านหินเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟตเพิ่มขึ้น อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ขนาดถ่านหินลดลง โดยสามารถขจัดกำมะถันไฟไรต์ได้ร้อยละ 69.52 ขจัดกำมะถันซัลเฟตได้ร้อยละ 98.57 ขจัดกำมะถันรวมได้ร้อยละ 36.77 และขจัดถ่านหินได้ร้อยละ 24.90 อันดับปฏิกิริยาเคมีของไฟไรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง และขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา สอดคล้องกับการแพร่ผ่านชั้นถ่านหินเข้าสู่แกนกลางที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา (diffusion through ash layer control)

การขจัดกำมะถันโดยใช้กระบวนการเมเยอร์ส จากผลการวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ความเข้มข้นของสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ และสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตในช่วง 0.5-1.0 M. อุณหภูมิในช่วงประมาณ 80-100 °ซ ระยะเวลามากกว่า 2 ชม. การขจัดกำมะถันและถ่านหินจะได้ผลดี (Meyers, 1973, 1975; Dessau, 1977; King and Perlmutter, 1977; King



and Lewis, 1980; Oshinowo and Ofi, 1987; Onganer et.al., 1989)

ในงานวิจัยนี้อุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่ใช้คือ 50 °ซ เนื่องจากต้องการทราบผลเปรียบเทียบกับผลในการลดกำมะถันที่อุณหภูมิ 60 °ซ ของงานวิจัยของ Oshinowo และ Ofi (1987) และเปรียบเทียบกับผลงานวิจัยที่อุณหภูมิ 50 °ซ ของ Onganer et.al. (1989) ในการเลือกใช้ขนาดถ่านหิน 3 ขนาดนั้น เนื่องจากผลงานวิจัยของ วิทยา บัณฑิตสุวรรณ (2527), กัญทิมา ศิริจิระชัย (2528), เอกชัย อานนท์กิจพานิช (2530) และ พัชรภรณ์ เพชรานนท์ (2527) ใช้ขนาดถ่านหินต่ำสุด 150-250 ไมโครเมตร ซึ่งสรุปได้ว่าเป็นขนาดถ่านหินที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการขจัดกำมะถัน และงานวิจัยของ Y. Onganer et.al. (1989) เลือกใช้ขนาดถ่านหินตั้งแต่ 850-150 ไมโครเมตร สำหรับอัตราการกวนนั้นเนื่องจากงานวิจัยที่ผ่านมามีศึกษาพบว่าอัตราการกวนไม่มีผลต่อการลดปริมาณกำมะถันในถ่านหิน ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้อัตราเร็วการกวน 500 รอบต่อนาที ดังนั้นการเลือกสภาวะการทดลองในการขจัดกำมะถันในถ่านหินแม่เมาะด้วยกระบวนการเมเยอร์สและการกำหนดตัวแปรที่สำคัญต่างๆ จึงอาศัยข้อมูลจากงานวิจัยที่ผ่านมาเป็นเกณฑ์ ดังนี้

#### ตัวกำหนด

- ปริมาณถ่านหินต่อสารละลายเป็น 100 กรัม : 500 มล.
- อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที

#### ตัวแปร

- ชนิดของสารละลายคือสารละลายเฟอริกคลอไรด์และสารละลายเฟอริกซัลเฟต
- ความเข้มข้นของสารละลาย คือ 0.5 , 0.8 และ 1.0 M.
- ขนาดอนุภาคถ่านหิน 150-250 , 250-500 และ 500-750 ไมโครเมตร
- อุณหภูมิ 50 , 70 , 90 และ 120 °ซ
- ระยะเวลา 0-240 นาที (4 ชม.)

