

ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์การสลายตัวของกำมะถันในถ่านหินระหว่างคาร์บอนไอเซชัน โดยแบ่งงานวิจัยออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแรกศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่คาร์บอนไอเซชันมีต่อการสลายตัวของกำมะถันในถ่านหิน ส่วนที่สองนำข้อมูลที่ได้จากส่วนแรกมาคำนวณหาอันดับปฏิกิริยา และคำนวณงานกระตุ้นการสลายตัวของกำมะถันในถ่านหินระหว่างคาร์บอนไอเซชัน

จากการศึกษาองค์ประกอบของกำมะถันในถ่านหินเหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปูดำ พบว่ามีปริมาณกำมะถันในรูปแบบต่าง ๆ แตกต่างกัน ดังตารางที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) จากการวิเคราะห์ถ่านหินตัวอย่างพบว่า ถ่านหินจากเหมืองแม่เมาะมีปริมาณร้อยละความชื้น สารระเหยได้และคาร์บอนคงตัวเป็น 9.86, 41.52 และ 39.11 ตามลำดับสูงกว่าในถ่านหินเหมืองบางปูดำ ซึ่งมีปริมาณร้อยละความชื้น สารระเหยได้และคาร์บอนคงตัว เป็น 6.42, 39.26 และ 26.06 ตามลำดับ ในถ่านหินเหมืองบางปูดำมีร้อยละของเถ้าสูงกว่าในถ่านหินเหมืองแม่เมาะคือ 28.26 และ 9.51 ตามลำดับ สำหรับกำมะถันในถ่านหินพบว่า ถ่านหินจากเหมืองบางปูดำมีร้อยละกำมะถันรวมเป็น 4.97 สูงกว่าเหมืองแม่เมาะซึ่งมีร้อยละกำมะถันรวมเป็น 1.19 หรืออาจกล่าวได้ว่าถ่านหินจากเหมืองบางปูดำมีปริมาณกำมะถันรวมสูงกว่าเหมืองแม่เมาะประมาณ 4 เท่า ค่าความร้อนของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปูดำเป็น 4,560 และ 3,126 แคลอรี/กรัม ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบค่าความร้อนของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปูดำกับตารางที่ 2.1 พบว่า ถ่านหินเหมืองแม่เมาะมีศักดิ์เป็นซับิทูมินัส C และถ่านหินเหมืองบางปูดำ มีศักดิ์เป็นลิกไนต์ A

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) ในถ่านหินตัวอย่าง

รายการที่ทำการวิเคราะห์ (x)	แหล่งแม่เมาะ	แหล่งบางปุด้า
การวิเคราะห์แบบประมาณ		
ความชื้น	9.86	6.42
เถ้า	9.51	28.26
สารระเหยได้	41.52	39.26
คาร์บอนคงตัว	39.11	26.06
รูปแบบของกำมะถัน		
กำมะถันรวม	1.19	4.97
กำมะถันซัลเฟต	0.18	2.36
กำมะถันไนไตรด์	0.24	1.07
กำมะถันซัลไฟด์	0	0
กำมะถันอินทรีย์	0.77	1.54
ค่าความร้อน		
แคลอรีต่อกรัม	4560	3126

4.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีผลต่อการสลายตัวของกำมะถันในถ่านหินระหว่างคาร์บอนไนซ์

ทำการทดลองโดยใช้ตัวอย่างถ่านหินจาก 2 แหล่ง ที่มีปริมาณกำมะถันต่างกันคือ ถ่านหินจากเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปุด้า ขนาดถ่านหิน 250 ไมครอน คาร์บอนไนซ์ ถ่านหินที่อุณหภูมิ 400, 450, 500, 600 และ 700 °C โดยปรับอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 20 °C/นาที จนได้อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ที่ต้องการแล้วปรับอุณหภูมิให้คงที่ ณ จุดนี้ให้เป็นเวลาเริ่มต้น (t = 0 นาที) เก็บตัวอย่างถ่านหินที่เวลาคาร์บอนไนซ์ 0, 10, 20, 30, 60 และ 90 นาที มาทำการวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต กำมะถันไพไรต์ และกำมะถันซัลไฟด์

ตารางที่ 4.2 - 4.6 แสดงปริมาณกำมะถันรูปต่าง ๆ (% โดยน้ำหนัก) ร้อยละ การลดกำมะถันของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปุด้า หลังผ่านการคาร์บอนไนซ์ และได้นำมาเขียนกราฟ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 - 4.10 พบว่า

1. ที่เวลาคาร์บอนไนซ์คงที่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ให้สูงขึ้น กำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันไพไรต์ ในถ่านหินแม่เมาะและบางปุด้า จะสามารถสลายตัวได้เพิ่มขึ้น ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักกำมะถันในถ่านหินลดลง และร้อยละการลดกำมะถันในถ่านหินเพิ่มขึ้น
2. ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์คงที่ เมื่อเพิ่มเวลาในการคาร์บอนไนซ์นานขึ้นจะให้ผลเช่นเดียวกับในข้อ 1 คือ กำมะถันในถ่านหินทั้ง 3 รูปจะสลายตัวได้เพิ่มขึ้น
3. ในถ่านหินแม่เมาะกำมะถันซัลเฟตจะสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 600 °C เวลาคาร์บอนไนซ์ 10 นาที สำหรับในถ่านหินบางปุด้าการสลายตัวจะเกิดอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 700 °C เวลาคาร์บอนไนซ์ 10 นาที โดยที่อุณหภูมิและเวลาคาร์บอนไนซ์ดังกล่าวจะไม่พบกำมะถันซัลเฟตในถ่านหิน และร้อยละการลดกำมะถัน มีค่าเท่ากับ 100 ซึ่งผลการทดลองนี้ใกล้เคียงกับผลการทดลองของ Powell (1920) ที่พบว่าการเปลี่ยนรูปกำมะถันซัลเฟตเป็นกำมะถันซัลไฟด์จะเกิดสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 500 °C

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปั่ว อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 400°C เวลาคาร์บอนไนซ์ 0, 10, 20, 30, 60 และ 90 นาที

Sulphur, (Y)	Kae Koh						Bang Pa Dun					
	T=400°C						T=400°C					
	Time						Time					
	0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min	0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min
Total Sulphur	0.97	0.95	0.94	0.93	0.9	0.87	4.04	3.91	3.88	3.85	3.76	3.67
%reduction	18.49	20.17	21.01	21.85	24.37	26.89	18.71	21.33	21.93	22.54	24.35	25.15
Sulphate	0.16	0.15	0.14	0.13	0.1	0.07	1.13	0.6	0.57	0.55	0.54	0.53
()	(16.49)	(15.79)	(14.89)	(13.89)	(11.11)	(8.05)	(27.97)	(15.35)	(14.69)	(14.29)	(14.36)	(14.44)
%reduction	11.11	16.67	22.22	27.78	44.44	61.11	52.12	74.58	75.85	76.69	77.12	77.54
Pyrite	0.18	0.08	0.05	0.04	0.03	0.02	0.98	0.46	0.42	0.38	0.36	0.32
()	(18.56)	(8.42)	(5.32)	(4.30)	(3.33)	(2.30)	(24.26)	(11.76)	(10.82)	(9.87)	(9.58)	(8.72)
%reduction	25	66.67	79.17	83.33	87.5	91.67	8.41	57.01	60.75	64.49	66.36	70.09
Sulfide	0.07	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.52	0.97	1.06	1.18	1.2	1.22
()	(7.22)	(11.58)	(11.70)	(11.83)	(13.33)	(13.79)	(12.87)	(24.81)	(27.32)	(30.65)	(31.91)	(33.24)
Organic	0.56	0.61	0.64	0.65	0.65	0.66	1.41	1.88	1.83	1.74	1.66	1.6
()	(57.73)	(64.21)	(68.09)	(69.89)	(72.23)	(75.86)	(34.90)	(48.08)	(47.17)	(45.19)	(44.15)	943.60
%reduction	27.27	20.78	16.88	15.58	15.58	14.29	8.44	-22.08	-18.83	-12.99	-7.79	-3.9

() percent, relative to sulphur in coal

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปุด้า อุณหภูมิคาร์บอนซ์ 450°C เวลาคาร์บอนซ์ 0, 10, 20, 30, 60 และ 90 นาที

Sulphur, (X)	Mae Koh						Bang Pu Dua					
	T=450°C						T=450°C					
	Time						Time					
	0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min	0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min
Total Sulphur	0.94	0.92	0.9	0.87	0.84	0.8	3.79	3.54	3.5	3.48	3.46	3.27
Xreduction	21.01	22.69	24.37	26.89	29.41	31.93	23.74	28.77	29.58	29.98	30.38	34.21
Sulphate	0.12	0.1	0.08	0.07	0.05	0.03	0.6	0.51	0.51	0.51	0.47	0.46
	(12.77)	(10.87)	(8.89)	(8.05)	(5.95)	(3.75)	(15.83)	(14.41)	(14.57)	(14.66)	(13.58)	(14.07)
Xreduction	33.33	44.44	55.56	61.11	72.22	83.33	74.58	78.39	78.39	78.39	80.08	80.51
Pyrite	0.13	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01	0.58	0.1	0.08	0.08	0.07	0.06
	(13.83)	(5.43)	(3.33)	(2.30)	(1.19)	(1.25)	(15.3)	(2.82)	(2.29)	(2.3)	(2.02)	(1.83)
Xreduction	45.83	79.17	87.5	91.67	95.83	95.83	45.79	90.65	92.52	92.52	93.46	94.39
Sulfide	0.1	0.11	0.12	0.13	0.13	0.13	1.09	1.18	1.2	1.22	1.22	1.23
	(10.64)	(11.96)	(13.33)	(14.94)	(15.48)	(16.25)	(28.76)	(33.33)	(34.29)	(35.06)	(35.26)	(37.61)
Organic	0.59	0.66	0.67	0.65	0.65	0.63	1.52	1.75	1.71	1.67	1.7	1.52
	(62.76)	(71.74)	(74.45)	(74.71)	(77.38)	(78.75)	(40.11)	(49.44)	(48.85)	(47.98)	(49.14)	(46.49)
Xreduction	23.38	14.29	12.99	15.58	15.58	18.18	1.3	-13.64	-11.04	-8.44	-10.39	1.3

() percent, relative to sulphur in coal

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปड़ा อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 500°C เวลาคาร์บอนไนซ์ 0, 10, 20, 30, 60 และ 90 นาที

Sulphur, (%)	Mae Moh						Bang Pu Dun					
	T=500°C						T=500°C					
	Time						Time					
	0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min	0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min
Total Sulphur	0.88	0.85	0.84	0.82	0.79	0.74	3.58	3.52	3.5	3.42	3.37	3.3
Xreduction	25.05	28.57	29.41	31.09	33.61	37.82	27.97	29.18	29.58	31.19	32.19	33.6
Sulphate	0.08	0.06	0.06	0.05	0.03	0.02	0.54	0.49	0.48	0.46	0.45	0.43
	(9.09)	(7.05)	(7.14)	(6.10)	(3.80)	(2.70)	(15.08)	(13.92)	(13.71)	(13.45)	(13.35)	(13.03)
Xreduction	55.56	66.67	66.67	72.22	83.33	88.89	77.12	79.24	79.66	80.51	80.93	81.78
Pyrite	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	0	0.17	0.09	0.08	0.08	0.06	0.05
	(4.55)	(3.53)	(2.38)	(1.22)	(1.27)	(0.00)	(4.75)	(2.56)	(2.29)	(2.34)	(1.78)	(1.52)
Xreduction	83.33	87.5	91.67	95.83	95.83	100	84.11	91.59	92.52	92.52	94.39	95.33
Sulfide	0.11	0.11	0.12	0.13	0.13	0.13	1.16	1.19	1.25	1.26	1.31	1.31
	(12.50)	(12.94)	(14.29)	(15.85)	(16.45)	(17.57)	(32.40)	(33.81)	(35.71)	(36.84)	(38.87)	(39.70)
Organic	0.65	0.65	0.64	0.63	0.62	0.59	1.71	1.75	1.69	1.62	1.55	1.51
	(73.86)	(76.47)	(76.19)	(76.83)	(78.48)	(79.73)	947.77	(49.71)	(48.29)	(47.37)	(46.00)	(45.75)
Xreduction	15.58	15.58	16.88	18.18	19.48	23.38	-11.04	-13.64	-9.74	-5.19	-0.65	1.95

() percent, relative to sulphur in coal

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และเหมืองบางปล่า อุตสาหกรรมอินซ์ 600°C เวลาคาร์บอน 0, 10, 20, 30, 60 และ 90 นาที

Sulphur, (%)	Mae Moh						Bang Pa Due					
	T=600°C						T=600°C					
	Time						Time					
	0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min	0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min
Total Sulphur	0.85	0.83	0.81	0.8	0.78	0.72	3.38	3.35	3.33	3.3	3.22	3.12
Xreduction	28.57	30.25	31.93	32.77	34.45	39.5	31.99	32.6	33	33.6	35.21	37.22
Sulphate	0.05	0	0	0	0	0	0.19	0.1	0.1	0.09	0.08	0.07
	(5.89)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(5.62)	(2.99)	(3.00)	(2.73)	(2.48)	(2.24)
Xreduction	72.22	100	100	100	100	100	91.95	95.76	95.76	95.18	96.61	97.03
Pyrite	0.01	0.01	0.01	0	0	0	0.06	0.05	0.05	0.04	0.03	0.02
	(1.18)	(1.20)	(1.23)	(0)	(0)	(0)	(1.78)	(1.49)	(1.50)	(1.21)	(0.94)	(0.64)
Xreduction	95.83	95.83	95.83	100	100	100	94.36	95.33	95.33	96.26	97.2	98.13
Sulfide	0.16	0.18	0.2	0.21	0.22	0.22	1.54	1.64	1.69	1.7	1.71	1.71
	(18.82)	(21.69)	(24.69)	(26.25)	(28.21)	(30.56)	(45.56)	(46.86)	(50.75)	(51.52)	(53.11)	(54.81)
Organic	0.63	0.64	0.6	0.59	0.56	0.5	1.59	1.56	1.49	1.47	1.4	1.32
	(74.12)	(77.11)	(74.08)	(73.75)	(71.79)	(69.44)	(47.04)	(46.56)	(44.75)	(44.54)	(43.47)	(42.31)
Xreduction	18.18	16.88	22.08	23.38	27.27	35.06	-3.25	-1.3	3.25	4.55	9.09	14.29

() percent, relative to sulphur in coal

Sulphur, (%)	Mae Moh						Bang Pu Dun					
	T = 700°C						T = 700°C					
	Time						Time					
	0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min	0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min
Total Sulphur	0.79	0.78	0.77	0.76	0.73	0.71	3.26	3.15	3.07	2.97	2.87	2.82
%reduction	33.61	34.45	35.29	36.13	38.66	40.34	34.41	36.62	38.23	40.24	42.25	43.26
Sulphate	0	0	0	0	0	0	0.06	0	0	0	0	0
	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(1.84)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
%reduction	100	100	100	100	100	100	97.46	100	100	100	100	100
Pyrite	0	0	0	0	0	0	0.05	0.04	0	0	0	0
	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(1.53)	(1.27)	(0)	(0)	(0)	(0)
%reduction	100	100	100	100	100	100	95.33	96.26	100	100	100	100
Sulfide	0.22	0.22	0.21	0.21	0.18	0.16	2.02	1.76	1.7	1.64	1.68	1.61
	(27.85)	(28.21)	(27.27)	(27.63)	(24.66)	(22.54)	(61.96)	(53.87)	(55.37)	(55.22)	(56.79)	(57.09)
Organic	0.57	0.56	0.56	0.55	0.55	0.55	1.13	1.35	1.37	1.33	1.24	1.21
	(72.15)	(71.79)	(72.73)	(72.37)	(75.34)	(77.46)	(34.67)	(42.86)	(44.63)	(44.78)	(43.21)	(42.91)
%reduction	25.97	27.27	27.27	28.57	28.57	28.57	26.62	12.34	11.04	13.64	19.48	21.43

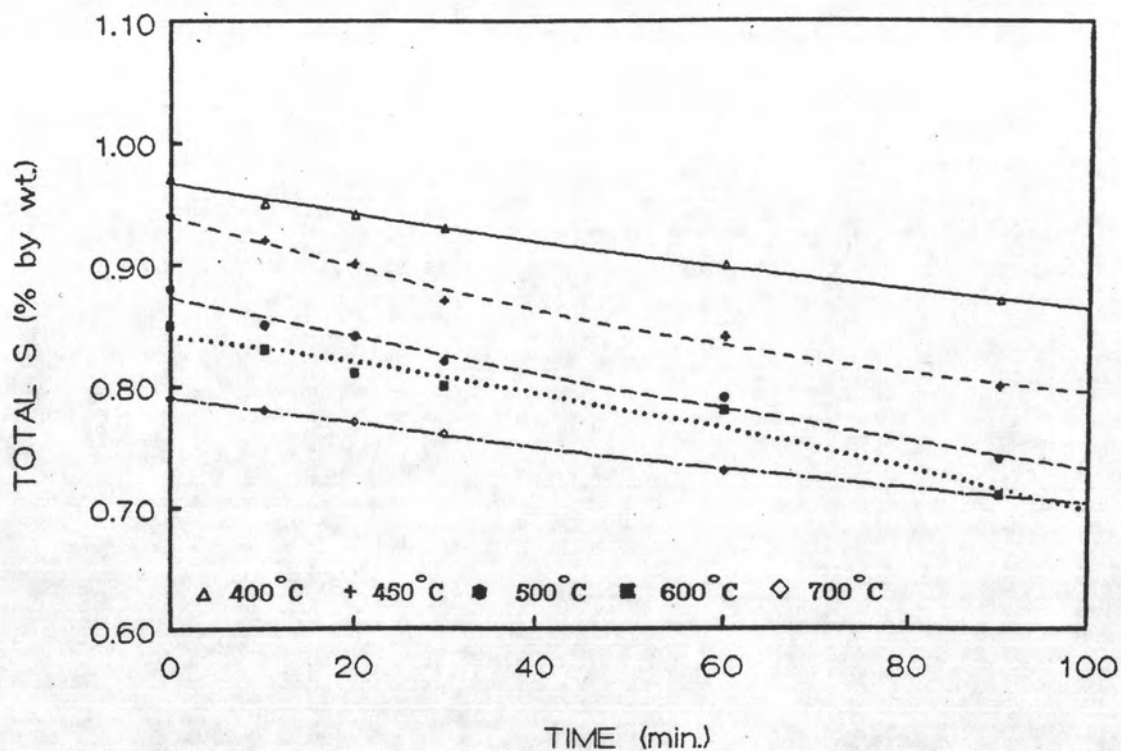
() percent, relative to sulphur in coal

4. ในถ่านหินแม่เมาะ ก๊าซแก๊สไพไรต์จะสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 500°C เวลาคาร์บอนไนซ์ 90 นาที และในถ่านหินบางปุด้า การสลายตัวจะเกิดอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 700°C เวลาคาร์บอนไนซ์ 20 นาที ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Powell (1920) ที่พบว่า การสลายตัวอย่างสมบูรณ์ของก๊าซแก๊สไพไรต์ไปเป็นก๊าซแก๊สซิลไฟด์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 600°C

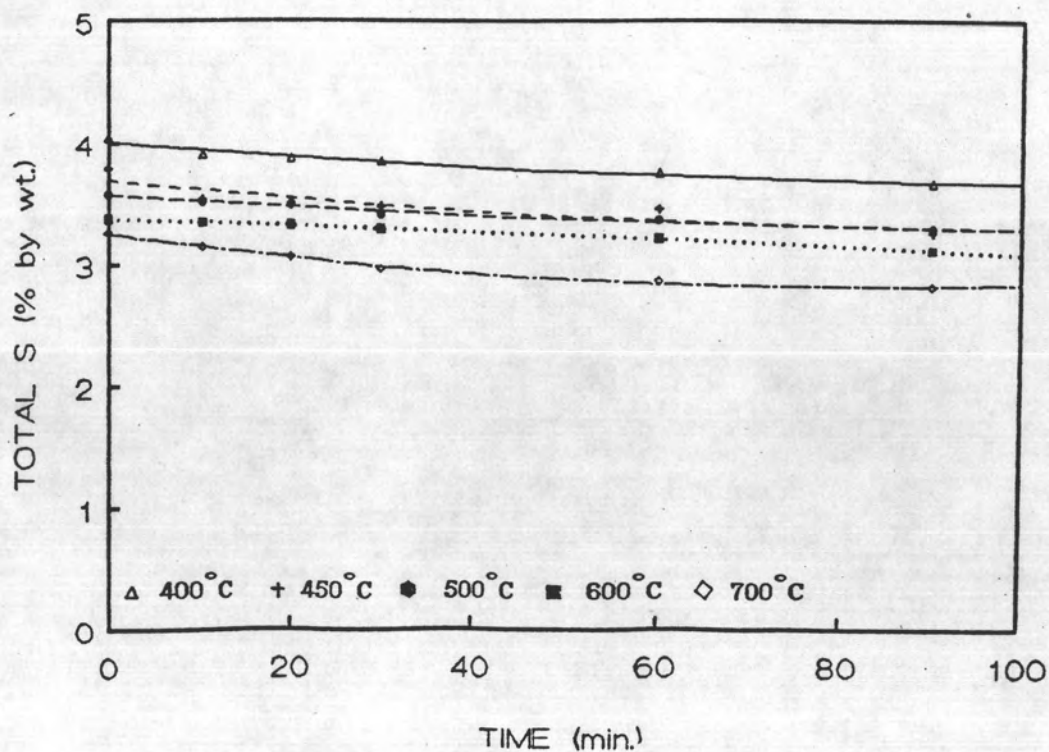
5. เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาคาร์บอนไนซ์ให้นานขึ้น การสลายตัวของก๊าซแก๊สอินทรีย์ในถ่านหินแม่เมาะ และบางปุด้า ค่อนข้างคงที่ คือ พบปริมาณร้อยละก๊าซแก๊สอินทรีย์ ในถ่านหินแม่เมาะและบางปุด้าอยู่ในช่วง 0.50-0.67 และ 1.13-1.88 แสดงว่าอุณหภูมิและเวลาที่คาร์บอนไนซ์ เกือบไม่มีผลต่อการสลายตัวของก๊าซแก๊สอินทรีย์ในถ่านหิน เนื่องจากก๊าซแก๊สอินทรีย์มีโครงสร้างที่ซับซ้อน แข็งแรง