ตารางที่ 2.5 ผลงานวิจัยในอดีต

ปี ค.ศ.	ผู้ทำการวิจัย	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	จลนศาสตร์การขจัดกำมะถัน		
				อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา	สมการอัตราเร็ว
1973	R.A. Meyers	สารละลายกรดซัลฟูริกในรูปของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับสารละลายกรดเกลือ	ขนาดถ่านหิน < 74 ไมครอน ถึง 1.27 ซม. อุณหภูมิ 110-140 °ซ ความดันปกติ เวลา 1/2-2 ชม. หรือสูงกว่า	-	-	-
1975	R.A. Meyers	สารละลายเฟอริกซัลเฟต	ขนาดถ่านหิน 10-100 เมช อุณหภูมิ 90-130 °ซ สารละลาย regenerate ด้วยอากาศหรือก๊าซออกซิเจน	-	-	-
1977	R.M. Dessau	สารละลายของโลหะที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น สารละลายแมงกานีสไดออกไซด์ ฯลฯ	ขนาดถ่านหิน 147 ไมครอน ถึง 1.651 มม. ถ่านหินผสมน้ำทำเป็นสารละลายแขวนลอย pH 1-5, อุณหภูมิ 100 °ซ เวลา 4-16 ชม.	-	-	-



ปี ค.ศ.	ผู้ทำการวิจัย	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	จลนศาสตร์การกำจัดกำมะถัน		
				อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา	สมการอัตราเร็ว
1977	Van Nice et. al.	สารละลายเฟอริกซัลเฟต และกาซออกซิเจน	ถ่านหินแยกกำมะถันไฟไรต์ไป บางส่วน โดยวิธีกายภาพทำการ regenerate สารละลาย	กำมะถันไฟไรต์ เป็นอันดับสอง	$K_1 = A_1 \exp(-E_1/RT)$	$r_1 = -dW_p/dt = k_1 W_p^2 y^2$
	King และ Perlmutter	สารละลายเฟอริกคลอไรด์	เครื่องปฏิกรณ์แบบกวน ขนาดแรวไฟไรต์ 43-104 ไมครอน อุณหภูมิ 40-100 °ซ ความเข้มข้นสารละลาย 0.1 และ 1.0 M. ปริมาณแรวไฟไรต์ 2-20 กรัม/ลิตร	แรวไฟไรต์เป็น อันดับ 2/3	$k = 1.29 \times 10^{-2}$ ที่ความเข้มข้น 1.0 M	$r = k [C_B/C_{B0}]^{2/3} \left[ \frac{C_A}{C_A + K C_C} \right]$
1980	King และ Lewis	สารละลายเฟอริกซัลเฟต และกาซออกซิเจน	เครื่องปฏิกรณ์แบบกวนขนาด 2 ลิตร ความเข้มข้นสารละลาย 0-0.5 M. อุณหภูมิ 80-100 °ซ ความดันออกซิเจน 0-120 psig ปริมาณแรวไฟไรต์ 20 กรัม/ลิตร อัตราการกวน 600-1180 รอบต่อนาที ขนาดแรวไฟไรต์ 325 เมช	-	-	-

ปี ค.ศ.	ผู้ทำการวิจัย	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	จลนศาสตร์การขจัดกำมะถัน		
				อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา	สมการอัตราเร็ว
1980	D. Slagel et. al.	กาซออกซิเจน	ขนาดถ่านหิน < 100 เมช อุณหภูมิ 150-200 °ซ ความดันออกซิเจน 0.69-3.44 Mpa ทำเป็นสารละลายแขวนลอยปริมาณ ถ่านหิน 0.025-0.22 กิโลกรัม ต่อลิตรใน stirred autoclave ขนาด 2 ลิตร ระยะเวลา 40 นาที อัตราการกวน 16 รอบต่อนาที	กำมะถันไพไรต์ เป็นอันดับสอง กำมะถันอินทรีย์ เป็นอันดับศูนย์	กำมะถันไพไรต์ $k_{2P} = 1.14 \times 10^4 e^{4(-46.5 \times 10^6/RT)}$ กำมะถันอินทรีย์ $k_0 = 2.1 \times 10^4 e^{(-78.9 \times 10^6/RT)}$	-
1981	J.B. Joshi, D. Slagel, Y.T. Shah	กาซออกซิเจน	ขนาดถ่านหิน 75-955 ไมครอน อุณหภูมิ 130-200 °ซ ความดันออกซิเจน 0.32-1.36 Mpa ระยะเวลา 0-1.5 ชม. สภาวะปฏิกิริยาเป็นกรด, กลาง และต่าง ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกวน	กำมะถันอินทรีย์ เป็นอันดับหนึ่ง ในสภาวะที่เป็น กลางและต่าง	-	-