6. การสลายตัวของ ก๊าซแก๊สรวม ก๊าซแก๊สซิลเฟต และก๊าซแก๊สไพไรต์ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะและบางปุด้า จะสลายตัวได้มากที่สุดในช่วง 20 นาที แรกของการคาร์บอนไนซ์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Kucukbayrak และ Kadioglu (1988) ศึกษาการขจัดก๊าซแก๊สในถ่านหิน Turkish lignite 7 ชนิด พบว่าก๊าซแก๊สส่วนใหญ่จะถูกขจัดออกไปมากที่สุดในช่วง 15 นาทีแรก และเมื่อใช้เวลาในการคาร์บอนไนซ์นานขึ้นจะสามารถขจัดก๊าซแก๊สได้เพิ่มขึ้น

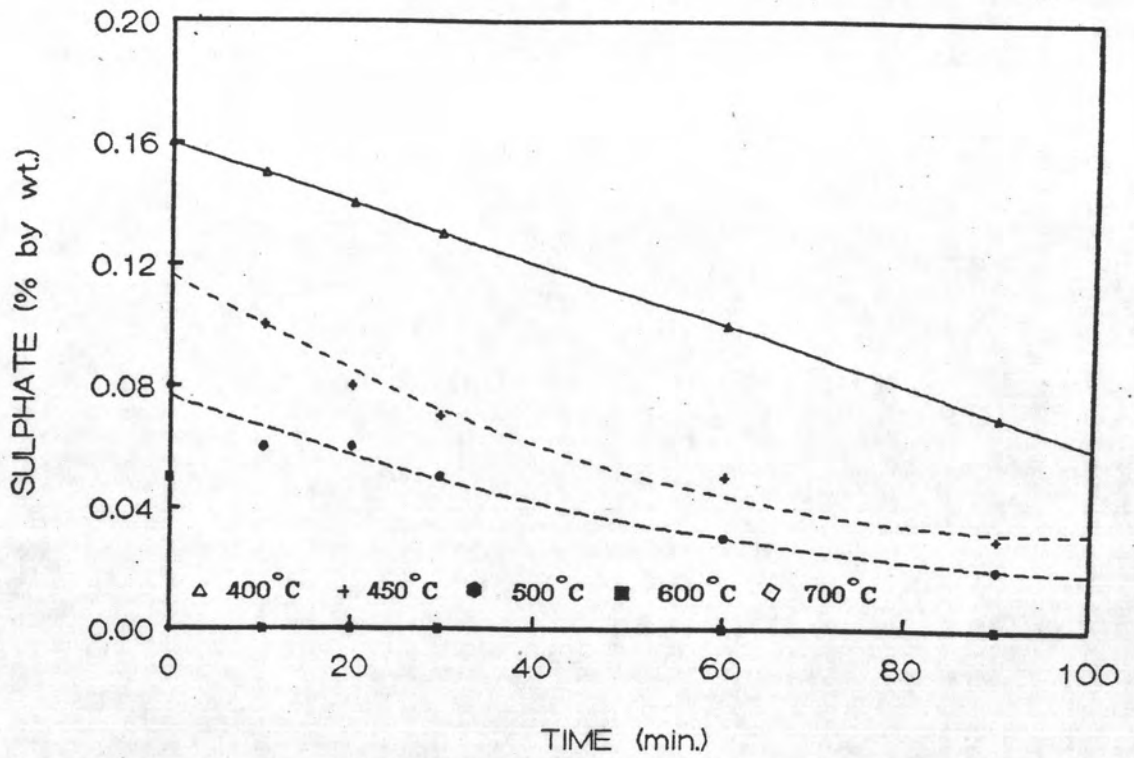
7. หลังการคาร์บอนไนซ์ถ่านหินแม่เมาะ และบางปุด้า จะพบก๊าซแก๊สซิลไฟด์ ซึ่งก๊าซแก๊สซิลไฟด์นี้เกิดจากการสลายตัวของ ก๊าซแก๊สซิลเฟตและก๊าซแก๊สไพไรต์เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซแก๊สซิลไฟด์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและให้เวลาที่คาร์บอนไนซ์นานขึ้น ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักก๊าซแก๊สซิลไฟด์ในถ่านหินแม่เมาะ และบางปุด้าจะเพิ่มขึ้นในช่วง 0-0.22 และ 0-2.02 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 700°C เวลาคาร์บอนไนซ์ 0 นาที ในถ่านหินแม่เมาะและบางปุด้าจะพบปริมาณร้อยละก๊าซแก๊สซิลไฟด์สูงสุดและที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์เดียวกันนี้ เมื่อเพิ่มเวลาคาร์บอนไนซ์ให้นานขึ้นปริมาณร้อยละก๊าซแก๊สซิลไฟด์ในถ่านหินกลับลดลง เนื่องจากบางส่วนของก๊าซแก๊สซิลไฟด์จะเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนในถ่านหิน



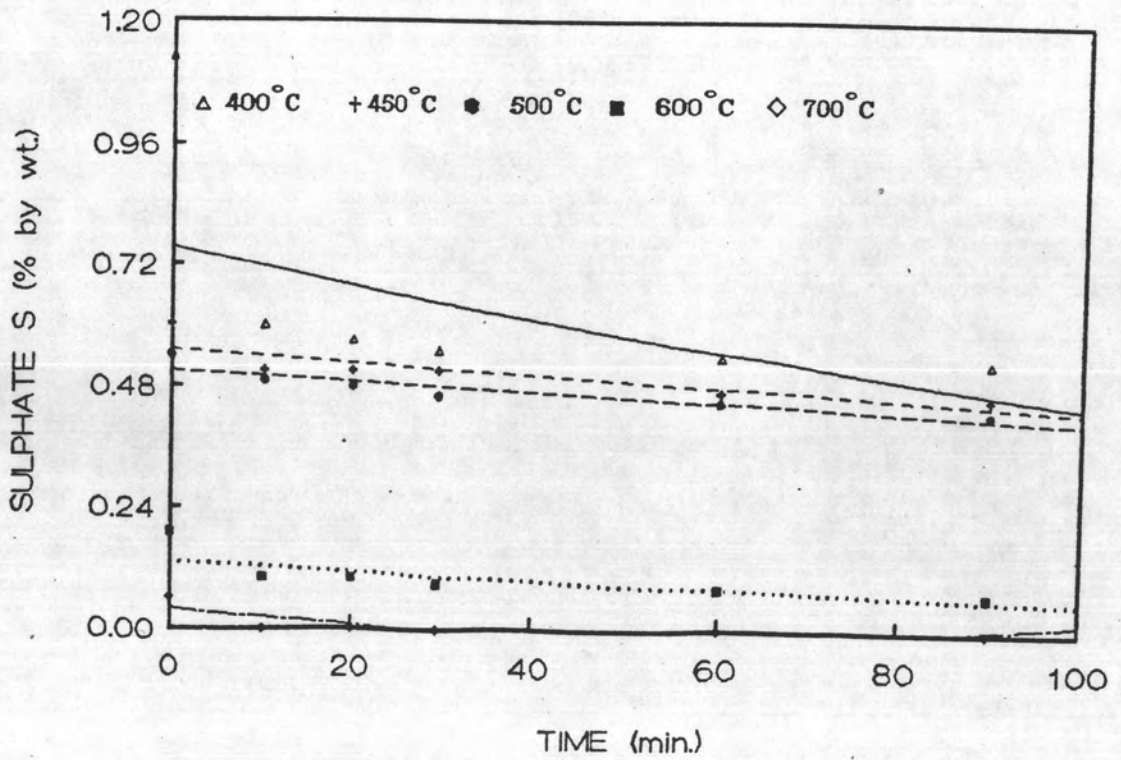
รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันรวมกับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ต่าง ๆ ถ่านหินแม่เมาะ



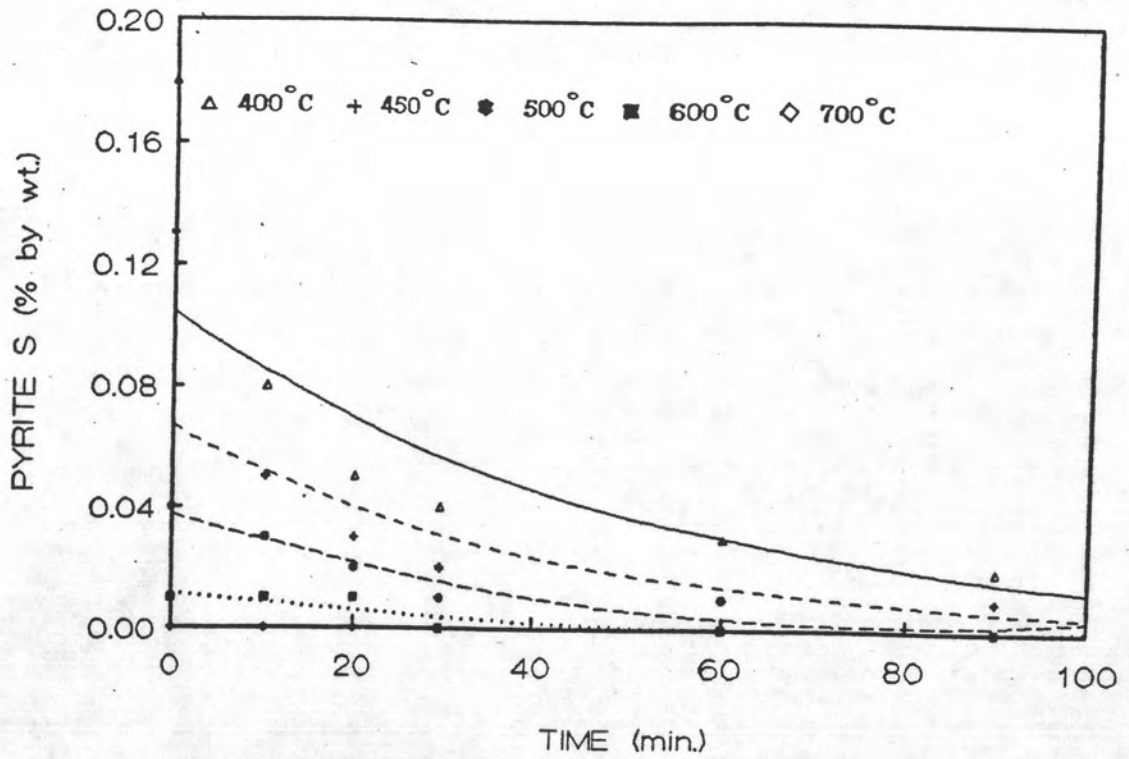
รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันรวมกับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ต่าง ๆ ถ่านหินบางปูดำ



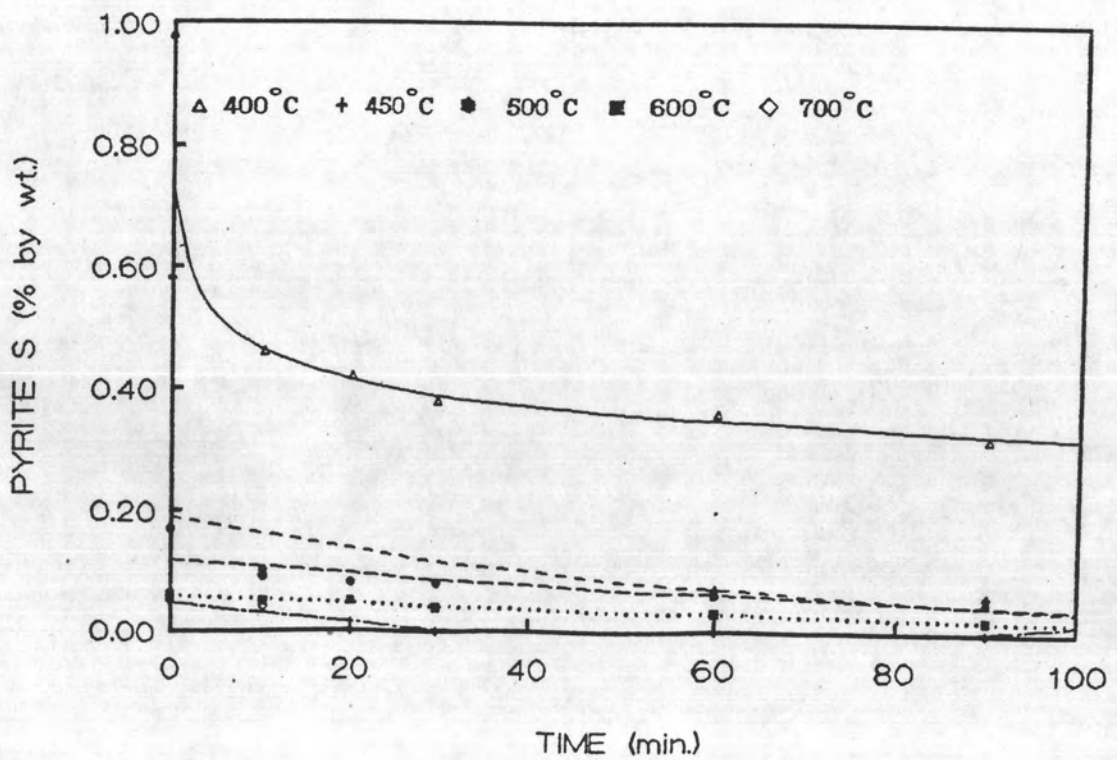
รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันซัลเฟตกับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ ถ่านหินแม่เมาะ



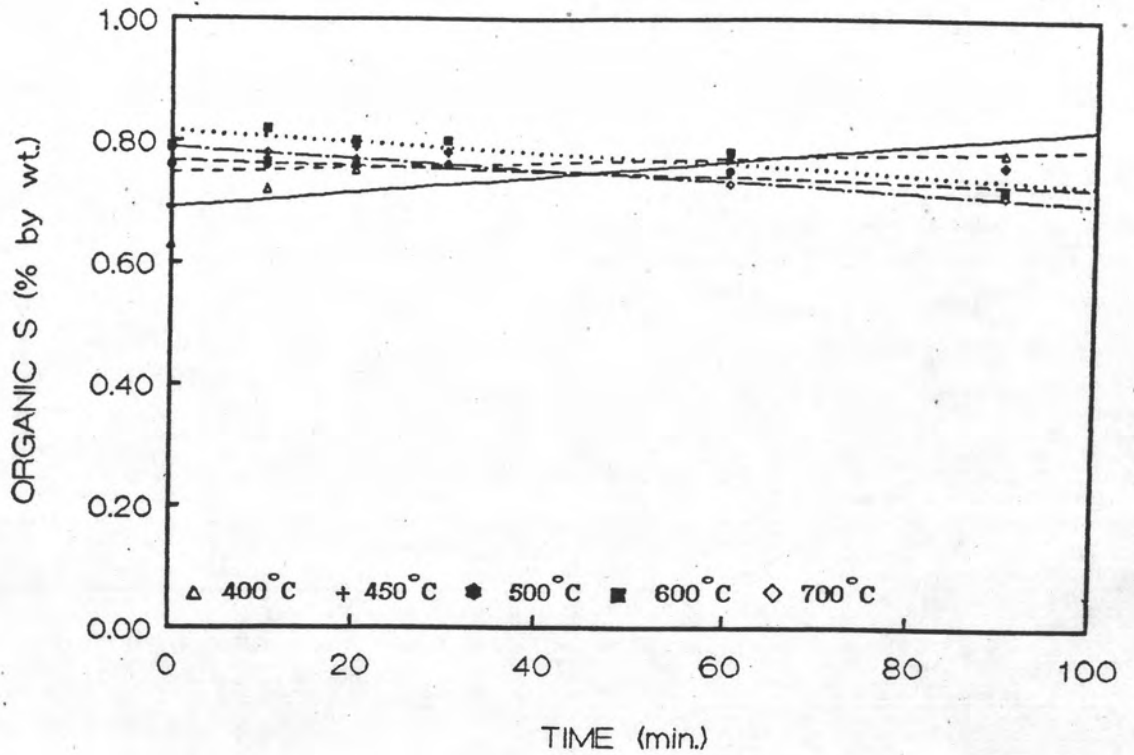
รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันซัลเฟตกับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ ถ่านหินบางปูดำ



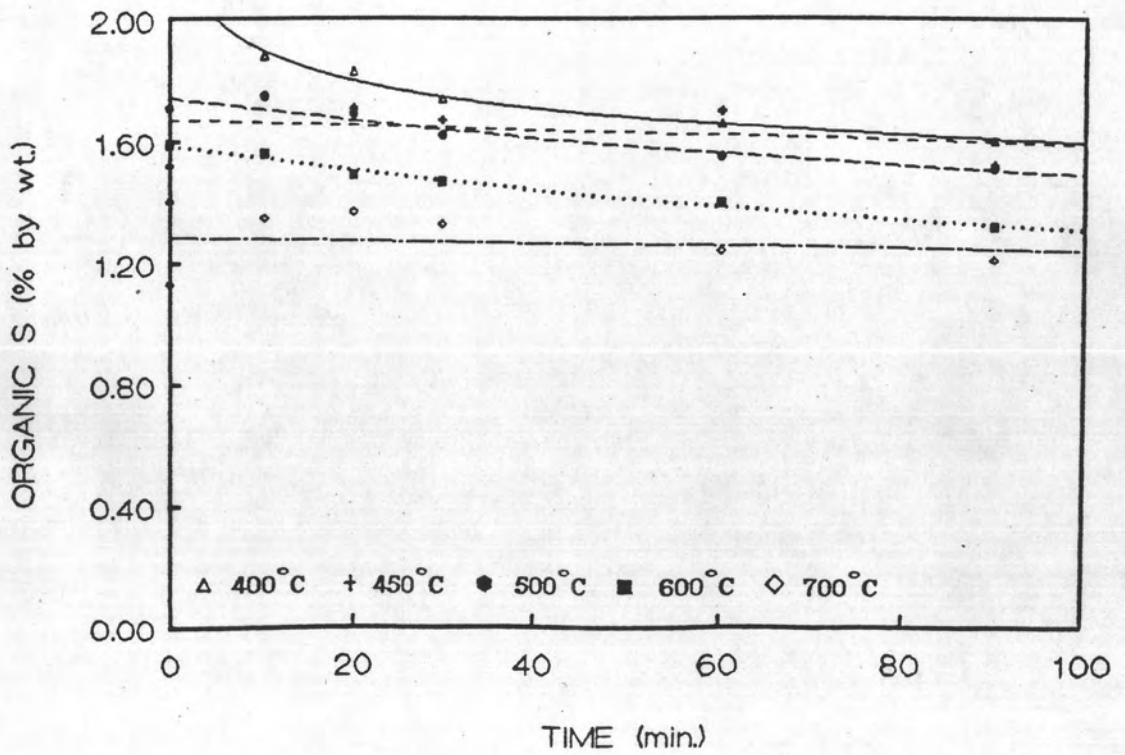
รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันไพไรต์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนี่ต่าง ๆ ถ่านหินแม่เมาะ



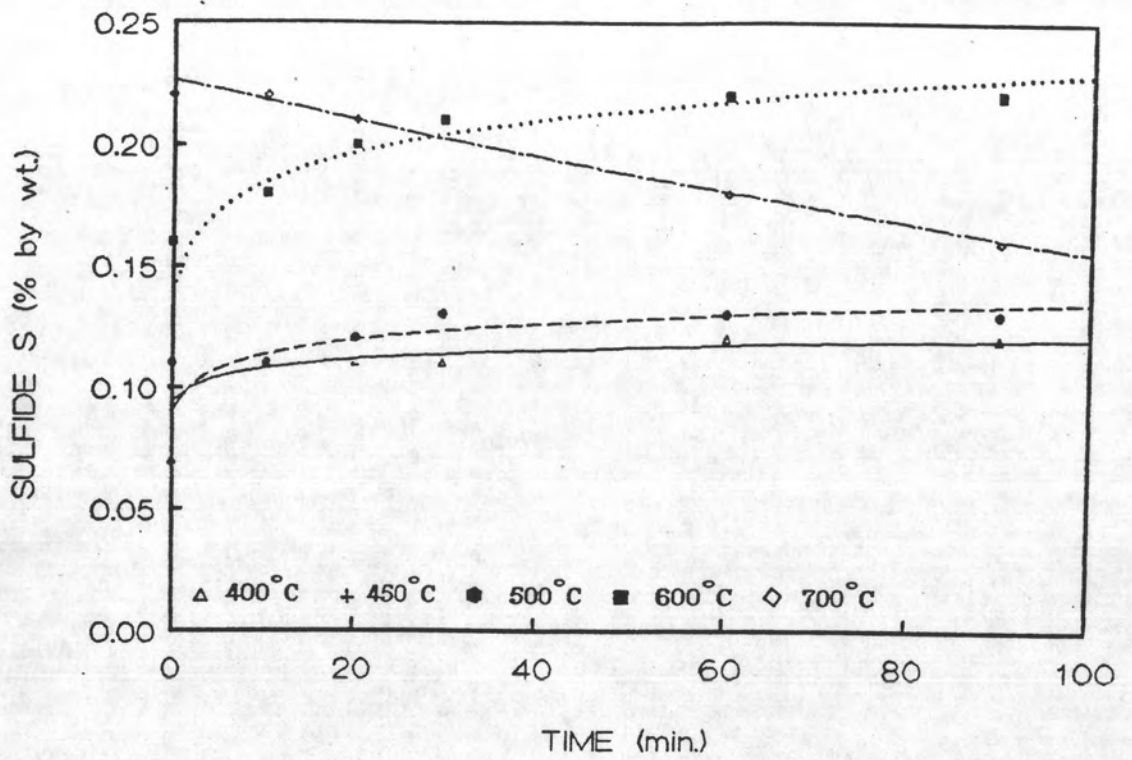
รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันไพไรต์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนี่ต่าง ๆ ถ่านหินบางปูดำ