ปี ค.ศ.	ผู้ทำการวิจัย	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	จลนศาสตร์การขจัดกัมมัน		
				อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา	สมการอัตราเร็ว
1982	C.R. Porter et. al.	สารประกอบพวกเมทัลคาร์บอนิล $[Fe(CO)_5]$ และน้ำ	pH 7.5-10.7 อุณหภูมิ 55-120 °C ระยะเวลา 2-15 ชม. ขนาดถ่านหิน 200 เมช	-	-	-
	Ludmila Lompa-Krzymien	สารละลายคิวปริกคลอไรด์ ( $CuCl_2$ )	ขนาดถ่านหิน 35 เมช ความเข้มข้นสารละลาย 5 และ 10% อุณหภูมิ 200 °C ระยะเวลา 1 ชม.	-	-	-
	มานพ อติวันโชพงษ์ และพัชรินทร์ วิชาตินนท์	สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต	เครื่องปฏิกรณ์แบบกวน ถ่านหินเหมืองบางปุดำ ขนาด <90, 250-500 และ 500-1000 ไมครอน อุณหภูมิ 100 °C เวลา 2-6 ชม.	-	-	-
1983	Ludmila Lompa-Krzymien	สารละลายคิวปริกคลอไรด์ ( $CuCl_2$ ) และ สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต ( $CuSO_4$ )	ขนาดถ่านหิน 500 ไมครอน อุณหภูมิ 150-200 °C ระยะเวลา 1-2 ชม. ความเข้มข้นสารละลาย 5-10%	-	-	-

ปี ค.ศ.	ผู้ทำการวิจัย	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	จลนศาสตร์การกำจัดกัมมันต		
				อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา	สมการอัตราเร็ว
1983	สมชัย อัครทิวา และประเสริฐ กลกิจสกุลผล	สารละลายโซเดียมไฮ- ดรอกไซด์	ถ่านหินเหมืองกระปี่ขนาด 100-200 ไมครอน อุณหภูมิ 80 °ซ ความดัน 1 บรรยากาศ ระยะเวลา 1 ชม. ความเข้มข้นสารละลาย 1 N	-	-	-
1984	วิทยา ปิ่นสุวรรณ	สารละลายเฟอริกซัลเฟต	ถ่านหินแม่เมาะขนาด 100-250 ไมครอน อุณหภูมิ 100 °ซ เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนไม่ต่อเนื่อง อัตราการกวน 1000-1400 รอบ ต่อนาที ระยะเวลา 4 ชม. ปริมาณถ่านหิน 50 กรัมต่อ 500 มิลลิลิตร สารละลาย regenerate ด้วยก๊าซ ออกซิเจนตลอดเวลา	-	-	-



ปี ค.ศ.	ผู้ทำการวิจัย	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	จลนศาสตร์การขจัดกัมมันต		
				อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา	สมการอัตราเร็ว
1984	N.P. Vasilakos และ C.S. Clinton	สารละลายผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (15% โดยน้ำหนัก) กับกรดซัลฟูริก (0.05 M.)	ขนาดถ่านหิน 200-325 เมช อุณหภูมิ 25 °ซ ระยะเวลา 1-4 ชม.	-	-	-
1985	D.J. Boron และ S.R. Taylor	สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และสารละลายผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับกรดฟอสฟอริก, กรดซัลฟูริก และกรดอะซิติก	ขนาดถ่านหิน 48-100 เมช ปริมาณถ่านหิน 20 กรัม/100 มล. อุณหภูมิ 23-100 °ซ ระยะเวลา 1-2 ชม.	-	-	-
	กัณทิมา ศิริจิระชัย	สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต	ถ่านหินแหล่งแม่ตึบขนาด 150-250 ไมครอน อุณหภูมิ 100-200 °ซ ระยะเวลา 1 ชม. ปริมาณถ่านหิน 100 กรัม/500 มล.	-	-	-

ปี ค.ศ.	ผู้ทำการวิจัย	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	จลนศาสตร์การขจัดกัมมัน		
				อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา	สมการอัตราเร็ว
1987	T. Oshinowo และ O. Ofi	สารละลายเฟอริกคลอไรด์	<p>ผ่านหินขนาด -0.841 ถึง +0.595, -0.595 ถึง +0.420, -0.420 ถึง +0.210 และ -0.210 มม. อุณหภูมิ 60, 75, 90 และ 102 °C ระยะเวลา 1-12 ชม. ความเข้มข้นสารละลาย 0.2-1.0 M. เครื่องปฏิกรณ์แบบกวน อัตราการกวน 700 รอบต่อนาที</p>	<p>กัมมันไพไรต์ เป็นอันดับ 2/3 (two parameter pseudo-homogeneous)</p>	$k = 117.48 e^{(-20.255/RT)}$ $55 < T \text{ } ^\circ\text{C} < 105$	$r = k(C_B/C_{B0})^{2/3} C_A^{1/2}$
	เอกชัย อานนท์กิจพานิช	สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 10-15% โดยน้ำหนัก ใน 0.05 M. กรดซัลฟูริก	<p>ผ่านหินเหมืองแม่เมาะและเหมืองป่าคา ขนาด &lt; 500 ไมครอน อุณหภูมิ 25-30 °C ระยะเวลา 60-90 นาที ปริมาณผ่านหิน 30 กรัม/300 มล. เครื่องปฏิกรณ์ถังกวนแบบไม่ต่อเนื่อง อัตราการกวน 1000-1200 รอบต่อนาที</p>	<p>กัมมันไพไรต์ เป็นอันดับสอง</p>	<p>ผ่านหินเหมืองแม่เมาะ  <math>k_1 = 12.02 \times 10^6 e^{(-52.6 \times 10^3/RT)}</math>            ค่าการแพร่ประสิทธิผล, De คือ  <math>De = 1.78 \times 10^{-5} e^{(-33.2 \times 10^3/RT)}</math>            ผ่านหินเหมืองป่าคา  <math>k_2 = 3.88 \times 10^6 e^{(-48.7 \times 10^3/RT)}</math>            ค่าการแพร่ประสิทธิผล, De คือ  <math>De = 1.15 \times 10^{-5} e^{(-33.1 \times 10^3/RT)}</math></p>	-



ปี ค.ศ.	ผู้ทำการวิจัย	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	จลนศาสตร์การขจัดกำมะถัน		
				อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา	สมการอัตราเร็ว
1988	K. Husein และ C. Ramazan	สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	ถ่านหินลิกไนท์ขนาด 74-149 ไมครอน อุณหภูมิ 70 °ซ ระยะเวลา 8 ชม.	-	-	-
1989	E. Alper et. al.	สารละลายกรดซัลฟูริก (pH 1.3-1.4) สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 0.2 M. (pH 11.5)	ขนาดถ่านหิน 65-85 เมช อุณหภูมิ 125, 150 และ 175 °ซ ความดันออกซิเจน 10 และ 15 บรรยากาศ การทดลองทำใน autoclave ขนาด 250 cm <sup>3</sup> บรรจุ PTEFliner ปริมาณถ่านหิน 8 กรัม/100 ลบ.ซม.	-	-	-
	B. Mazunder et. al.	สารประกอบโลหะอินทรีย์ (Organometallic compounds) ที่เป็น aliphatic และ aromatic	ขนาดถ่านหิน -2.80 ถึง -0.075 มิลลิเมตร ความดันปกติ อุณหภูมิแปรตามจุดเดือดของสารละลายที่ใช้ regenerate สารละลายโดยการกลั่น	-	-	-