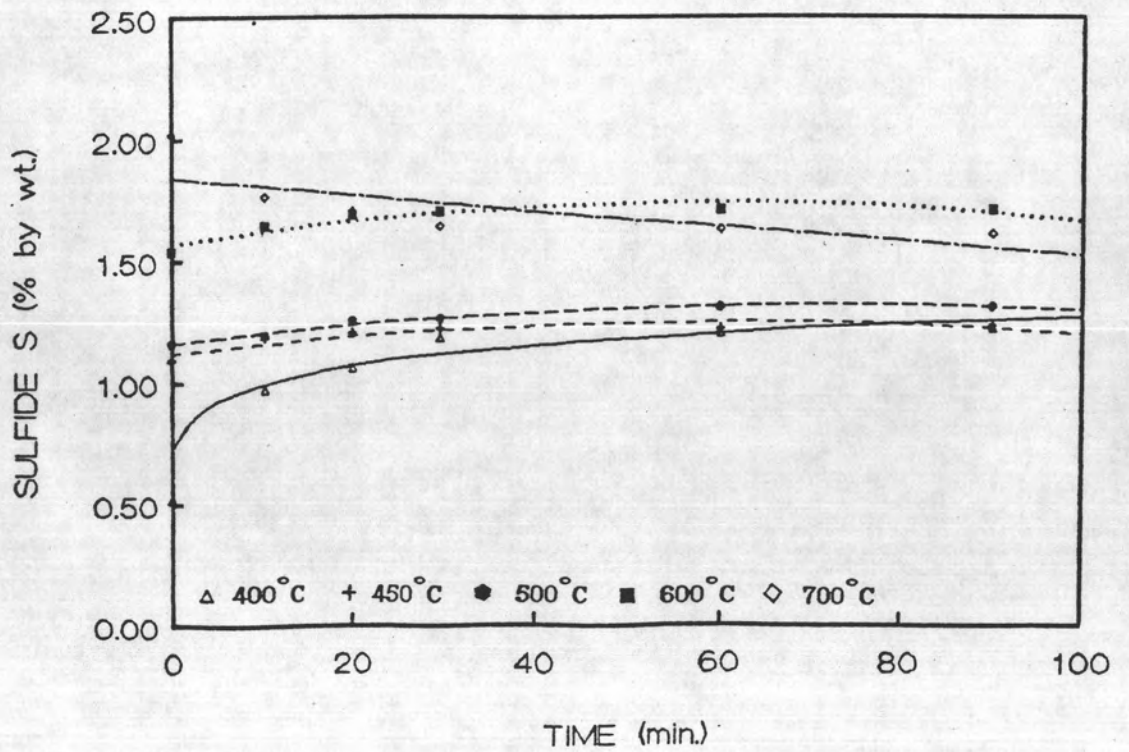
รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันอินทรีย์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไอซ์ต่าง ๆ ผ่านหินแม่เหาะ



รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันอินทรีย์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนไอซ์ต่าง ๆ ผ่านหินบางปุดา



รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันซัลไฟด์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนีตต่าง ๆ ถ่านหินแม่เมาะ



รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันซัลไฟด์กับเวลา (นาที) ที่อุณหภูมิคาร์บอนีตต่าง ๆ ถ่านหินบางปูดำ

4.2 การศึกษาอัตราเร็วปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันในถ่านหินระหว่างการคาร์บอนไนเซชัน

จากข้อมูลการทดลองเพื่อศึกษาการสลายตัวของกำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟตและกำมะถันไพไรต์ของถ่านหินเมืองแม่เมาะและเมืองบางปูค่าพบว่า ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนเซชันที่การเพิ่มเวลาที่คาร์บอนไนเซชันมีผลให้ปริมาณ (% โดยน้ำหนัก) กำมะถันทั้ง 3 รูป ในถ่านหินลดลง จากความสัมพันธ์นี้สามารถนำข้อมูลทั้งหมดจากการทดลองมาคำนวณหาอันดับปฏิกิริยาค่าคงที่อัตราเร็วและค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาได้

4.2.1 การหาอันดับปฏิกิริยา (reaction order)

ขั้นตอนการหาอันดับปฏิกิริยา หาได้จากข้อมูลการทดลองโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วของปฏิกิริยา ($-r$) กับความเข้มข้นของกำมะถันในถ่านหิน (C)

นำข้อมูลจากการทดลองมาทดสอบหาอันดับปฏิกิริยา โดยวิธีอินทิเกรชัน (Integration method) พิจารณาเปรียบเทียบค่าปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต และกำมะถันไพไรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรืออันดับสอง โดยพิจารณาความเข้มข้นของกำมะถันเทียบกับน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น ถ้าปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันในถ่านหินเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง จะได้ว่า

$$-r = -dC/dt = k_1 C \quad (2.1)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ (2.1) จะได้

$$-\ln(C/C_0) = k_1 t \quad (2.2)$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $-\ln(C/C_0)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงผ่านจุดกำเนิด มีความชันเท่ากับ k_1

ถ้าปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันในถ่านหินเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง จะได้ว่า

$$-r = -dC/dt = k_2 C^2 \quad (2.3)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ (2.3) จะได้

$$1/C - 1/C_0 = k_2 t \quad (2.4)$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $1/C - 1/C_0$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงผ่านจุดกำเนิด มีความชันเท่ากับ k_2

จึงนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาเขียนกราฟระหว่าง $-\ln C/C_0$ กับ t และ $1/C - 1/C_0$ กับ t เพื่อพิจารณาว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรือสอง โดยดูจากกราฟเส้นตรง โดยตัดแกน y ใกล้จุดกำเนิดมากกว่ากัน ถ้ากราฟเส้นตรงระหว่าง $-\ln C/C_0$ กับ t ตัดแกน y ใกล้จุดกำเนิดมากกว่ากราฟเส้นตรง $1/C - 1/C_0$ กับ t แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และในทางตรงกันข้ามถ้ากราฟเส้นตรง $1/C - 1/C_0$ กับ t ตัดแกน y ใกล้จุดกำเนิดมากกว่ากราฟเส้นตรง $-\ln C/C_0$ กับ t แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง

การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยวิธีดังกล่าว ได้ผลดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.7-4.8 โดยได้แสดงจุดตัด และค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln C/C_0$ กับ t และ $1/C - 1/C_0$ กับ t ของกัมมะถันรวม กัมมะถันซิลเฟต กัมมะถันไพไรต์ ในถ่านหินแม่เมาะ และบางปุด้า ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 400, 450, 500, 600 และ 700°C เพื่อสะดวกในการเปรียบเทียบจุดตัดในการหาอันดับปฏิกิริยาของกัมมะถันทั้ง 3 รูป

การพิจารณาอันดับปฏิกิริยาการสลายตัวของกัมมะถันรวมในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ และบางปุด้า จากตารางที่ 4.7 และ 4.8 พบว่าการสลายตัวเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 ซึ่งมีจุดตัดใกล้จุดกำเนิดมากกว่า เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาอันดับ 1 และมีค่า r^2 เป็นที่ยอมรับได้ รูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์ดังกล่าว

ในทำนองเดียวกันอันดับปฏิกิริยาการสลายตัวของกัมมะถันซิลเฟต และกัมมะถันไพไรต์ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะและบางปุด้าเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.7 - 4.8 และรูปที่ 4.13 - 4.16

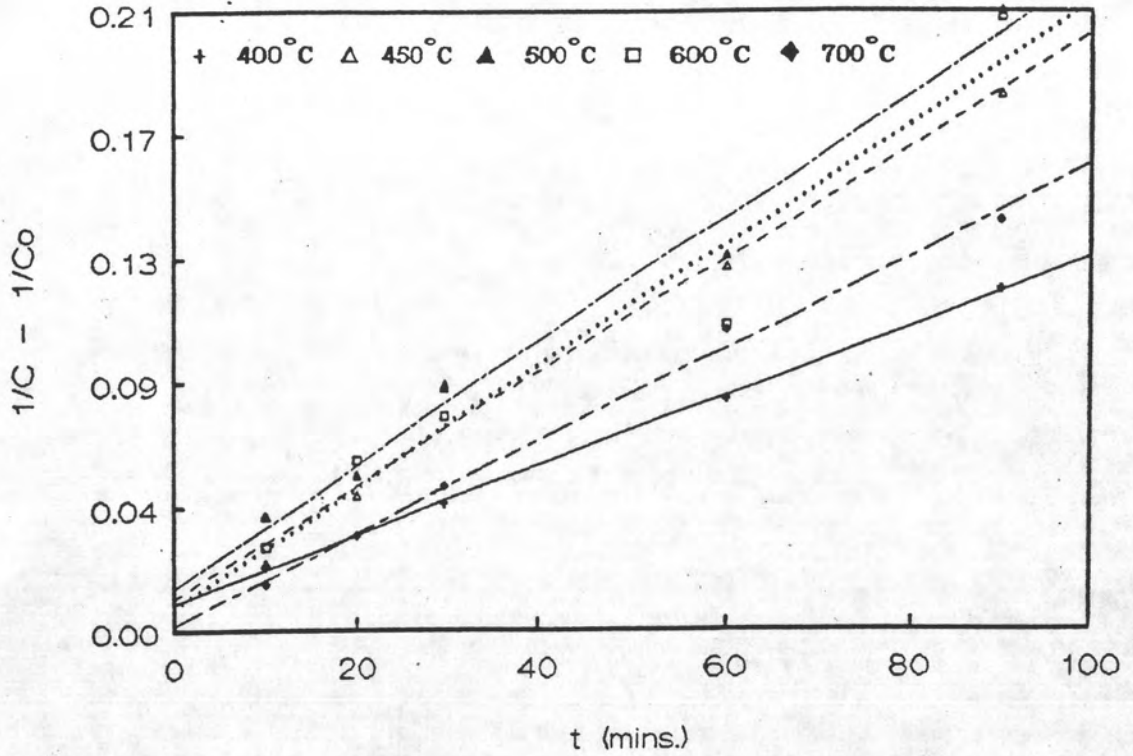
สำหรับกัมมะถันอินทรีย์ในถ่านหินแม่เมาะและบางปุด้า พบว่าอุณหภูมิและเวลาที่คาร์บอนไนซ์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณ (% โดยน้ำหนัก) ของกัมมะถันอินทรีย์ในถ่านหินน้อยมาก เนื่องจากกัมมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่ซับซ้อนและแข็งแรงมาก ดังนั้นจึงไม่สามารถทำนาศอันดับปฏิกิริยาได้

ตารางที่ 4.7 แสดงจุดตัด และค่าความชัน ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln C/C_0$ กับ t และ $1/C - 1/C_0$ กับ t ของกัมมันตรวม กัมมันตซิลเฟต และกัมมันตไพไรต์ ของถ่านหินแม่เมาะที่อุณหภูมิคาร์บอน 400, 450, 500, 600 และ 700 °C

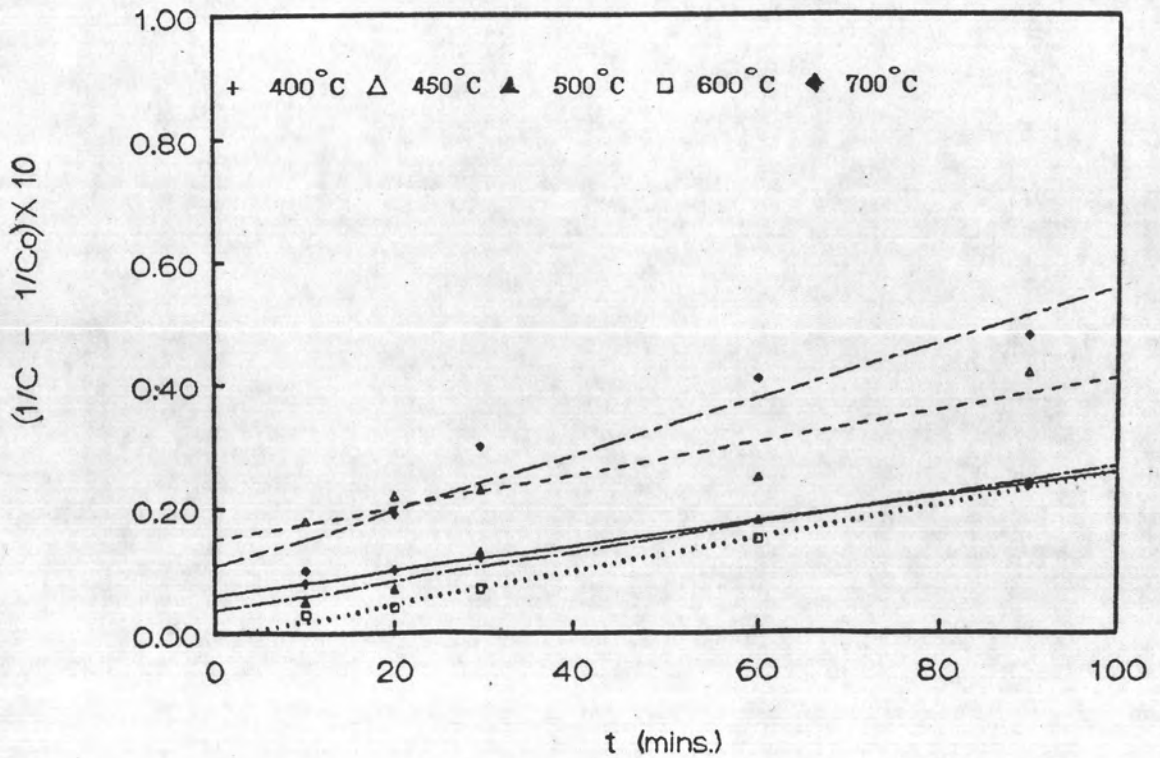
อุณหภูมิ (°C)	$-\ln(C/C_0)$				$1/C - 1/C_0$		
	กัมมันตรวม	r^2	จุดตัด	ความชัน	r^2	จุดตัด	ความชัน
400	รวม	0.9998	0.0092	0.0011	0.9994	0.0089	0.0012
	ซิลเฟต	0.9902	-0.0579	0.0095	0.9623	-1.0460	0.0941
	ไพไรต์	0.9185	0.8739	0.0153	0.9791	4.3538	0.4346
450	รวม	0.9870	0.0126	0.0017	0.9817	0.0109	0.0020
	ซิลเฟต	0.9905	0.0781	0.0143	0.9588	-2.0273	0.2789
	ไพไรต์	0.8392	1.0607	0.0196	0.8917	7.5727	1.0810
500	รวม	0.9885	0.0157	0.0017	0.9858	0.0145	0.0021
	ซิลเฟต	0.9859	0.0644	0.0147	0.9726	-3.4187	0.4356
	ไพไรต์	0.6744	0.3192	0.0206	0.6779	6.5474	1.3095
600	รวม	0.9505	0.0087	0.0016	0.9439	0.0077	0.0021
700	รวม	0.9943	0.0027	0.0012	0.9948	0.0018	0.0016

ตารางที่ 4.8 แสดงจุดตัด และค่าความชัน ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln C/C_0$ กับ t และ $1/C - 1/C_0$ กับ t ของกัมมันตรวม กัมมันตซิลเฟต และกัมมันตไพไรต์ ของถ่านหินบางปูค่าที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 400, 450, 500, 600 และ 700 °C

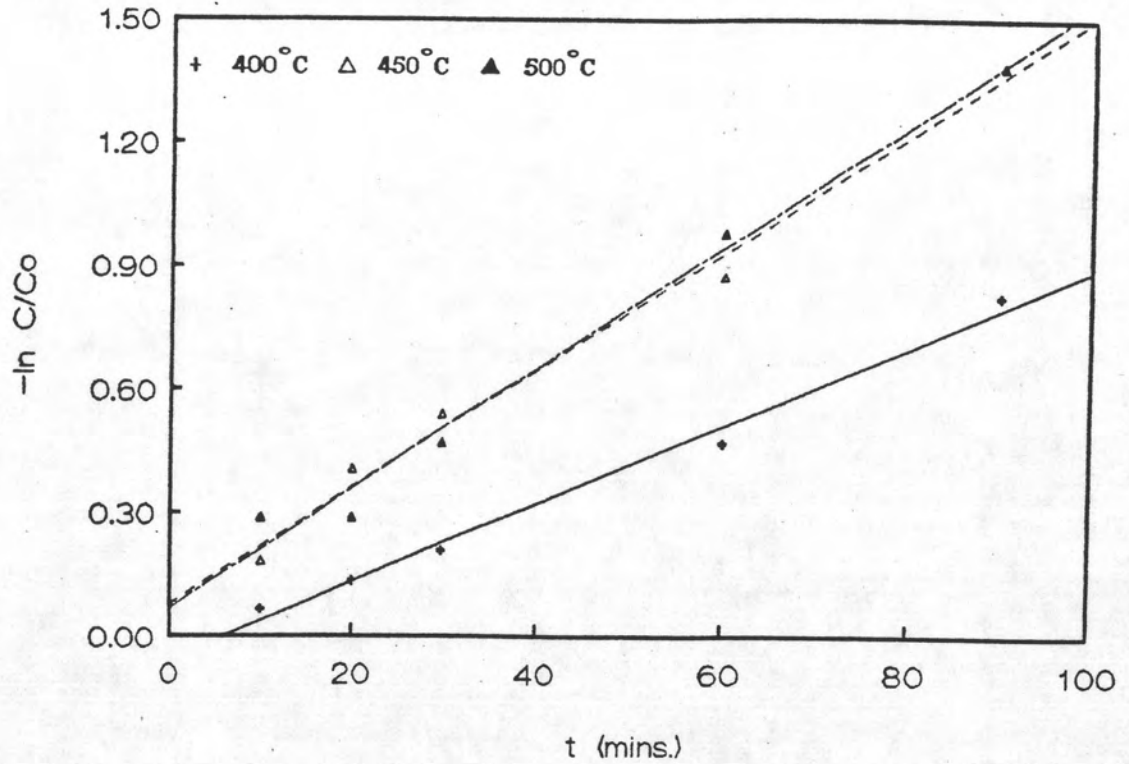
อุณหภูมิ (°C)	$-\ln(C/C_0)$				$1/C - 1/C_0$		
	กัมมันต	r^2	จุดตัด	ความชัน	r^2	จุดตัด	ความชัน
400	รวม	0.9998	0.0245	0.0008	1.0000	0.0060	0.0002
	ซิลเฟต	0.7863	0.6504	0.0013	0.7965	0.8109	0.0024
	ไพไรต์	0.9200	0.7619	0.0041	0.9411	1.1420	0.0109
450	รวม	0.8638	0.0573	0.0009	0.8623	0.0149	0.0003
	ซิลเฟต	0.9209	0.1370	0.0015	0.9215	0.2402	0.0031
	ไพไรต์	0.8941	1.7914	0.0055	0.9324	8.4033	0.0729
500	รวม	0.9491	0.0124	0.0008	0.9643	0.0035	0.0002
	ซิลเฟต	0.9427	0.0922	0.0015	0.9475	0.1757	0.0034
	ไพไรต์	0.9844	0.5727	0.0074	0.9870	3.9687	0.1120
600	รวม	0.9505	0.0087	0.0016	0.9439	0.0077	0.0021
	ซิลเฟต	0.9796	0.5838	0.0047	0.9840	3.9868	0.0555
	ไพไรต์	0.9838	0.0163	0.0118	0.9648	-2.8975	0.3785
700	รวม	0.9082	0.0357	0.0013	0.9148	0.0105	0.0005



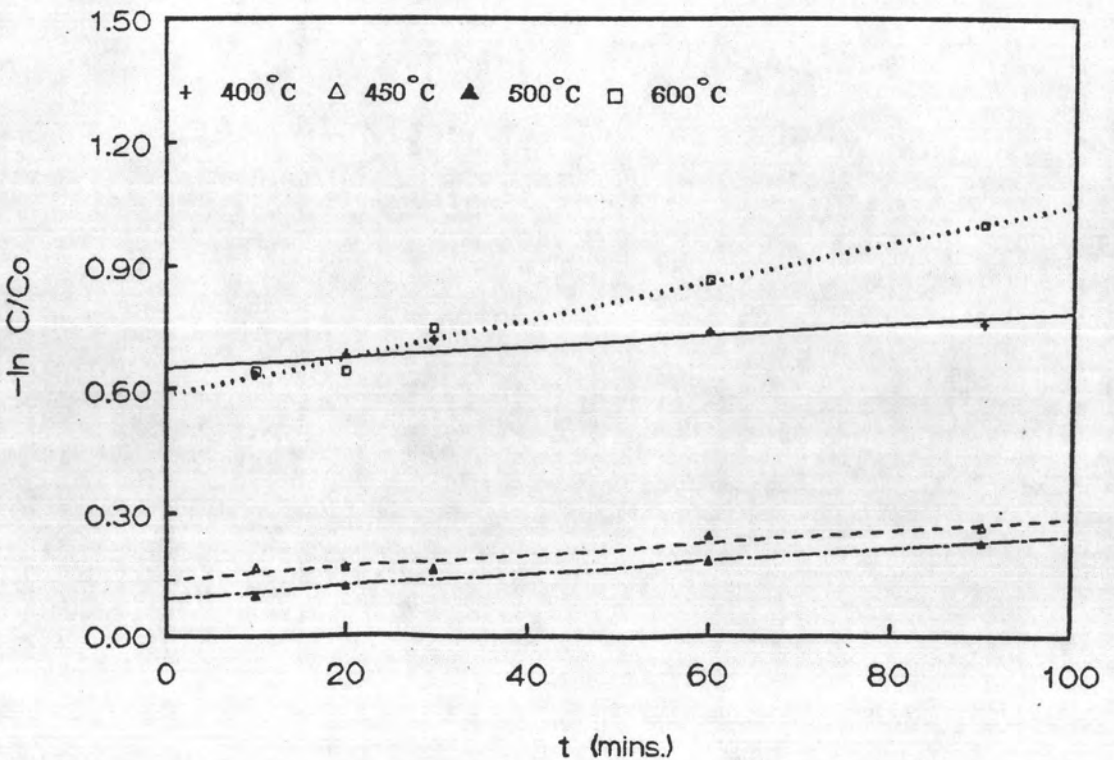
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C - 1/C_0$ กับ t ของกำมะถันรวมของด้านหินเหมืองแม่เมาะ ที่อุณหภูมิคาร์บอนต่างกัน



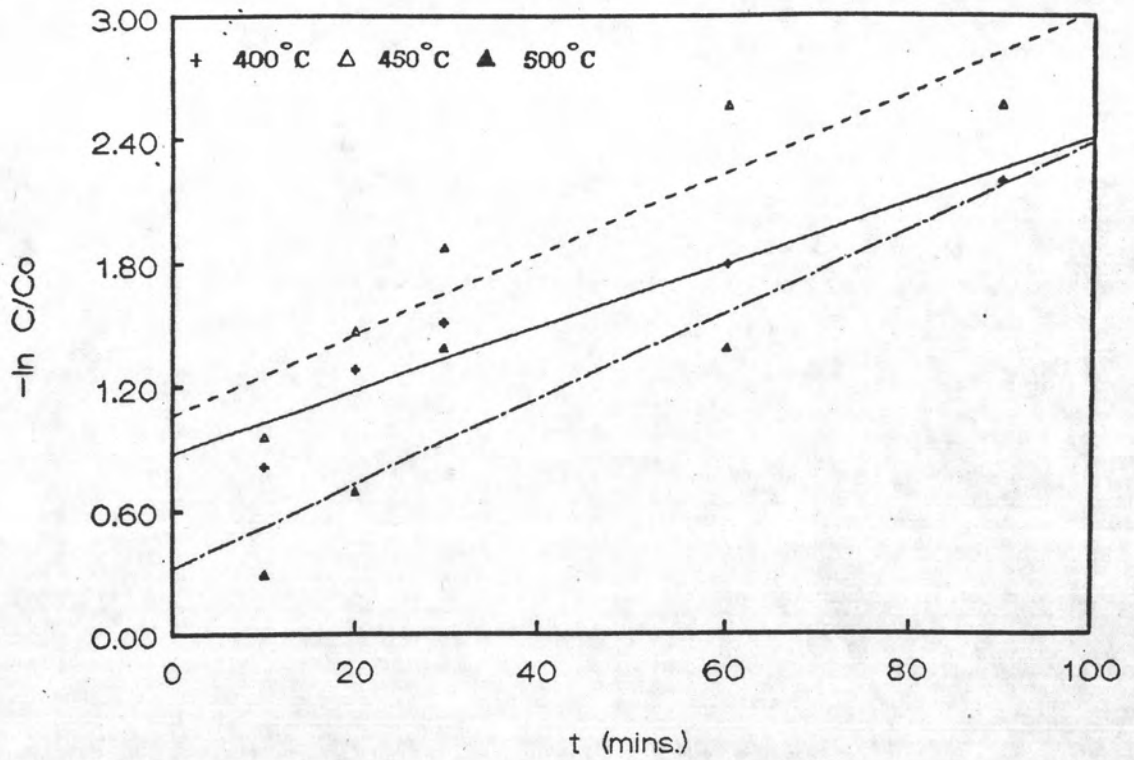
รูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C - 1/C_0$ กับ t ของกำมะถันรวมของด้านหินเหมืองบางปุด้า ที่อุณหภูมิคาร์บอนต่างกัน



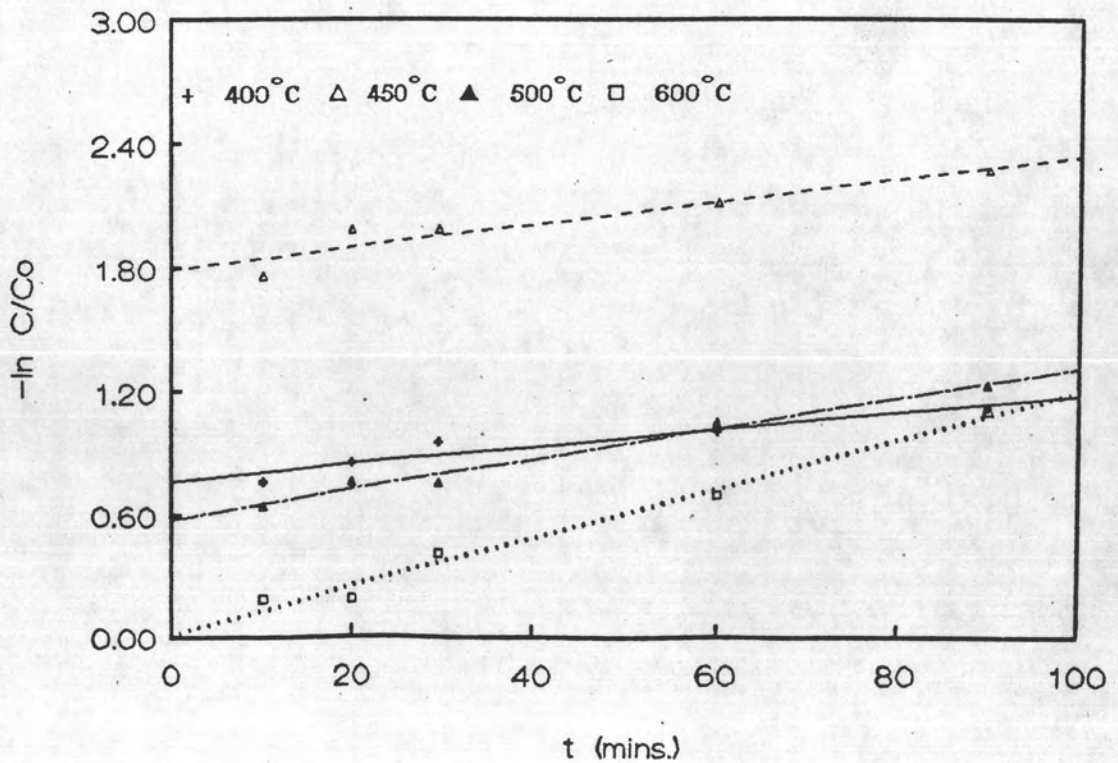
รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln C/C_0$ กับ t ของก้ำมะกั้นซีลเฟดของถ้ำนหินเหมืองแม่เมาะ ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln C/C_0$ กับ t ของก้ำมะกั้นซีลเฟดของถ้ำนหินเหมืองบางปูล่า ที่อุณหภูมิคาร์บอนไดออกไซด์ต่าง ๆ



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln C/C_0$ กับ t ของกำมะถันไฟไรต์ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะ ที่อุณหภูมิคาร์บอนต่างกัน ๆ



รูปที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln C/C_0$ กับ t ของกำมะถันไฟไรต์ของถ่านหินเหมืองบางปุด้า ที่อุณหภูมิคาร์บอนต่างกัน ๆ

4.2.2 การหาค่าคงที่อัตราเร็ว (rate constant) และค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปุดำ

ค่าคงที่อัตราเร็วเป็นค่าคงที่เฉพาะของปฏิกิริยาที่แต่ละอุณหภูมิ และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จากสมการของ Arrhenius

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (2.5)$$

สมการ 2.5 เขียนในเทอมลอการิทึม ได้ว่า

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT \quad (2.6)$$

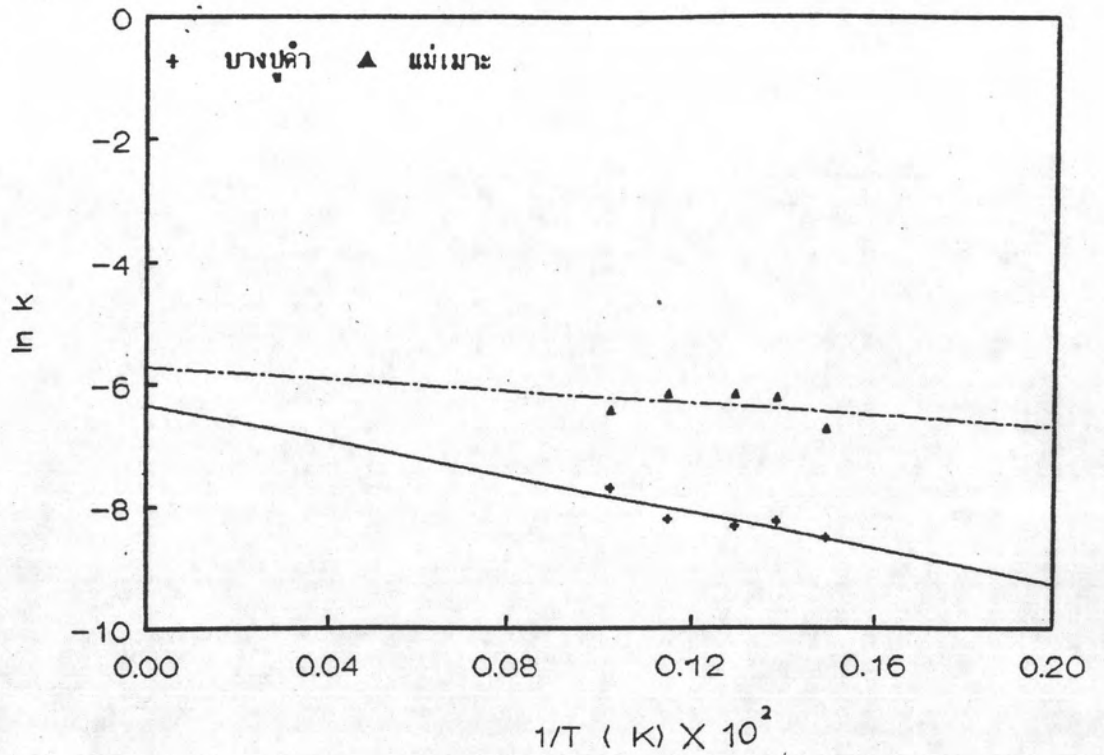
เมื่อนำค่าความชัน (k) จากตารางที่ 4.7 - 4.8 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาเขียนกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรงตัดแกน y ที่ $\ln k_0$ มีความชันเท่ากับ $-E/R$ ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นได้

รูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันรวมในถ่านหินแม่เมาะและบางปุดำ ได้กราฟเส้นตรงมีจุดตัด ($\ln k_0$) ที่ -5.7580 และ -6.34510 ค่าความชัน ($-E/R$) เท่ากับ -537 และ $-1,468$ ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.9 เมื่อคำนวณตามสมการ Arrhenius จะได้ค่าแฟกเตอร์ความถี่ (k_0) เป็น 0.0063 และ 0.0035 $\text{m}^3/\text{กิโลโมล.นาท}$ ค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ $4,481$ และ $12,251$ จูล/โมล ตามลำดับ ดังนั้นความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราเร็วการสลายตัวของกำมะถันรวมใน

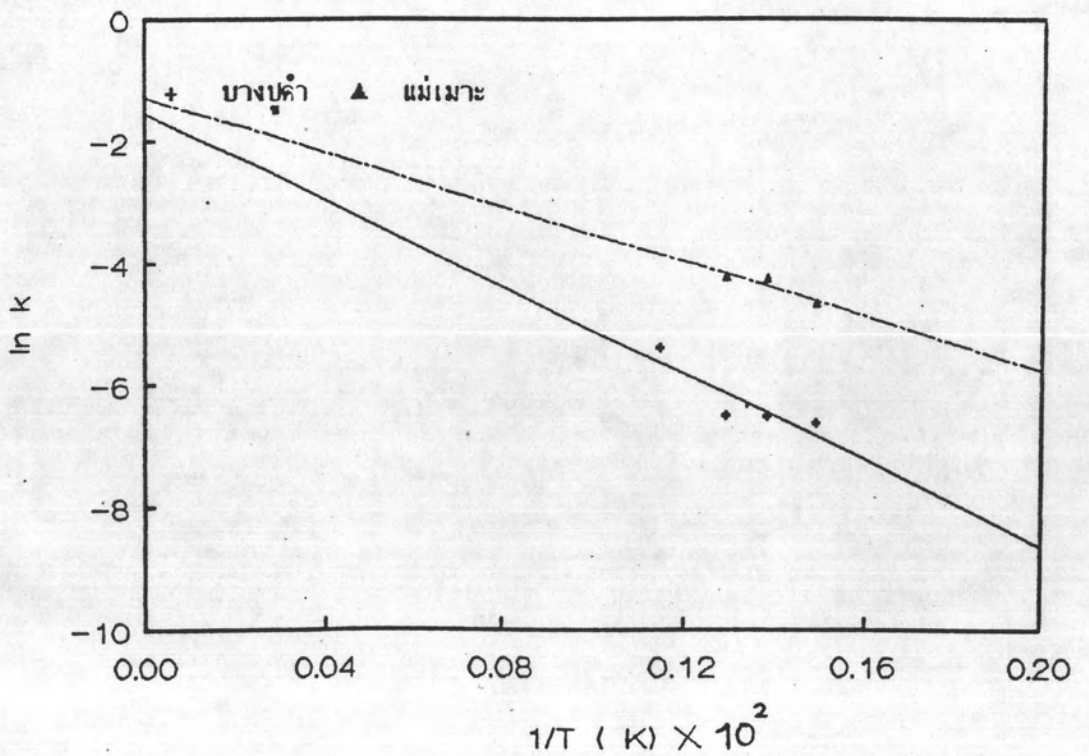
$$\text{ถ่านหินแม่เมาะเป็น } k_p = 0.0063 \exp(-4,481/RT)$$

$$\text{ถ่านหินบางปุดำเป็น } k_p = 0.0035 \exp(-12,251/RT)$$

รูปที่ 4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันซัลเฟตในถ่านหินแม่เมาะและบางปุดำ จะได้กราฟเส้นตรงมีจุดตัด ($\ln k_0$)



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ของกำมะถันรวมของถ่านหินเหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปุด้า ที่อุณหภูมิคาร์บอนต่ำต่าง ๆ



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ของกำมะถันซัลเฟตของถ่านหินเหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปุด้า ที่อุณหภูมิคาร์บอนต่ำต่าง ๆ

ตารางที่ 4.9 - แสดงความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถัน
 ในถ่านหิน เหมืองแม่เมาะ และ เหมืองบางปุด้า ตามสมการของ
 Arrhenius ($k = k_0 e^{-E/RT}$)

เหมืองแม่เมาะ	r^2	จุดตัด	slope	k_0	E (จูล/โมล)	$k = k_0 e^{-E/RT}$
Total S	0.8575	-5.7580	- 537	0.0063	4,481	$k=0.0063e^{-4,481/RT}$
Sulphate S	0.8414	-1.2704	-2,238	0.2807	18,677	$k=0.2807e^{-18,677/RT}$
Pyrite S	0.9074	-1.8975	-1,515	0.1499	12,643	$k=0.1499e^{-12,643/RT}$

เหมืองบางปุด้า	r^2	จุดตัด	slope	k_0	E (จูล/โมล)	$k = k_0 e^{-E/RT}$
Total S	0.7827	-6.3451	-1,468	0.0035	12,251	$k=0.0035e^{-12,251/RT}$
Sulphate S	0.7650	-1.5333	-3,546	0.2158	29,593	$k=0.2158e^{-29,593/RT}$
Pyrite S	0.9962	-0.8509	-3,136	0.4270	26,163	$k=0.4270e^{-26,163/RT}$

ที่ -1.2704 และ -1.5333 มีค่าความชัน ($-E/R$) เท่ากับ $-2,238$ และ $-3,546$ ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.9 เมื่อคำนวณตามสมการ Arrhenius จะได้ค่าแฟกเตอร์ความถี่ (k_0) เป็น 0.2807 และ 0.2158 นาที่ $^{-1}$ ค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ $18,677$ และ $29,593$ จูล/โมล ตามลำดับ ดังนั้นความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราเร็วการสลายตัวของกำมะถันซัลเฟตใน

$$\text{ถ่านหินแม่เมาะเป็น } k_s = 0.2807 \exp(-18,677/RT)$$

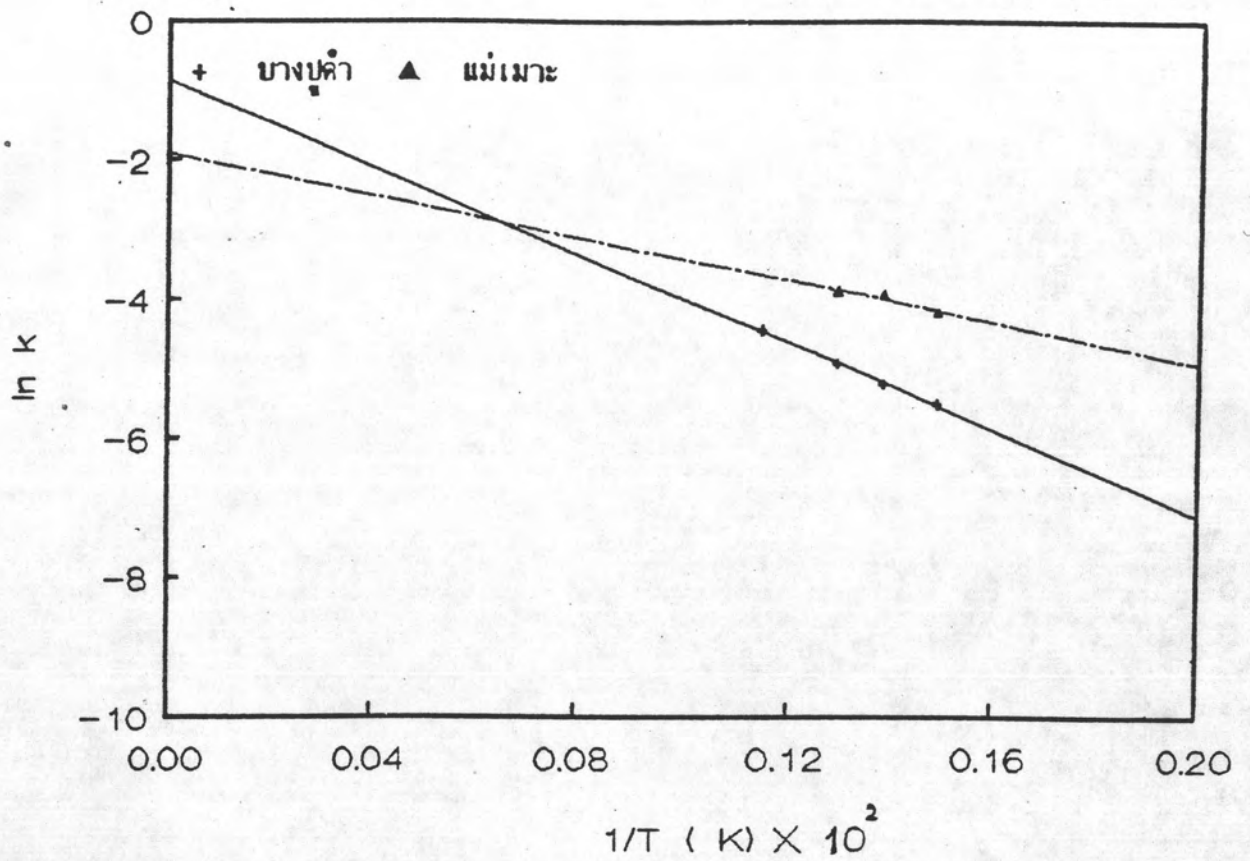
$$\text{ถ่านหินบางปูดำเป็น } k_s = 0.2158 \exp(-29,593/RT)$$

รูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ของปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์ในถ่านหินแม่เมาะและบางปูดำ จะได้กราฟเส้นตรงมีจุดตัด ($\ln k_0$) ที่ -1.8975 และ -0.8509 มีค่าความชัน ($-E/R$) เท่ากับ $-1,515$ และ $-3,136$ ตามลำดับดังตารางที่ 4.9 คำนวณตามสมการ Arrhenius จะได้ค่าแฟกเตอร์ความถี่ (k_0) เป็น 0.1499 และ 0.4270 นาที่ $^{-1}$ ค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ $12,643$ และ $26,163$ จูล/โมล ตามลำดับ ดังนั้นความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราเร็วการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์ใน

$$\text{ถ่านหินแม่เมาะเป็น } k_p = 0.1499 \exp(-12,643/RT)$$

$$\text{ถ่านหินบางปูดำเป็น } k_p = 0.4270 \exp(-26,163/RT)$$

ค่าพลังงานกระตุ้นแสดงถึงพลังงานที่น้อยที่สุด ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยาใดมีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำกว่าปฏิกิริยานั้นจะเกิดได้เร็วกว่า ตารางที่ 4.9 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นของกำมะถันรูปต่าง ๆ ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปูดำพบว่าในถ่านหินเหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปูดำ กำมะถันไพไรต์มีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำกว่ากำมะถันซัลเฟต แสดงว่าปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปูดำจะเกิดได้เร็วกว่าการสลายตัวของกำมะถันซัลเฟต



รูปที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ของกำมะถันไฟไรต์ของถ่านหินเหมืองแม่เมาะและเหมืองบางปุด้า ที่อุณหภูมิคาร์บอนต่าง ๆ