ปี ค.ศ.	ผู้ทำการวิจัย	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	จลนศาสตร์การขจัดกำมะถัน		
				อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา	สมการอัตราเร็ว
1989	K. Kusakabe et. al.	อัลคาไลหลอมเหลว โซเดียมไฮดรอกไซด์ (ความเข้มข้น 2% โดย นน.) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (ความเข้มข้น 15% โดย นน.)	สัดส่วนโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 46% และ 52% โดย นน. อุณหภูมิ 623 K ทำการทดลอง 2 วิธี คือ วิธี Molten alkali bath และ Alkali impregnation ซึ่ง เครื่องปฏิกรณ์เป็นคอลัมน์ควอทซ์ โปร่งใส ผ่านไนโตรเจนในทิศ สวนขึ้น	-	-	-
	Y. Onganer et. al.	สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ (มีสารละลายกรดไฮโดร คลอริก เป็นตัวทำละลาย)	ขนาดถ่านหิน 850-425, 250-180, และ 180-150 ไมครอน ความเข้มข้นสารละลาย 1.0, 0.8 และ 0.5 กิโลโมล/ลบ.ม. ความเข้มข้นสารละลายไฮโดร คลอริก 0.5, 0.8 และ 1.1 กิโลโมล/ลบ.ม. [Fe <sup>3+</sup> ]/[Fe <sub>T</sub> ] เป็น 1.0:1.0, 0.8:1.0, 0.6:1.0 อุณหภูมิ 50, 70 และ 94 °ซ	กำมะถันไพไรต์ เป็นอันดับสอง	$k = 268 \exp(-37/RT)$	$dx/dt = k_L(1-x)^2$ $dx/dt = 268[H]^{3/4}[Fe^{3+}]^{5/2}$ $[Fe^{3+}/Fe_T]^{-1/2}$ $(1-x)^2 \exp(-37/RT)$



ปี ค.ศ.	ผู้ทำการวิจัย	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	จลนศาสตร์การขจัดกำมะถัน		
				อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา	สมการอัตราเร็ว
			อัตราการกววน 500 รอบ/นาที อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเป็น 1:6 ระยะเวลา 4 ชม.			
1989	กฤษดา พลาฤทธิ์	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ใน 0.05 M. สารละลาย กรดซัลฟูริก	เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบด ของเหลว ถ่านหินแม่เมาะขนาด 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 ปริมาณถ่านหิน 150 กรัม/10 ลิตร ระยะเวลา 90 นาที	กำมะถันไฟไรต์ เป็นอันดับสอง	$k_2 = 61.08 e^{(-26.56 \times 10^6 / RT)}$ ค่าการแพร่ประสิทธิผล , De คือ $De = 1.57 \times 10^{-7} e^{(-16.4 \times 10^6 / RT)}$	-

ปี ค.ศ.	ผู้ทำการวิจัย	สารเคมีที่ใช้	สภาวะที่ใช้	จลนศาสตร์การกำจัดกัมมันต์		
				อันดับปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา	สมการอัตราเร็ว
1989	พัทธราภรณ์ เพชรานนท์	สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต	ถ่านหินแม่เมาะขนาด 150-250, 250-500 และ 500-600 ไมครอน ความเข้มข้นสารละลาย 10% และ 20% โดย นน./ปริมาตร อุณหภูมิ 120, 140 และ 150 °C ระยะเวลา 1 ชม. ปริมาณถ่านหิน 100 กรัม/500 มล.	กัมมันต์ไฟไรต์ เป็นอันดับสอง	สารละลายคอปเปอร์ ซัลเฟต 20% $k_2 = 18.71 \times 10^6 e^{8(-\%5 \times 10^6 / RT)}$ ค่าการแพร่ประสิทธิผล , De คือ $De = 7.49 \times 10^{-2} e^{-75.6 \times 10^6 / RT}$	-

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย