

ข้อมูลข่าวสารของกรมวิทยาศาสตร์บริการ
ตาม พ.ร.บ. ข้อมูลข่าวสารของราชการ พ.ศ. 2540

วศ
กม
อว 8

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง

นักวิทยาศาสตร์ 7ว

เรื่องที่ 2

โครงการศึกษาขบวนการผลิตกรดฮิวมิคจากถ่านลิกไนท์

ผู้ดำเนินการ

นางสุดา นันทวิทยา นักวิทยาศาสตร์ 6ว

กลุ่มงานเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์

กองเคมี

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง

นักวิทยาศาสตร์ 7ว

เรื่องที่ 2

โครงการศึกษาขบวนการผลิตกรดฮิวมิคจากถ่านลิกไนท์

เลขที่	วส
	กม
	๐๖8
เลขทะเบียน	9956
วันที่	14 / พค. / 44

ผู้ดำเนินการ

นางสุดา นันทวิทยา นักวิทยาศาสตร์ 6ว

ด้วยอนุมัติของนาย
จาก
วส.

กลุ่มงานเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์

กองเคมี

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

บทคัดย่อ

จากการศึกษาวิธีการผลิตกรดฮิวมิคจากถ่านลิกไนท์พบว่า วิธีที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพคือ การใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 N ทำการสกัดถ่านลิกไนท์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำกรดฮิวมิคที่สกัดได้มาศึกษาความบริสุทธิ์โดยวิธีสกัดซ้ำและพิสูจน์ยืนยันกรดฮิวมิคที่ได้โดยการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและใช้เทคนิคของ Infrared spectroscopy เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับเอกสารทางวิชาการและกรดฮิวมิคจากประเทศจีน หลังจากนั้นทดลองผลิตกรดฮิวมิคในห้องปฏิบัติการเพื่อให้ได้กรดฮิวมิคในปริมาณมากพอที่จะนำไปใช้เป็นปุ๋ยต่อไป สำหรับถ่านหินที่สกัดแยกเอากรดฮิวมิคออกแล้ว นำมาศึกษาสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงเปรียบเทียบกับถ่านหินก่อนสกัด พบว่าถ่านหินหลังการสกัดมีคุณภาพทางด้านเชื้อเพลิงดีขึ้น โดยมีค่าความร้อนสูงขึ้นและปริมาณซัลเฟอร์ที่ก่อให้เกิดมลพิษขณะเผาไหม้ลดลง จึงนำถ่านหลังสกัดมาศึกษาผลิตเป็นเชื้อเพลิงอัดแท่ง พบว่าเชื้อเพลิงอัดแท่งที่ผลิตได้มีค่าความร้อนสูงกว่าถ่านหินก่อนการสกัดและมีลักษณะการลุกติดไฟเช่นเดียวกับถ่านไม้ แต่มีควันไฟและเขม่ามากกว่า

สารบัญ

1. บทนำ	4
1.1 คำนำ	4
1.2 ปัญหาและที่มาของการวิเคราะห์	15
1.3 วัตถุประสงค์	16
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	16
1.5 ระยะเวลาดำเนินการ	17
2. วัตถุประสงค์ วิธีการ	19
2.1 ขั้นตอนการดำเนินการ	19
2.2 วิธีวิเคราะห์	19
2.3 รายละเอียดการดำเนินการวิเคราะห์	28
2.4 รายละเอียดตัวอย่าง	29
3. ผลการวิเคราะห์	30
4. วิจารณ์	36
5. สรุป	39
6. คำขอขอบคุณ	41
7. เอกสารอ้างอิง	42
8. ภาคผนวก	43

1. บทนำ

1.1 คำนำ

มนุษย์รู้จักการนำสารอินทรีย์มาใช้ประโยชน์ทางด้านเกษตรกรรมมานานแล้ว โดยรู้จักในชื่อของฮิวมัส เริ่มแรกฮิวมัสจะหมายถึงดินเพียงอย่างเดียว ต่อมาภายหลังจึงหมายถึงสารอินทรีย์เชิงซ้อนสีน้ำตาลดำ ประกอบด้วยสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ มีกรดฮิวมิกเป็นองค์ประกอบหลัก เกิดจากการย่อยสลายของซากพืชซากสัตว์พบอยู่ทั่วไปในดิน ขณะที่เน่าเปื่อย ปุ๋ยอินทรีย์ ปุ๋ยคอก ตะกอนสะสมได้แหล่งน้ำก้นทะเล แหล่งกำเนิดปิโตรเลียม และถ่านหิน กรดฮิวมิกมีโครงสร้างเป็นสารเชิงซ้อน (Complex substance) ประกอบด้วย Functional group ต่างๆ มีสมบัติเป็นคอลลอยด์และมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อน จากการศึกษาทางด้านเกษตรกรรมพบว่า กรดฮิวมิกมีประโยชน์ต่อดินคือ ปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของดิน ทำให้ดินจับตัวกันเป็นก้อน สามารถอุ้มน้ำได้ ถึง 20 เท่าตัวของน้ำหนักสารอินทรีย์นั้น นอกจากนี้ยังปรับปรุงสมบัติทางเคมีของดิน โดยการเพิ่ม Cation exchange capacity ทำให้ดินจับธาตุอาหารดีขึ้น และทำตัวเป็น Buffer ปรับปรุง pH ของดินให้เหมาะสม รวมทั้งช่วยปรับปรุงสมบัติทางชีวภาพของดิน โดยรวมตัวกับอนุภาคของ Clay กระตุ้นการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในดินที่เป็นประโยชน์ ทำให้พืชไม่เป็นโรค ลดการใช้ยาฆ่าแมลง ปัจจุบันมีการสกัดกรดฮิวมิกเพื่อนำมาใช้ประโยชน์มากขึ้น แต่เดิมนิยมสกัดกรดฮิวมิกจากดิน แต่ปัญหาในการสกัดคือได้สารปริมาณน้อยและมีสารเจือปน (Impurity) อยู่มาก ทำให้สมบัติของกรดฮิวมิกเปลี่ยนไป จึงมีการวิจัยนำสารอื่นที่มีความบริสุทธิ์มากกว่ามาสกัดกรดฮิวมิก เช่น ถ่านหิน ได้แก่อีพิท ลิคไนท์ บิทูมินัส แอนทราไซท์ พบว่าถ่านหินแต่ละชนิดประกอบด้วยกรดฮิวมิกที่มีโครงสร้างแตกต่างกันไปตามระยะเวลาและแหล่งที่เกิดของถ่านหินนั้น

ประวัติการศึกษากรดฮิวมิก นับตั้งแต่พบประโยชน์ของสารอินทรีย์ที่มีต่อดิน ทำให้นักวิทยาศาสตร์พยายามศึกษาหาส่วนประกอบของสารอินทรีย์นี้ โดยทำการสกัดจากดิน ขณะที่เน่าเปื่อย ปุ๋ยอินทรีย์ ปุ๋ยคอก และถ่านหิน เพื่อนำสารอินทรีย์เหล่านี้มาทดสอบสมบัติต่าง ๆ

ที่เป็นประโยชน์ การศึกษาในเรื่องนี้ เป็นไปอย่างกว้างขวางในหลายสาขาวิชาที่เกี่ยวข้องได้แก่ เคมี พฤษศาสตร์ ชีววิทยา จุลชีววิทยา และเกษตรกรรม ในช่วงแรกเป็นการศึกษาทางด้านเคมี ได้แก่

Wallerius (1761) ได้ให้คำจำกัดความของ ฮิวมัส ว่าเป็นสารที่ได้จากการสลายตัวของ สารอินทรีย์ มีสมบัติในการอุ้มน้ำ

Achard (1786) เป็นคนแรกที่สกัดกรดฮิวมิก โดยสกัดจากดินพุ หรือพีท พบว่าดินพุที่เกิด อยู่ในชั้นล่างใต้ผิวดินจะสลายตัวให้กรดฮิวมิกได้ดีกว่าส่วนชั้นบน

De Saussure (1804) ได้เผยแพร่ผลงานวิจัยที่ทำให้มีชื่อเสียงคือ การพบว่าฮิวมัสไม่ได้ เป็นสารเนื้อเดียว (Homogeneous substance) แต่ประกอบด้วยสารอินทรีย์หลายชนิดมารวมกัน และพบว่าฮิวมัสมีปริมาณคาร์บอนสูงกว่าในสารประกอบอินทรีย์ของพืชที่ยังไม่สลายตัว เช่น เซลลูโลส ลิกนิน

Berzelius (1839) ได้กำหนดสูตรทางเคมีของกรดฮิวมิก และศึกษาการสกัดกรดฮิวมิกด้วย วิธีต่างๆ พบว่ากรดฮิวมิกไม่ใช่สารประกอบเคมีที่บริสุทธิ์เพียงสารเดียว แต่ประกอบด้วยสาร อินทรีย์หลายชนิดรวมกัน (Complex mixture) มีสมบัติเป็นคอลลอยด์ และมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อน

ต่อมาเมื่อความรู้ทางด้านจุลชีววิทยา และพฤกษศาสตร์ก้าวหน้าขึ้น กรดฮิวมิกถูกจัดเข้า เป็นสารธรรมชาติ (Natural compound) และมีการศึกษาถึงขบวนการเกิดกรดฮิวมิก

Waksman (1938) ได้เขียนตำราและตั้งทฤษฎี Ligno Protein ซึ่งกล่าวว่า กรดฮิวมิกเกิด จากส่วนที่สำคัญ 2 ส่วนคือ ลิกนินและโปรตีน โดยลิกนินในซากพืชเดิมถูกสารจุลินทรีย์ (Microorganism) ในดินเปลี่ยนโครงสร้างเดิมที่เป็น Methoxyl group (-OCH₃-) ให้เป็น o-Hydroxyphenol ซึ่งเปลี่ยนแปลงต่อเป็น Carboxylic group (-COOH-) หลังจากนั้นจึงรวมตัว กับโปรตีนได้เป็นกรดฮิวมิก

การศึกษากรดฮิวมิกในช่วงหลังตั้งแต่ ค.ศ. 1960 จนถึงปัจจุบัน ได้เน้นการศึกษาถึงความ สำคัญและบทบาทของกรดฮิวมิกที่มีผลในด้านเกษตรกรรม

Kononova นักวิทยาศาสตร์จากประเทศรัสเซีย ซึ่งเป็นประเทศที่มีการศึกษาอย่างจริงจัง และกว้างขวางทางด้านเกษตรกรรมเกี่ยวกับผลของกรดฮิวมิกที่มีต่อดิน ได้ศึกษาการเติบโตของพืช ในดินที่มีกรดฮิวมิกผสมอยู่ด้วย พบว่ากรดฮิวมิกให้ผลดีต่อขบวนการเติบโตของพืช

Jenkinson และ Tinsley พบว่า กรดฮิวมิกที่สกัดได้จากแหล่งต่างๆกันจะให้ Infrared spectra แตกต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับ Maksimov และ Liwskai ที่แสดงให้เห็นถึงการตอบสนองที่แตกต่างกันของพืชเมื่อได้รับกรดฮิวมิกที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีการต่างกัน แหล่งและวิธีการสกัด กรดฮิวมิกจึงมีผลต่อการบำรุงรักษาคุณภาพของดิน

ปัจจุบันประเทศสหรัฐอเมริกาได้นำหิน Shale ชนิด Leonardite ซึ่งมีอยู่มากมาผลิต กรดฮิวมิกและส่งออกจำหน่ายทั่วโลก รวมทั้งประเทศไทยด้วย ในรูปของปุ๋ย และ ฮอริโมนพืช ประเทศผู้ผลิตกรดฮิวมิกอื่น ๆ ได้แก่ รัสเซีย จีน และประเทศในยุโรป สำหรับประเทศไทยได้มีการ ศึกษาถึงประโยชน์ของกรดฮิวมิกทางด้านเกษตรกรรม การสกัดกรดฮิวมิกจากวัตถุดิบต่าง ๆ เช่น ดินพู่ และมีผู้สนใจศึกษาการผลิตกรดฮิวมิกในเชิงพาณิชย์

ขบวนการเกิดกรดฮิวมิก กรดฮิวมิกเกิดจากการย่อยสลายของซากพืชซากสัตว์ ด้วยจุลินทรีย์ ขบวนการเกิดมาได้จาก 4 ขบวนการ คือ

ขบวนการที่ 1 เกิดจากลิกนิน ซึ่งถูกย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ในดิน เปลี่ยนโครงสร้างจาก Methoxyl group (-OCH₃) เป็น o-Hydroxy phenols ได้เป็น Polyphenol และเปลี่ยนต่อเป็น Carboxylic group (-COOH) หลังจากนั้นจึงรวมกับโปรตีนให้กรดฮิวมิก

ขบวนการที่ 2 ลิกนินสลายตัวเป็น Quinone แล้วจึงรวมกับโปรตีนให้กรดฮิวมิก

ขบวนการที่ 3 เกิดเช่นเดียวกับขบวนการที่ 2 แต่สารเริ่มต้นเป็นเซลลูโลสซึ่งสลายตัวเป็น Quinone แล้วจึงรวมกับโปรตีนให้กรดฮิวมิก

ขบวนการที่ 4 เกิดจากน้ำตาลรวมกับโปรตีนให้กรดฮิวมิก

กรดฮิวมิคเกิดจากการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ทำให้แหล่งกำเนิดของกรดฮิวมิคแบ่งได้ ตามแหล่งของจุลินทรีย์ คือ

- กรดฮิวมิคที่เกิดจากการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ ชนิดใช้อากาศ (Aerobic microorganism) ได้แก่ กรดฮิวมิคในขณะน้ำเปื้อยและกรดฮิวมิคในดิน
- กรดฮิวมิคที่เกิดจากการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ชนิดไม่ใช้อากาศ (Anaerobic microorganism) ได้แก่ กรดฮิวมิคในถ่านหินที่เกิดใหม่ เช่นดินฟู และกรดฮิวมิคในถ่านหินยุคเก่า ได้แก่ ลิกไนท์ บิทูมินัส แอนทราไซต์
- กรดฮิวมิคที่เกิดที่เกิดจากการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ชนิดใช้อากาศ และชนิดไม่ใช้อากาศ ได้แก่กรดฮิวมิคในแหล่งน้ำเช่น ตะกอนใต้ทะเล และแหล่งกำเนิดของปิโตรเลียม

การสกัดกรดฮิวมิค ในการสกัดกรดฮิวมิค นอกเหนือจากเพื่อให้ได้ปริมาณสูงสุดแล้ว วิธีที่ใช้สกัดจะต้องไม่เปลี่ยนแปลงสมบัติของกรดฮิวมิค ควรมีสั่งเงื่อนไขต่าง ๆ เช่น Clay และแร่ธาตุต่างๆน้อยที่สุด และควรสกัดกรดฮิวมิคให้ได้ครบทุกขนาดน้ำหนักโมเลกุล มีผู้ทำการศึกษากการสกัดกรดฮิวมิค โดยใช้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง พบว่าชนิดของสารละลายมีผลอย่างมากต่อ ประสิทธิภาพของการสกัด สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่างที่ใช้ได้ดี คือ Sodium hydroxide Aqueous ammonia Sodium carbonate Hexamethylene tetramine Sodium acetate Disodium hydrogen phosphate Sodium pyrophosphate 8-Hydroxyquinoline ทั้งนี้ สารละลาย Sodium hydroxide สามารถสกัดกรดฮิวมิคได้ปริมาณสูงสุด

Kulikova and Stepano (1977) ศึกษาการสกัดกรดฮิวมิคในถ่านพีท โดยใช้สารละลาย Sodium hydroxide ความเข้มข้น 0.1 N ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยากับกรดฮิวมิคได้เป็นเกลือโซเดียม ฮิวเมทที่ละลายได้ดีในน้ำ หลังจากนั้นจึงนำมาตกตะกอนแยกกรดฮิวมิคออกโดยใช้สารละลายกรด Hydrochloric acid ที่ pH เท่ากับ 1 ประสิทธิภาพของการสกัดกรดฮิวมิค นอกจากชนิดและ ปริมาณต่างที่ใช้สกัดแล้วยังขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ในการสกัดด้วย การทำให้ตะกอนกรดฮิวมิคที่สกัด

ได้บริสุทธิ์ (Purification) ทำโดยการละลายกรดฮิวมิกในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่างแล้วตกตะกอน
ซ้ำ แยกตะกอนกรดฮิวมิกออกโดยใช้การหมุนเหวี่ยง (Centrifugation)

คุณภาพของถ่านลิกไนท์ ถ่านหินลิกไนท์เป็นสารเชื้อเพลิงที่เกิดสะสมอยู่ภายใต้ผิว
โลก เกิดจากการสลายตัวของพืชทับถมกันอยู่เป็นเวลานาน ภายใต้สภาวะความร้อนและความดัน
ลิกนินและเซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ของพืชถูกย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ชนิดใช้อากาศ
และจุลินทรีย์ชนิดไม่ใช้อากาศ ถ่านหินจึงมีสมบัติและองค์ประกอบแตกต่างกันไปตามสภาวะและ
แหล่งที่เกิด ถ่านลิกไนท์มีสมบัติด้านเชื้อเพลิงค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับชนิดของถ่านหิน
ด้วยกันตามลำดับคุณภาพสูงไปต่ำคือ แอนทราไซต์ บิทูมินัส ลิกไนท์ และพีท คุณภาพของถ่าน
หินในการใช้เป็นเชื้อเพลิงพิจารณาได้จากการวิเคราะห์ Proximate analysis และ Ultimate
analysis

Proximate analysis ได้แก่การวิเคราะห์ ในรายการต่อไปนี้

- **Moisture** : ความชื้นในถ่านหิน ถ่านหินที่มีความชื้นสูง ค่าความร้อนจะต่ำ
- **Ash** : เป็นออกไซด์ของแร่ธาตุอื่นๆที่ปะปนในถ่านหิน ได้แก่ ซิลิกา เหล็ก

ออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนต อะลูมินา ซึ่งไม่ได้ให้ค่าความร้อน ปริมาณ Ash มากคุณภาพ
ถ่านหินจะด้อยลง

- **Volatile matter** : สารไฮโดรคาร์บอนที่ยังไม่เปลี่ยนแปลงไปเป็นธาตุคาร์บอน
และสามารถถลันสลาย(Destructive distillation) ระเหยออกไปได้ภายใต้อุณหภูมิ 950 °C ใน
บรรยากาศที่ไม่มี Oxygen สารเหล่านี้ให้ปริมาณความร้อนได้เช่นกันแต่มีค่าไม่สูงเท่าคาร์บอน
ถ่านหินชนิดคุณภาพต่ำที่มีระยะเวลาในการเกิดสั้นจะมีปริมาณ Volatile matter สูง ซึ่งประกอบ
ไปด้วยสารอินทรีย์หลายชนิด รวมทั้งกรดฮิวมิก

- **Fixed carbon**: เป็นเนื้อสารคาร์บอนที่หักปริมาณ Moisture Ash และ Volatile
matter ออก เป็นส่วนที่เผาไหม้แล้วให้ค่าความร้อนสูง ถ่านหินที่ดีมีคุณภาพจะมี Fixed carbon สูง

Ultimate analysis ได้แก่การวิเคราะห์ ในรายการต่อไปนี้

-Total Carbon :เป็นปริมาณคาร์บอนทั้งหมดในถ่านหิน ได้แก่คาร์บอนที่อยู่ในรูปของธาตุคาร์บอนและสารประกอบ คาร์บอนเป็นสารที่ให้พลังงานความร้อนสูงถ่านหินที่มีคุณภาพดีจะมีปริมาณคาร์บอนสูง

-Hydrogen: เป็นธาตุองค์ประกอบของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่ให้พลังงานความร้อนต่ำ

-Nitrogen: เป็นธาตุองค์ประกอบในสารประกอบไฮโดรคาร์บอน พบมีปริมาณน้อยในถ่านหิน ถ่านหินที่มีปริมาณไนโตรเจนสูง ถ้าเผาไหม้ถ่านหินที่อุณหภูมิสูงจะก่อให้เกิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม

-Oxygen: เป็นธาตุองค์ประกอบในสารประกอบไฮโดรคาร์บอน พบว่ามีปริมาณน้อยในถ่านหิน

-Sulphur ในถ่านหินอยู่ในรูปของสารประกอบแบ่งได้เป็น 3 ประเภทคือ

Organic sulphur คือ Sulfur ที่อยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

Pyritic sulphur คือ Sulfur ที่อยู่ในแร่ Pyritic เช่น FeS

Inorganic sulphur คือ Sulfur ที่อยู่ในรูปของ Sulphate เช่น Calcium sulphate

เมื่อนำถ่านหินมาเผาใช้งาน Sulphur ในรูปของ Organic sulphur และ Pyritic sulphur เท่านั้นที่สลายตัวรวมกับ Oxygen เป็นก๊าซ Sulphur dioxide ออกสู่บรรยากาศ ทำให้มลภาวะเป็นพิษ ส่วน Sulphate sulphur ไม่สลายตัว รวมอยู่กับ Ash หลังการเผาไหม้

ปัจจุบันมีการลดปัญหามลพิษจากการใช้ถ่านหินเชื้อเพลิง โดยการทำให้ Desulphurization วิธีหนึ่งที่ใช้คือการเติมปูนขาว (CaO) หรือใช้หินปูน (CaCO₃) เผารวมกับถ่านหินขณะใช้งาน ปูนขาวจะรวมตัวกับ ก๊าซ Sulphur dioxide ที่เกิดขึ้น กลายเป็นตะกอน Calcium sulphate ตกตะกอนรวมอยู่กับ Ash ในการสกัดกรดซัลฟิวริกจากถ่านหิน สารประกอบซัลเฟออร์ส่วนหนึ่งจะถูกแยกออกไป ทำให้ถ่านหินหลังการสกัดมีปริมาณซัลเฟออร์ลดลง จึงมีคุณภาพดีขึ้น

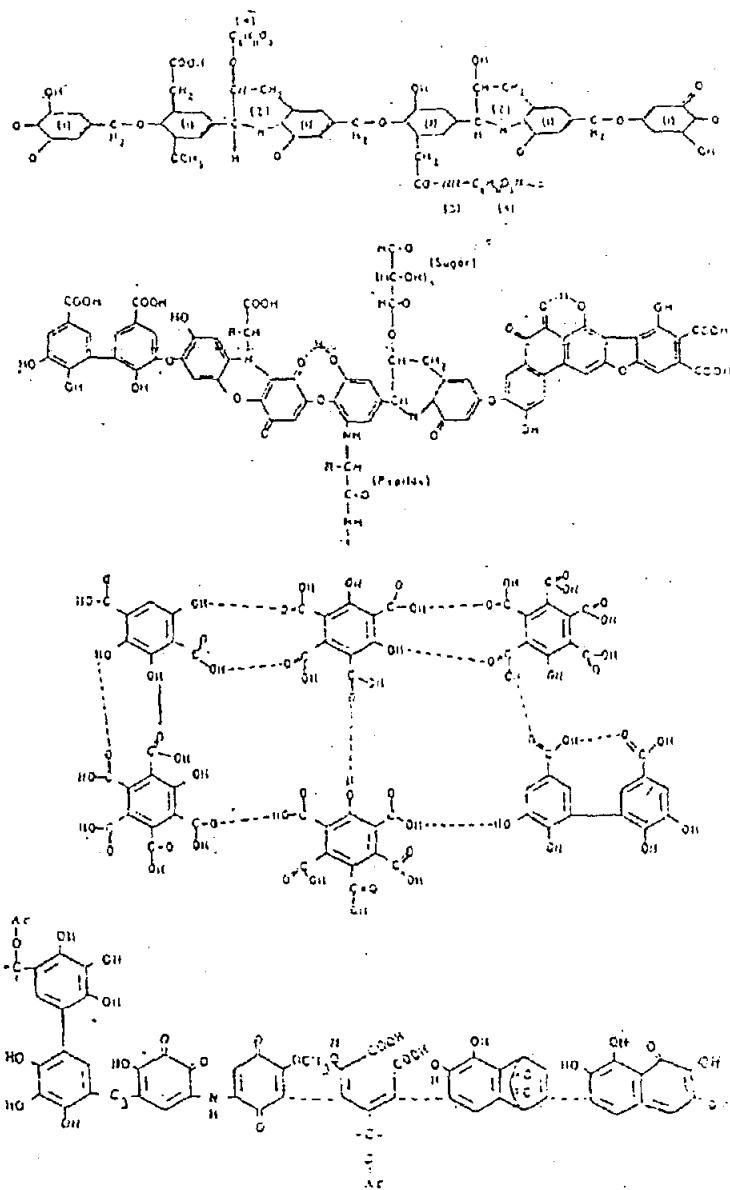
-Calorific value คือค่าความร้อน วัดเป็นปริมาณความร้อนต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก ที่ได้เมื่อเผาไหม้สารเชื้อเพลิงอย่างสมบูรณ์ภายในเครื่อง Bomb calorimeter ถ่านหินที่มีคุณภาพสูงจะมีค่า Calorific value สูง ซึ่งจะสัมพันธ์กันโดยตรงกับปริมาณคาร์บอน

โครงสร้างของกรดฮิวมิก กรดฮิวมิกเป็นสารประกอบรวม(Complex compound) มี Functional group หลายกลุ่ม และไม่ใช่สารประกอบเคมีที่บริสุทธิ์เพียงสารเดียว แต่ประกอบด้วย สารอินทรีย์หลายชนิดรวมกัน แตกต่างกันไปตามแหล่งกำเนิด โครงสร้างของกรดฮิวมิกแบบต่างๆแสดงในรูปที่ 1 การศึกษาโครงสร้างของกรดฮิวมิกทำโดยใช้เทคนิคต่างๆ ได้แก่

Mass Spectrometry จากการทำให้ Pyrolysis ของกรดฮิวมิกแล้วผ่านก๊าซที่ได้ เข้าสู่ GC/MS ได้ผลแสดงถึง Functional group ต่างๆ ได้แก่ Furan, Phenol, Methoxyphenol และ Dimethoxy phenol

Nuclear magnetic resonance(NMR) จากการศึกษาโดยใช้เทคนิค Solid state ¹³C NMR พบ Resonance ที่ แสดงถึง Functional group ที่สำคัญ ได้แก่ Long chain aliphatic hydrocarbon Methoxyl carbon OH substituted carbon Aromatic hydrocarbon Unsaturated carbon Phenolic carbon และ Carboxyl carbon

Infrared Spectroscopy (IR) จากการศึกษาด้วย KBr pellet ของกรดฮิวมิก พบว่ากรดฮิวมิกจากแหล่งต่างๆจะให้ IR spectrum (ภาคผนวก 8.1) แตกต่างกัน Peak ส่วนใหญ่ที่พบปรากฏที่ตำแหน่งต่างๆดังตารางที่ 1



รูปที่ 1 โครงสร้างของกรดฮิวมิกแบบต่างๆ

ความยาวคลื่น cm^{-1}	Functional group
3400	O-H Stretching (Acid, H Bonding)
2920, 2860	C-H (Aliphatic)
1720	C=O (Acid)
1600-1650	C=C (Aromatic)
1400	O-H Bending (Acid)

ตารางที่ 1 ตำแหน่งของ Peak สำคัญที่พบใน IR spectrum ของกรดฮิวมิก (เอกสารอ้างอิง 1)

สมบัติและประโยชน์ของกรดฮิวมิก

มีผู้ทำการศึกษาวิจัยทางด้านเคมี ฟิสิกส์และชีววิทยา ถึงสมบัติและประโยชน์ต่างๆของกรดฮิวมิก ได้แก่

น้ำหนักโมเลกุล การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของกรดฮิวมิกใช้เทคนิคต่างๆ เช่น Ultracentrifugation Viscometry Gel filtration Osmometry Electron microscope เป็นต้น แต่เนื่องจากกรดฮิวมิกชอบอยู่ในสภาพที่เป็นคอลลอยด์ ทำให้การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของกรดฮิวมิกพบเป็นสองช่วงคือ ในสภาพที่เป็นโมเลกุลเดี่ยว และในสภาพที่เป็นคอลลอยด์ โดยพบว่ากรดฮิวมิกในสภาพที่เป็นโมเลกุลเดี่ยวน้ำหนักโมเลกุล 799-1650 และในสภาพที่เป็นคอลลอยด์ มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วงกว้างมาก เฉลี่ยตั้งแต่ 50,000 ขึ้นไป

Elemental analysis เนื่องจากกรดฮิวมิกประกอบด้วยสารอินทรีย์หลายชนิด รวมกันทั้งโมเลกุลใหญ่และเล็กทำให้น้ำหนักโมเลกุลในช่วงกว้างมาก การศึกษา Elemental analysis ของกรดฮิวมิกจึงเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถหาค่าชี้เฉพาะของกรดฮิวมิกได้ Arnold(1935) Scheele(1935) Rakovskii(1957) และ Christman(1971) ได้ศึกษา Elemental analysis พบว่ากรดฮิวมิกประกอบด้วยปริมาณธาตุต่างๆดังตารางที่ 2

ธาตุองค์ประกอบ	Arnold	Scheele	Rakovskii	Christman	มีค่าในช่วง
Carbon,%	56.2-57.6	55.6	59.0-67.0	58.4	55.6-67.0
Hydrogen,%	3.6-3.9	4.6	3.4-4.7	5.0	3.6-5.0
Oxygen,%	32.9-35.4	-	28.0-34.0	32.2	28.0-35.4
Nitrogen,%	2.5-2.7	2.8	1.3-2.5	2.6	1.3-2.8
Sulphur,%	0.7-1.2	-	0.1-0.4	-	0.7-1.2
Ash,%	1.4-1.9	0.32	-	-	0.32-1.9

ตารางที่ 2 Elemental analysis ของกรดฮิวมิก (เอกสารอ้างอิง 1)

สมบัติคอลลอยด์(Colloidal properties)) เป็นสมบัติของสารที่อยู่ระหว่างสารละลายกับสารแขวนลอย โดยมีขนาดของสารประมาณ 1.0-0.001 μ (0.001-0.000001มม.) ซึ่งกรดฮิวมิกมีขนาดอยู่ในช่วงนี้และมีสมบัติ Hydrophilic จึงรวมอยู่กับน้ำได้ดี กรดฮิวมิกมีรูปร่างเป็นเกลียวยาวคล้ายสปริง ถ้าตัวกลางที่กรดฮิวมิกอยู่ใน pH ต่ำลง กรดฮิวมิกจะหดตัวลงเพื่อช่วยลดความเป็นกรด และถ้า pH สูงขึ้นกรดฮิวมิกจะยืดตัวออกไป ดังนั้นกรดฮิวมิกจึงทำหน้าที่เป็น Buffer ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อดินมาก โดยเฉพาะพืชที่สามารถเติบโตได้ดีในช่วง pH ที่จำกัด

Electrochemical and ion exchange กรดฮิวมิกมีสมบัติเป็น Weak polyelectrolyte โดยมีประจุลบจากกลุ่ม Carboxylic(COOH) Phenolic (OH) และ Imide(= NH) ทำให้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุ (Cationic exchange) ดังนั้นดินที่มีกรดฮิวมิกอยู่ สามารถดูดซับธาตุอาหารได้ดี

การจับธาตุโลหะในดิน กรดฮิวมิกสามารถรวมตัวกับโลหะที่มีประโยชน์ต่อพืช เช่น สังกะสี ทองแดง ไม่ให้ละลายไปกับน้ำและสามารถปล่อยธาตุเหล่านี้คืนเป็นประโยชน์ต่อพืชในภายหลัง ดังสมการในรูปที่ 2

การใช้กรดฮิวมิกในทางเกษตรกรรม Dragunob (1936) ได้ผลิตกรดฮิวมิก และเตรียมเป็นปุ๋ยแอมโมเนียมฮิวเมต เมื่อทดลองใช้ในไร่ชา ปรากฏว่าได้ผลดี จึงมีผู้ใช้ตามมา แต่มีปัญหาคือราคาแพงเนื่องจากสกัดยากจนกระทั่งมีการพัฒนาวิธีการสกัดให้มีราคาถูกลง ปัจจุบันประเทศสหรัฐอเมริกาผลิตกรดฮิวมิกจากหิน Leonadite และจำหน่ายไปทั่วโลก ประเทศไทยมีการนำเข้ากรดฮิวมิกในรูปของปุ๋ยน้ำ และฮอริโมนมานานแล้ว จนกระทั่งในปี พ.ศ. 2524 มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ภาควิชาพืชสวนได้นำมาทดลองใช้กับผักปรากฏว่าใช้แทนปุ๋ยหมักได้ดี และได้นำไปทดลองใช้ในนาข้าวที่โครงการทุ่งกุลาร้องไห้ ปรากฏว่าได้ผลผลิตข้าวเพิ่มขึ้น ปัจจุบันจึงนิยมนำเข้าปุ๋ยฮิวเมตจากสหรัฐอเมริกาและจีนมาใช้ร่วมกับปุ๋ยเคมีมากขึ้น วิธีการใช้มักนิยมใช้ปุ๋ยฮิวเมตฉีดลงบนดิน 1 ลิตรต่อ 1 ไร่หว่านปุ๋ยทันทีแล้วไถกลบดินก่อนปักดำต้นกล้าหรือต้นอ่อน หรืออาจใช้ผสมกับปุ๋ยพ่นฉีดทางใบของไม้ผลพืชผักหรือใช้แชเมล็ดพันธุ์หรือต้นกล้าก่อนนำไปปลูก การวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการผลิตกรดฮิวมิกจากถ่านหินลิกไนท์ชนิดที่มีคุณภาพด้านเชื้อเพลิงต่ำ โดยหาวิธีการสกัดกรดฮิวมิกที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดและทดลองผลิตกรดฮิวมิกในห้องปฏิบัติการ เพื่อให้ได้กรดฮิวมิกในปริมาณมากพอที่จะนำไปใช้เป็นปุ๋ยต่อไป นอกจากนี้ได้ศึกษาสมบัติของ ถ่านหินหลังการสกัดนำมาใช้ประโยชน์โดยผลิตเป็นเชื้อเพลิงอัดแท่ง

1.2 ปัญหาและที่มาของการวิเคราะห์

ประเทศไทยมีถ่านหินลิกไนท์อยู่มาก ทั้งภาคเหนือและภาคใต้ การใช้ประโยชน์ถ่านหินที่สำคัญคือใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยการนำมาเผาให้เกิดพลังงานความร้อนและนำพลังงานความร้อนไปใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ส่วนที่ให้พลังงานความร้อนมากที่สุดในถ่านหินคือธาตุคาร์บอน ในการใช้ประโยชน์ด้านนี้เราไม่ได้คำนึงถึงสารอินทรีย์และสารเคมีอื่น ๆ ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในถ่านหิน ถ่านหินชนิดที่มีสารอินทรีย์และสารเคมีอื่น ๆ อยู่มากจะมีปริมาณธาตุคาร์บอนต่ำ ทำให้สมบัติในด้านเชื้อเพลิงไม่ดี มีค่าความร้อนน้อยและเมื่อนำไปใช้งานจะเกิดไอสารเคมีที่มีฤทธิ์กัดกร่อนทำให้สภาวะแวดล้อมเป็นพิษ ถ่านหินลิกไนท์เป็นถ่านที่มีคุณภาพการเป็นสารเชื้อเพลิงค่อนข้างต่ำ

เนื่องจากสภาพการเกิดของถ่านหินชนิดนี้ การเปลี่ยนแปลงสภาพของสารอินทรีย์ไปเป็นธาตุคาร์บอน ยังเกิดไม่สมบูรณ์ทั้งหมด ยังเหลือสารอินทรีย์อยู่มาก แต่เนื่องจากประเทศไทยมีแหล่งถ่านหินลิกไนท์ในปริมาณมาก และมีความจำเป็นต้องการใช้ประโยชน์เราจึงนำถ่านหินมาเผาเพื่อนำพลังงานความร้อนมาใช้ตามต้องการ

จากการศึกษาสมบัติของถ่านหินชนิดคุณภาพต่ำนี้พบว่ามีส่วนประกอบอยู่หลายชนิด และมีอยู่ชนิดหนึ่งได้แก่กรดฮิวมิกซึ่งเป็นสารเคมีที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ต่อพืช โดยใช้ควบคู่กับปุ๋ย เพื่อให้พืชสามารถดูดซึมธาตุอาหารต่างได้ดีขึ้น หากสามารถผลิตหรือสกัดสารดังกล่าวออกมาใช้ได้ก็จะมีประโยชน์มาก นอกจากนี้ถ่านหินที่สกัดกรดฮิวมิกออกแล้วยังอาจนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านเชื้อเพลิงได้ต่อไปเนื่องจากยังมีธาตุคาร์บอนอยู่ในปริมาณมาก และสารเคมีที่ก่อให้เกิดมลภาวะเป็นพิษบางส่วนถูกสกัดออกไป การนำถ่านลิกไนท์มาสกัดกรดฮิวมิกจึงเป็นการใช้ทรัพยากรธรรมชาติอย่างคุ้มค่า เนื่องจากเป็นการนำถ่านหินชนิดที่ด้อยคุณค่ามาเป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีที่มีประโยชน์ในทางเกษตรกรรม และถ่านหินที่สกัดแล้วก็ยังอาจใช้เป็นเชื้อเพลิงต่อไปได้ เป็นการนำทรัพยากรธรรมชาติมาใช้ประโยชน์มากขึ้น เนื่องจากถ่านลิกไนท์ซึ่งมีปริมาณมากในประเทศไทย จะถูกนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านอื่น ๆ นอกเหนือจากใช้เป็นเชื้อเพลิงอย่างเดียว

1.3 วัตถุประสงค์

- 1.ศึกษาวิจัยวิธีการผลิตกรดฮิวมิกจากถ่านลิกไนท์ในระดับห้องทดลอง
2. ทดลองเทคนิคต่างๆในการผลิตกรดฮิวมิก เพื่อเลือกวิธีที่ดีที่สุดและได้ผลผลิตมากที่สุด
- 3.ศึกษาคุณภาพของถ่านหินหลังผ่านการสกัดกรดฮิวมิกออกแล้วเปรียบเทียบกับสภาพก่อนสกัด เพื่อประโยชน์ในการใช้ถ่านหินที่สกัดแล้วทางด้านเชื้อเพลิงต่อไป

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. ได้วิธีการผลิตกรดฮิวมิก จากถ่านลิกไนท์ในระดับห้องทดลองที่มีประสิทธิภาพและให้ผลผลิตมากที่สุด

2. เป็นแนวทางสำหรับการสกัดกรดฮิวมิกซึ่งเป็นประโยชน์ในทางเกษตรกรรม โดยใช้วัตถุดิบจากสารธรรมชาติอื่นๆ

3. เป็นการเพิ่มคุณค่าให้แก่ทรัพยากรธรรมชาติ เนื่องจากเป็นการนำถ่านหินชนิดที่ด้อยคุณค่ามาเป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีที่มีประโยชน์ในทางเกษตรกรรม และถ่านหินที่สกัดแล้วก็สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ต่อไป

4. เป็นการนำทรัพยากรธรรมชาติมาใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆมากขึ้น เนื่องจากถ่านลิกไนท์ซึ่งมีปริมาณมากในประเทศ จะถูกนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านอื่น นอกเหนือจากการใช้เป็นเชื้อเพลิงเพียงอย่างเดียว

5. ประหยัดเงินตราต่างประเทศในการนำเข้ากรดฮิวมิกมาใช้ในทางเกษตรกรรม

6. ลดปริมาณการใช้ปุ๋ยเคมี ซึ่งช่วยลดปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อมจากการใช้สารเคมี

1.5 ระยะเวลาดำเนินการ

ปีงบประมาณ 2531-2534 เริ่มงาน ตุลาคม 2530 สิ้นสุด กันยายน 2534

แผนการดำเนินงาน แสดงในตารางที่ 3

กิจกรรม	ปีพศ.	ปีพศ.	ปีพศ.	ปีพศ.	ปีพศ.
	2530	2531	2532	2533	2534
1. ศึกษาค้นคว้าจากเอกสารทางวิชาการ	↔				
2. สำรวจหาแหล่งถ่านหินที่จะนำมาทดลอง	↔				
3. ศึกษาวิจัยสมบัติของถ่านหินก่อนการสกัดกรดฮิวมิก		↔			
4. ดำเนินการวิจัยการสกัดและการผลิตกรดฮิวมิกจนได้ผลิตภัณฑ์ออกมา			↔	↔	
5. ศึกษาวิจัยสมบัติของถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิก				↔	
6. ศึกษาการผลิตกรดฮิวมิกในห้องปฏิบัติการเพื่อนำไปใช้เป็นปุ๋ยฮิวเมท					↔
7. ดำเนินการวิจัยการนำถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิกไปใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงอัดแท่งและทดลองผลิตเชื้อเพลิงอัดแท่ง					↔
8. ประเมินผลและทำรายงาน					↔

ตารางที่ 3 แผนการดำเนินงาน

2. วัสดุ อุปกรณ์ วิธีการ

2.1 ขั้นตอนการดำเนินการ

2.1.1 ศึกษาค้นคว้าจากเอกสารทางวิชาการ รวบรวมข้อมูลต่างๆใช้เป็นแนวทางในการพิจารณาเลือกวิธีที่เหมาะสมในการศึกษาวิจัย

2.1.2 สืบค้นหาแหล่งถ่านลิกไนท์ที่จะนำมาทดลอง โดยศึกษาสมบัติของถ่านลิกไนท์จากแหล่งต่างๆเปรียบเทียบกับปริมาณสำรอง เพื่อเลือกแหล่งลิกไนท์ที่เหมาะสมกับการวิจัยนี้

2.1.3 ศึกษาวิจัยสมบัติของถ่านลิกไนท์ที่ใช้เป็นตัวแทนในการสกัดกรดฮิวมิกก่อนนำไปใช้ในการสกัด

2.1.4 ดำเนินการวิจัยเพื่อหาวิธีสกัดกรดฮิวมิกที่มีประสิทธิภาพ และตรวจสอบกรดฮิวมิกที่สกัดได้

2.1.5 ศึกษาการผลิตกรดฮิวมิกในห้องปฏิบัติการ เพื่อนำไปใช้เป็นปุ๋ยฮิวเมท

2.1.6 ศึกษาวิจัยสมบัติของถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิก

2.1.7 ดำเนินการวิจัยการนำถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิกไปใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงอัดแท่ง และทดลองผลิตเชื้อเพลิงอัดแท่ง

2.2 วิธีวิเคราะห์

2.2.1 วิธีเตรียมตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์ (ASTM D346)

- บดตัวอย่างให้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง ประมาณ 2.5 ซม. ผสมให้ทั่วและกองรวมกัน เกลี่ยเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าแบ่งตามด้านยาวเป็น 6 ส่วน นำเฉพาะส่วนที่ 2 4 6 มาผสมกองรวมกัน

- บดตัวอย่างต่อให้มีขนาดเล็กลงอีก เส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1.9 ซม.ผสมให้ทั่วและกองรวมกัน เกลี่ยเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าแบ่งตามด้านยาวเป็น 6 ส่วนนำเฉพาะส่วนที่ 1 3 5 มาผสมกองรวมกัน ทำซ้ำเช่นนี้จนเหลือตัวอย่างประมาณ 50 กรัม

- บดตัวอย่างต่อให้ละเอียด ผ่าน Sieve No 60 (250 micron) โดยให้ผ่าน 100 %
ผสมตัวอย่างให้เข้ากัน เก็บในภาชนะปิด ใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป

2.2.2 การวิเคราะห์ปริมาณ Moisture (ASTM D 3173)

หลักการ อบตัวอย่างที่อุณหภูมิ 104-110 °C ชั่งน้ำหนักที่หายไป

เครื่องมือและอุปกรณ์

- Oven ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ที่ 104-110 °C

-Balance

วัสดุและสารเคมี Weighing bottle

วิธีเตรียมตัวอย่าง ตามข้อ 2.2.1

วิธีวิเคราะห์

- อบ Weighing bottle เปล่า ใน Oven ที่อุณหภูมิ 104-110 °C 30 นาที ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก Weighing bottle เปล่า

- ชั่งตัวอย่าง 1 กรัม ลงใน Weighing bottle อบใน Oven ที่อุณหภูมิ 104-110 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักที่หายไป

วิธีคำนวณ

$$\text{Moisture \%} = \frac{\text{น้ำหนัก ที่หายไป} \times 100}{\text{น้ำหนักตัวอย่าง}}$$

2.2.3 การวิเคราะห์ปริมาณ Ash (ASTM D 3174)

หลักการ เผาตัวอย่างให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ ที่อุณหภูมิ 750 ± 50 °C

ชั่งน้ำหนัก Ash ที่ได้ คำนวณเป็น %Ash

เครื่องมือและอุปกรณ์

- Furnace ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ถึง 750 ± 50 °C , Balance

วัสดุและสารเคมี Porcelain crucible

วิธีเตรียมตัวอย่าง ตามข้อ 2.2.1

วิธีวิเคราะห์

- เเผา Porcelain crucible เปล่าใน Furnace ที่อุณหภูมิ 750 ± 50 °C ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก Porcelain crucible เปล่า
- ชั่งตัวอย่าง 1 กรัม ลงใน Porcelain crucible นำไปเผาใน Furnace ที่อุณหภูมิ 750 ± 50 °C จนตัวอย่างกลายเป็น Ash หมด นำออกทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก Ash ที่ได้

วิธีคำนวณ

$$\text{Ash \%} = \frac{\text{น้ำหนัก Ash} \times 100}{\text{น้ำหนักตัวอย่าง}}$$

2.2.4 การวิเคราะห์ Volatile matter (ASTM D 3175)

หลักการ ให้ความร้อนแก่ตัวอย่างที่อุณหภูมิ 950 ± 25 °C ในบรรยากาศที่ไม่มี Oxygen แล้วชั่งน้ำหนักที่หายไป

เครื่องมือและอุปกรณ์

- ชุดเครื่องมือวิเคราะห์ Volatile matter ประกอบด้วย Vertical furnace ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ที่ 950 ± 25 °C , Balance

วัสดุและสารเคมี

- Nickle crucible , Crucible holder

วิธีเตรียมตัวอย่าง ตามข้อ 2.2.1

วิธีวิเคราะห์

- ทดสอบตัวอย่างว่าเป็น Sparking fuel หรือ Nonsparking fuel โดยเผาตัวอย่าง และสังเกตขณะตัวอย่างติดไฟ

: ตัวอย่างที่มีสะเก็ดไฟเกิดขึ้นจัดเป็น Sparking fuel

: ตัวอย่างที่ไม่มีสะเก็ดไฟเกิดขึ้นจัดเป็น Nonsparking fuel

วิธีวิเคราะห์สำหรับ Sparking fuel

- เเผ่ Nickle crucible ใน Furnace ที่อุณหภูมิ 950 ± 25 °C เป็นเวลา 7 นาที
ทิ้งให้เย็นใน เดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก crucible เปล่า

- ชั่งตัวอย่าง 1 กรัม ลงใน crucible ปิดฝา crucible

- Preheat ตัวอย่างใน Furnace ที่อุณหภูมิ 600 ± 50 °C เป็นเวลา 6 นาที

- เเผ่ตัวอย่างต่อใน Furnace ที่อุณหภูมิ 950 ± 25 °C เป็นเวลา 6 นาที ทิ้งให้
เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก ที่หายไป

วิธีวิเคราะห์สำหรับ Nonsparking fuel

- ทำเช่นเดียวกับ Sparking fuel แต่ไม่ต้อง Preheat ให้เผ่ตัวอย่าง

ที่ อุณหภูมิ 950 ± 25 °C เป็นเวลา 7 นาที

วิธีคำนวณ

$$\text{น้ำหนักที่หายไป \%} = \frac{\text{น้ำหนัก ที่หายไป} \times 100}{\text{น้ำหนักตัวอย่าง}}$$

$$\text{Volatile matter \%} = \% \text{น้ำหนักที่หายไป} - \% \text{Moisture}$$

2.2.5 การวิเคราะห์ Fixed Carbon (ASTM D 3172)

หลักการ ใช้วิธีคำนวณ

วิธีคำนวณ

$$\text{Fixed Carbon ,\%} = 100 - \% \text{Moisture} - \% \text{Ash} - \% \text{Volatile matter}$$

2.2.6 การวิเคราะห์ ปริมาณ Carbon และ Hydrogen (ASTM D 3178)

หลักการ เผ่ตัวอย่างให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ในบรรยากาศของออกซิเจน

ดูดจับ ไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิด และชั่งน้ำหนัก H₂O Absorber และ CO₂

Absorber ที่เพิ่มขึ้น คำนวณกลับเป็นปริมาณ Hydrogen และ Carbon

เครื่องมือและอุปกรณ์ ชุดเครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณ Carbon ประกอบด้วย

- Tubular combustion furnace 3 ตัวต่อเนื่องกัน ควบคุมอุณหภูมิที่ 950 ± 25
 850 ± 25 และ 550 ± 25 °C ตามลำดับ

- Combustion tube ทำจาก Quartz , Balance

- H₂O Absorber และ CO₂ Absorber บรรจุด้วย Dehydrite และ Ascarite ตามลำดับ

- Gas purification train (ประกอบด้วย ส่วนที่เป็น H₂SO₄/ Dehydrite/Ascarite)

วัสดุและสารเคมี

- AR grade H₂SO₄ , Dehydrite , Ascarite , ก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์ 99.99 %

- Porcelain boat ภาชนะบรรจุตัวอย่าง

วิธีเตรียมตัวอย่าง ตามข้อ 2.2.1

วิธีวิเคราะห์

- ชั่งตัวอย่าง 1 กรัม ลงใน Porcelain boat นำไปบรรจุลงใน Combustion tube ที่อยู่ใน Combustion furnace ที่มีก๊าซออกซิเจนไหลผ่าน ซึ่งก๊าซออกซิเจนนี้ผ่าน Gas purification train เพื่อให้บริสุทธิ์ก่อนเข้า Furnace ปล่อยให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์เป็นเวลา 30 นาที

- ดูดจับ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วย H₂O Absorber และ CO₂ Absorber ตามลำดับ ชั่งน้ำหนัก H₂O Absorber และ CO₂ Absorber ที่เพิ่มขึ้น

วิธีคำนวณ

$$\text{Carbon, \%} = \frac{\text{น้ำหนัก CO}_2\text{ Absorber ที่เพิ่มขึ้น} \times 27.289}{\text{น้ำหนักตัวอย่าง}}$$

$$\text{Hydrogen, \%} = \frac{\text{น้ำหนัก H}_2\text{O Absorber ที่เพิ่มขึ้น} \times 11.19}{\text{น้ำหนักตัวอย่าง}}$$

2.2.7 การวิเคราะห์ปริมาณ Nitrogen (ASTM D 3179)

หลักการ ใช้วิธีของ Kjeldahl method โดย Digest ตัวอย่าง และนำมากลั่นเก็บ

ก๊าซ NH₃ ที่เกิดขึ้น ทำ Back titration หา ปริมาณ NH₃ คำนวณกลับเป็นปริมาณ Nitrogen

เครื่องมือและอุปกรณ์

-Kjeldahl distillation unit , Digestion heater ,Balance

วัสดุและสารเคมี

-Erynmeyer flask, Kjeldahl flask,Burette

-50%NaOH ,0.2 N H₂ SO₄, 0.2 N NaOH , Conc H₂ SO₄

-Methyl red indicator ,CuSO₄ ,K₂SO₄

วิธีเตรียมตัวอย่าง ตามข้อ 2.2.1

วิธีวิเคราะห์

-ชั่งตัวอย่าง 1 กรัม CuSO₄ 0.5 กรัม และ K₂SO₄ 10 กรัมลงใน Kjeldahl flask

Digest ด้วย Conc H₂ SO₄ 25มล. บน Digestion heater จนตัวอย่างหมด Organic substance

-เติมน้ำกลั่น 200มล. ประกอบเข้ากับ Kjeldahl distillation unit เติม 50%

NaOH 70 มล.กลั่นและรองรับก๊าซที่เกิดขึ้นด้วย 0.2 N H₂ SO₄ 20 มล.ใน Erynmeyer flask แล้ว

Back titration ด้วย0.2N NaOHใช้Methyl red เป็น indicator ทำ Blank ของตัวอย่างเช่นเดียวกัน

วิธีคำนวณ

$$\text{Nitrogen ,\%} = \frac{(A-B) (N) (0.014) (100)}{W}$$

W

A= ปริมาตร NaOH ใช้ไตเตรท Blank , มล.

B= ปริมาตร NaOH ใช้ไตเตรท ตัวอย่าง ,มล.

N= ความเข้มข้น 0.2 N NaOH

W = น้ำหนักตัวอย่าง ,กรัม

2.2.8 การวิเคราะห์ Calorific value และ Total sulphur (ASTM D 2015)

หลักการ เผาไหม้ตัวอย่างให้สมบูรณ์ภายในเครื่อง Oxygen bomb calorimeter วัดอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจากการเผาไหม้ และใช้ค่าคงที่ของเครื่องคำนวณเป็น Calorific value

เครื่องมือและอุปกรณ์

-Adiabatic bomb calorimeter ประกอบด้วย Oxygen bomb , Alloy metal crucible , Thermometer

-Oven ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ที่ 250 °C

-Balance

วัสดุและสารเคมี

-Gooch crucible , Burette , Fuse wire, Thread , Microfiber filter paper

-0.0725 N NaOH , HCl(1:1) , BaCl₂ Solution (85g/l) , Bromine water

-Liquid paraffin , Methyl red indicator, Oxygen gas

วิธีเตรียมตัวอย่าง ตามข้อ 2.2.1

วิธีวิเคราะห์

-ชั่งตัวอย่าง 1 กรัม ลงใน Alloy metal crucible คลุกด้วย Liquid paraffin ประกอบร่วมกับ Fuse wire, Thread ลงใน Oxygen bomb ที่มีน้ำกลั่น 10 มล.

-อัด Oxygen gas 35 atm และบรรจุลงใน Adiabatic bomb calorimeter

-ให้ตัวอย่างเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ภายในเครื่อง Oxygen bomb calorimeter วัดอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจากการเผาไหม้ ทิ้งไว้ 15 นาที เปิด Oxygen bomb ออก ล้างภายใน Oxygen bomb ด้วยน้ำกลั่น นำไปไตเตรทด้วย 0.0725 N NaOH ใช้ Methyl red เป็น Indicator

-นำน้ำหลังการ ไตเตรทไปเติม HCl(1:1) 1 มล. และ Bromine water 2 มล. แล้ว ตกตะกอน Sulphur ด้วย BaCl₂ Solution (85g/l) กรองตะกอนด้วย Microfiber filter paper ที่ปูบน Gooch crucible ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนและอบตะกอนที่ 250 °C 2 ชั่วโมง ชั่งตะกอน BaSO₄

วิธีคำนวณ

$$\text{Calorific value, cal/g} = \frac{(\Delta T.C) - t_1 - t_2 - t_3}{W}$$

$$\text{Sulphur, \%} = \frac{\text{ตะกอนBaSO}_4 \times 13.73}{W}$$

ΔT = อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจากการเผาไหม้

C = ค่าคงที่ของเครื่อง

t_1 = Correction จาก การเผาไหม้ Fuse wire, Thread, Liquid paraffin

t_2 = Correction จากการเผาไหม้ Nitrogen (1 มล. 0.0725 N NaOH=1 cal)

t_3 = Correction จากการเผาไหม้ Sulphur มีค่าเท่ากับ %Sulphur x 14 x W

W = น้ำหนักตัวอย่าง

2.2.9 วิธีสกัดกรดฮิวมิกจากถ่านลิกไนท์(Kulikova and Stepano)

หลักการ ตามวิธีของ Kulikova and Stepano (เอกสารอ้างอิง 2) โดยนำถ่าน

ลิกไนท์สกัด Bitumen ออกด้วย ตัวทำละลาย Ethanol- Benzene จากนั้นกำจัดแร่ธาตุ

(Demineralization) ด้วย 4% HCl และสกัดกรดฮิวมิกด้วย 0.1 N NaOH ตกตะกอนกรด

ฮิวมิกด้วย 10% HCl ที่ pH 1

เครื่องมือและอุปกรณ์

-Reflux apparatus, Suction pump

-Water bath, Oven, Balance, เครื่อง Centrifuge

วัสดุและสารเคมี

- Ethanol- Benzene (1:1), 0.1 N NaOH, 4% HCl, 10% HCl, 1% HCl

-Extraction thimble, Buchner funnel, กระดาษกรอง No 4, Beaker

วิธีเตรียมตัวอย่าง ตามข้อ 2.2.1

วิธีสกัด

-ขั้นตอนการสกัด Bitumen ออก โดยชั่งถ่านหิน 100กรัม ลงใน Extraction thimble เต็ม ตัวทำละลาย Ethanol- Benzene (1:1) 1500 มล. บรรจุใน Reflux apparatus และ Reflux จนตัวทำละลายที่ออกจาก Thimble ใส ไม่มีสี

-ขั้นตอนการ Demineralization โดยนำถ่านหิน ที่สกัด Bitumen แล้ว ใส่ลงใน Beaker ขนาด 5 ลิตร เต็ม 4% HCl 1500 มล. ตั้งบน Water bath 5 ชั่วโมง กรองถ่านหินด้วย Buchner funnel ที่ปูด้วยกระดาษกรอง No 4 ล้างตะกอนด้วย 1% HCl และ น้ำ ตามลำดับ

-ขั้นตอนการสกัดกรดฮิวมิก โดยนำถ่านหินที่ผ่าน Demineralization แล้ว ใส่ลงใน Beaker ขนาด 5 ลิตร เต็ม 0.1 N NaOH 1500 มล. ตั้งบน Water bath เป็นเวลา 6 ชั่วโมง กรอง แยกสารละลายที่สกัดได้ ด้วย Buchner funnel ที่ปูด้วยกระดาษกรอง No 4 และนำตะกอนไป สกัดซ้ำอีก 2 ครั้ง นำสารละลายที่สกัดได้รวมกัน

-ขั้นตอนการตกตะกอนกรดฮิวมิก โดยนำสารละลายที่สกัดได้รวมกัน เต็ม 10% HCl จน pH ของสารละลายเท่ากับ 1 แยกตะกอนที่ได้ด้วยเครื่อง Centrifuge และล้างตะกอนด้วย 1% HCl 1 ครั้ง และตามด้วยน้ำ 3 ครั้ง อบตะกอนที่อุณหภูมิ 45 °C 5 ชั่วโมง

2.2.10 วิธีเตรียมเชื้อเพลิงอัดแท่ง

หลักการ นำถ่านหินหลังสกัดกรดฮิวมิก บรรจุในแม่แบบ อัดด้วยความดัน และ ดันเชื้อเพลิงอัดแท่งออกจากแม่แบบ

เครื่องมือและอุปกรณ์

-เครื่องอัดไฮดรอลิก

วัสดุและสารเคมี

-ถ่านหินหลังสกัดกรดฮิวมิก

-แม่แบบท่อทรงกระบอกปลายเปิดสองด้าน เส้นผ่าศูนย์กลาง 1 นิ้ว ยาว 1.5 นิ้ว

วิธีเตรียมเชื้อเพลิงอัดแท่ง

-นำถ่านหินหลังสกัดกรดฮิวมิกที่ผึ่งแห้งแล้ว ประมาณ 20 กรัม บรรจุลงในแม่แบบอัดให้แน่นด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ด้วยความดัน 2000 lb/inch²

-ดันเชื้อเพลิงอัดแท่งออกจากแม่แบบ

2.3 รายละเอียดการดำเนินการวิเคราะห์

2.3.1 ศึกษาค้นคว้าจากเอกสารทางวิชาการ ประวัติความเป็นมา ผลการวิจัยที่มีผู้ศึกษาไว้ก่อนหน้า รวบรวมข้อมูลต่างๆ ใช้เป็นแนวทาง พิจารณาเลือกวิธีที่เหมาะสมในการศึกษาวิจัย

2.3.2 สืบค้นหาแหล่งถ่านลิกไนท์ที่จะนำมาทดลอง โดยศึกษาสมบัติของถ่านลิกไนท์จากแหล่งต่างๆ โดยการวิเคราะห์ Proximate analysis และ Ultimate analysis ตามข้อ 2.2.2 ถึง 2.2.8 เปรียบเทียบสมบัติกับปริมาณสำรอง และเลือกแหล่งลิกไนท์ที่เหมาะสมกับการวิจัยนี้

2.3.3 ศึกษาวิจัยสมบัติของถ่านลิกไนท์ที่ใช้เป็นตัวแทนในการสกัดกรดฮิวมิกก่อนนำไปใช้ในการสกัด โดยการวิเคราะห์ Proximate analysis และ Calorific value ตามข้อ 2.2.2 ถึง 2.2.5 และข้อ 2.2.8

2.3.4 ดำเนินการวิจัยเพื่อหาวิธีสกัดกรดฮิวมิกที่มีประสิทธิภาพ

2.3.4.1 ศึกษาเปรียบเทียบวิธีสกัดกรดฮิวมิกในวิธีที่แตกต่างกัน และเลือกวิธีที่เหมาะสมเพื่อใช้เป็นแนวทางในการสกัด

2.3.4.2 ทดลองสกัดกรดฮิวมิกตามข้อ 2.2.9 โดยใช้ภาวะการทดลองที่แตกต่างกันเพื่อให้ได้วิธีสกัดกรดฮิวมิกที่มีประสิทธิภาพและเหมาะสม

2.3.5 ตรวจสอบเพื่อยืนยันกรดฮิวมิกที่สกัดได้

2.3.5.1 ศึกษาการ Purification ของกรดฮิวมิกที่สกัดได้

2.3.5.2 ศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วย Elemental analysis ของกรดฮิวมิก

โดยวิเคราะห์ Proximate analysis Ultimate analysis และ Calorific value ตามข้อ 2.2.2 ถึงข้อ

2.2.8 เปรียบเทียบผลที่ได้กับเอกสารอ้างอิง1 (ตารางที่2)

2.3.5.3 ศึกษาโครงสร้างของกรดฮิวมิกโดยเทคนิค Infrared spectroscopy

เปรียบเทียบ IR Spectrum กับเอกสารอ้างอิง 1 และกรดฮิวมิกจากแหล่งอื่น

2.3.6 ทดลองผลิตกรดฮิวมิกในห้องปฏิบัติการเพื่อนำไปใช้เป็นปุ๋ยฮิวเมท

2.3.7 ศึกษาวิจัยสมบัติของถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิก โดยการวิเคราะห์ Proximate analysis ,Ultimate analysis และCalorific value ตามข้อ 2.2.2ถึงข้อ 2.2.8

2.3.7 ดำเนินการวิจัยการนำถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิกไปใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงอัด
แท่ง และทดลองผลิตเชื้อเพลิงอัดแท่ง ตามข้อ2.2.10

2.3.7.1 เปรียบเทียบสมบัติของเชื้อเพลิงอัดแท่งกับถ่านหินก่อนการสกัดกรดฮิวมิก

2.3.7.2 ศึกษาสมบัติการใช้งานของเชื้อเพลิงอัดแท่งกับเชื้อเพลิงอื่น

2.3 รายละเอียดตัวอย่าง

รายละเอียดตัวอย่างเป็นไปตามตารางที่ 4

หมายเลข ตัวอย่าง	ชื่อตัว อย่าง	แหล่งที่มา	ปริมาณ (กก.)
1	ลิกไนท์	อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง (จุดเก็บตัวอย่างที่ 1)	5
2	ลิกไนท์	อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง (จุดเก็บตัวอย่างที่ 2)	5
3	ลิกไนท์	อำเภอเหนือคลอง จังหวัดกระบี่ (จุดเก็บตัวอย่างที่ 1)	5
4	ลิกไนท์	อำเภอเหนือคลอง จังหวัดกระบี่ (จุดเก็บตัวอย่างที่ 2)	5
5	ลิกไนท์	ตำบลบ้านบอม อำเภอแม่ทะ จังหวัดลำปาง	100

ตารางที่ 4 รายละเอียดตัวอย่าง

3. ผลการวิเคราะห์

3.1 ผลการศึกษาสมบัติของถ่านลิกไนท์จากแหล่งต่างๆ

ผลการวิเคราะห์สมบัติของถ่านลิกไนท์จากแหล่งต่างๆ เปรียบเทียบกับปริมาณสำรอง
แสดงในตารางที่ 5

รายการวิเคราะห์	ตัวอย่างที่1 ลำปาง	ตัวอย่างที่2 ลำปาง	ตัวอย่างที่3 กระบี่	ตัวอย่างที่4 กระบี่
Moisture,%	18.1	26.0	25.8	27.8
Ash ,%	31.1	11.5	10.4	12.6
Carbon ,%	44.9	61.2	59.4	60.4
Hydrogen,%	3.9	4.3	4.7	4.6
Nitrogen ,%	1.8	2.6	1.8	1.5
Sulphur ,%	2.7	2.1	4.5	4.3
Oxygen ,%	15.5	17.6	19.3	15.0
Calorific value,cal/g	3844	4888	5579	5683
ปริมาณสำรอง	มีมาก	มีมาก	มีน้อย	มีน้อย

ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์สมบัติของถ่านลิกไนท์จากแหล่งต่างๆ

(ใช้สภาพตัวอย่างDry basisเป็นเกณฑ์สำหรับการคำนวณ)

3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติของถ่านลิกไนท์ที่ใช้เป็นตัวแทนในการวิจัย

ผลการวิเคราะห์สมบัติของถ่านลิกไนท์จากแหล่งที่มีคุณภาพด้านเชื้อเพลิงต่ำ (ตัวอย่าง
ที่5) ที่ใช้เป็นตัวแทนในการวิจัย แสดงในตารางที่ 6

รายการวิเคราะห์	As-received basis	Dry basis
Moisture,%	15.9	-
Ash,%	44.0	49.2
Volatile matter,%	28.4	33.8
Fixed carbon,%	14.3	17.0
Calorific value,cal/g	2004	2382
Sulphur,%	2.2	2.6

ตารางที่ 6 ผลการวิเคราะห์สมบัติของถ่านลิกไนท์ที่ใช้เป็นตัวแทนในการวิจัย

3.3 ผลการเปรียบเทียบการสกัดกรดฮิวมิกในวิธีที่แตกต่างกัน

ผลการเปรียบเทียบการสกัดกรดฮิวมิกในวิธีที่แตกต่างกันเพื่อเลือกวิธีที่เหมาะสมเพื่อใช้เป็นแนวทางในการศึกษาการสกัดกรดฮิวมิก แสดงในตารางที่ 7

หัวข้อเปรียบเทียบ	Kulikova and Stepano	ISO/DIS5073
สารที่ใช้สกัด	Sodium hydroxide	Sodium pyrophosphate
สารที่ใช้ตกตะกอน	Hydrochloric acid	Hydrochloric acid
ค่าใช้จ่ายในการสกัด	ถูกกว่า	แพงกว่า
% Yield	62-65	32-36

ตารางที่ 7 ผลการเปรียบเทียบการสกัดกรดฮิวมิกในวิธีที่แตกต่างกัน

3.4 ผลการศึกษาการสกัดกรดฮิวมิกโดยการแปรเปลี่ยนภาวะ(Condition)การทดลอง

ผลการศึกษาการสกัด ฮิวมิกโดยใช้ภาวะการทดลองที่แตกต่างกันเพื่อให้ได้วิธีสกัดกรด

ฮิวมิกที่มีประสิทธิภาพสูงและเหมาะสม แสดงในตารางที่8

รายละเอียด	การทดลองที่1	การทดลองที่2	การทดลองที่3
-ขั้นตอนการสกัด Bitumen	มี	มี	ไม่มี
-ขั้นตอนการDemineralization:เวลาที่ใช้,ชม.	5	5	5
-ขั้นตอนการสกัดกรดฮิวมิก: เวลาที่ใช้,ชม.	6	14	6
-ขั้นตอนการตกตะกอนกรดฮิวมิก: pH	1	1	1
- % Yield	62-65	61-62	61

ตารางที่8 ผลการศึกษาการสกัดกรดฮิวมิกโดยโดยการแปรเปลี่ยนภาวะการทดลอง

3.5 ผลการตรวจสอบเพื่อยืนยันกรดฮิวมิกที่สกัดได้

3.5.1 ผลการศึกษาการ Purify กรดฮิวมิกที่สกัดได้

จากการศึกษาการ Purification กรดฮิวมิกที่สกัดได้ โดยการตกตะกอนซ้ำ 2 ครั้ง ตามวิธีข้อ 2.2.9 พบว่ามี Impurity 2-4%

3.5.2 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ(Elemental analysis)

ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยการวิเคราะห์ Elemental analysis ของกรดฮิวมิกที่สกัดได้ เปรียบเทียบกับเอกสารอ้างอิง มีค่าในช่วงที่แสดงในตารางที่ 9

รายการวิเคราะห์	กรดฮิวมิกที่สกัดได้	เอกสารอ้างอิง 1
Ash,%	18.8-40.3	0.32-1.9
Carbon,%	34.1-44.7	55.6-67.0
Hydrogen,%	4.4-6.9	3.6-5.0
Oxygen,%	26.6-32.0	28.0-35.4
Nitrogen,%	1.5-1.8	1.3-2.8
Sulphur,%	1.2-1.5	0.7-1.2

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของกรดฮิวมิก (Dry basis)

3.5.3 ผลการศึกษาโครงสร้างของกรดฮิวมิก

ผลการศึกษาโครงสร้างของกรดฮิวมิกโดยเทคนิค Infrared spectroscopy

เปรียบเทียบ IR spectrum ของกรดฮิวมิกที่สกัดได้กับ IR spectrum ของเอกสารอ้างอิง 1 และกรดฮิวมิกจากประเทศจีน (ภาคผนวก 8.1-8.3) แสดงในตารางที่ 10

เอกสารอ้างอิง 1		กรดฮิวมิกที่สกัดได้ จากการวิจัย	กรดฮิวมิก จากประเทศจีน
ความยาวคลื่น cm^{-1}	Functional group		
3400	O-H Stretching (Acid, H Bonding)	พบ	พบ
2920,2860	C-H (Aliphatic)	พบ	พบ
1720	C=O (Acid)	พบ	พบ
1600-1650	C=C(Aromatic)	พบ	พบ
1400	O-H Bending (Acid)	พบ	พบ

ตารางที่ 10 เปรียบเทียบ IR spectrum ของกรดฮิวมิกที่สกัดได้กับแหล่งอื่น

3.6 ผลการศึกษาสมบัติของถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิก

ผลการศึกษาสมบัติของถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิก โดยการวิเคราะห์ Proximate analysis Ultimate analysis และ Calorific value แสดงในตารางที่ 11

รายการวิเคราะห์	ผลการวิเคราะห์
Ash,%	46.5-53.2
Volatile matter,%	31.0-31.8
Fixed carbon,%	15.8-22.0
Carbon,%	31.7-37.7
Hydrogen,%	4.5-5.3
Oxygen,%	13.3-19.6
Nitrogen,%	0.87-0.90
Sulphur,%	1.0-1.2
Calorific value,cal/g	3,216-3,717

ตารางที่ 11 ผลการศึกษาสมบัติของถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิก (Dry basis)

3.7 ผลการเปรียบเทียบสมบัติของเชื้อเพลิงอัดแท่งกับถ่านหินก่อนการสกัดกรดฮิวมิก

ผลการเปรียบเทียบสมบัติของเชื้อเพลิงอัดแท่งกับถ่านหินก่อนการสกัดกรดฮิวมิก แสดงในตารางที่ 12

รายการเปรียบเทียบ	เชื้อเพลิงอัดแท่ง	ถ่านหินก่อนการสกัด
Calorific value, cal/g	3,444	2,382
Sulphur, %	1.1	2.6

ตารางที่ 12 ผลการเปรียบเทียบสมบัติของเชื้อเพลิงอัดแท่งกับถ่านหินก่อนการสกัด
กรดฮิวมิก

3.8 ผลการศึกษาสมบัติการใช้งานของเชื้อเพลิงอัดแท่งกับเชื้อเพลิงอื่น

ผลการเปรียบเทียบสมบัติการใช้งานของเชื้อเพลิงอัดแท่งจากถ่านลิกไนท์หลังการสกัด
กรดฮิวมิกกับเชื้อเพลิงอัดแท่งจากผงถ่านไม้ แสดงในตารางที่ 13

สมบัติการใช้งาน	เชื้อเพลิงอัดแท่งจากถ่าน ลิกไนท์หลังการสกัด	เชื้อเพลิงอัดแท่งจากผง ถ่านไม้
การลุกติดไฟ	ลุกติดไฟได้ดี ขณะลุกติดไฟ ไม่มีเปลวไฟ	ลุกติดไฟได้ดี ขณะลุกติด ไฟไม่มีเปลวไฟ
ควันไฟ	มีเขม่าควันมาก	ไม่มีเขม่าควัน

ตารางที่ 13 ผลการศึกษาสมบัติการใช้งานของเชื้อเพลิงอัดแท่งกับเชื้อเพลิงอื่น

4. วิจารณ์

4.1 การพิจารณาเลือกแหล่งถ่านลิกไนท์เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัย

จากตารางที่ 5 พบว่าตัวอย่างจากจังหวัดลำปาง มีค่าความร้อนต่ำทำให้ประโยชน์ทางด้านเชื้อเพลิงน้อย จึงเหมาะสมต่อการนำมาศึกษาใช้ประโยชน์ทางด้านอื่น นอกจากนั้นแหล่งถ่านหินจากจังหวัดลำปาง มีปริมาณสำรองมากกว่าแหล่งอื่นในประเทศ จึงอาจนำมาใช้ผลิตกรดฮิวมิกนอกเหนือจากการใช้เป็นเชื้อเพลิงเพียงอย่างเดียว

4.2 การวิเคราะห์สมบัติของถ่านลิกไนท์ที่ใช้เป็นตัวแทนในการวิจัย

ถ่านลิกไนท์ที่ใช้เป็นตัวแทนในการสกัดกรดฮิวมิก มีสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงต่ำ(ตารางที่ 6)โดยมีค่า Calorific value ต่ำ ไม่เหมาะสมต่อการใช้เป็นเชื้อเพลิง แต่มีปริมาณ Volatile matter สูง ทำให้มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอยู่มาก ซึ่งเป็นองค์ประกอบของกรดฮิวมิก ถ่านลิกไนท์ที่ใช้เป็นตัวแทนนี้จึงเหมาะสมต่อการนำมาใช้สกัดกรดฮิวมิก

4.3 การเลือกวิธีที่เหมาะสมเพื่อใช้เป็นแนวทางในการศึกษาการสกัดกรดฮิวมิก

จากการเปรียบเทียบวิธีสกัดกรดฮิวมิกที่แตกต่างกันคือ วิธี ของKulikova and Stepano และวิธี ISO/DIS5073 ตามตารางที่ 7 พบว่าวิธีของ Kulikova and Stepano สารที่ใช้เป็นตัวสกัดกรดฮิวมิกคือ Sodium hydroxide ซึ่งเป็นสารเคมีที่หาง่าย ราคาถูกกว่า และสกัดได้ % Yield สูงกว่า Sodium pyrophosphate ดังนั้นวิธีของ Kulikova and Stepano จึงเหมาะสมกว่าวิธี ISO/DIS5073 ในการใช้เป็นแนวทางสำหรับการศึกษาการสกัดกรดฮิวมิกจากถ่านลิกไนท์ต่อไป

4.4 การศึกษาการสกัดกรดฮิวมิกโดยการแปรเปลี่ยนภาวะการทดลอง

จากการศึกษาการสกัดกรดฮิวมิกตามแนวทางวิธีของ Kulikova and Stepano ซึ่งใช้ภาวะการทดลองตามตารางที่ 8 การทดลองที่ 1 สำหรับการวิจัยนี้ ได้ทดลองแปรเปลี่ยนภาวะการทดลอง 2 วิธี วิธีแรกโดยการเพิ่มเวลาที่ใช้ในการสกัดตามตารางที่ 8 การทดลองที่ 2 เป็น 14 ชั่วโมงด้วยมุ่งหวังที่จะให้ได้ %Yield เพิ่มขึ้น แต่จากผลการทดลอง %Yield ไม่ได้เพิ่มขึ้น แสดงว่าเวลาที่ใช้ในการสกัดตามการทดลองที่ 1 ของ Kulikova and Stepano คือ 6 ชั่วโมง เป็นเวลาที่

เหมาะสมแล้ว ต่อมาได้แปรเปลี่ยนภาวะการทดลองวิธีที่สองคือการลดขั้นตอนการสกัด Bitumen ลง ตามการทดลองที่ 3 เพื่อประโยชน์ในการลดค่าใช้จ่าย เนื่องจากการสกัด Bitumen ต้องใช้ตัวทำละลายผสม Ethanol- Benzene และใช้พลังงานในการ Reflux ผลการทดลองพบว่า %Yield ของการทดลองที่ 3 ได้ใกล้เคียงกับการทดลองที่ 1 ทั้งนี้เนื่องจาก วิธีของ Kulikova and Stepano ใช้กับการสกัดถ่านหินพีท (Peat) ซึ่งเป็นถ่านหินที่มีอายุการเกิดน้อย ยังมีสาร Bitumen อยู่มากจึงจำเป็นต้องสกัดออกก่อน เพื่อไม่ให้ไปรบกวนการสกัดกรดฮิวมิก แต่สำหรับถ่านลิกไนท์ซึ่งมีอายุการเกิดมากกว่าทำให้มีปริมาณ Bitumen ต่ำกว่า ขั้นตอนการสกัด Bitumen จึงไม่มีความจำเป็น และยังเป็นการประหยัดเวลาและลดต้นทุนในการผลิต

4.5 การตรวจสอบเพื่อยืนยันกรดฮิวมิกที่สกัดได้

-การศึกษา Purification ของกรดฮิวมิกที่สกัดได้ โดยการตกตะกอนซ้ำ 2 ครั้ง พบว่ายังมี Impurity ประปนอยู่ 2-4% อาจเนื่องจากความบกพร่องของขั้นตอนการสกัด เช่นการกรองแยกสารละลายที่สกัดได้ออกจากผงถ่านหิน ด้วย กระดาษกรอง No 4 ซึ่งเป็นกระดาษกรองที่ค่อนข้างหยาบ Impurity ที่มีขนาดเล็กอาจรอดผ่านไปได้ ต่างจากการ Purification ซึ่งใช้เครื่อง Centrifuge หมุนเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง อย่างไรก็ตามในการผลิตกรดฮิวมิกปริมาณมากไม่สามารถใช้เครื่อง Centrifuge ขนาดเล็กในห้องปฏิบัติการแยกผงถ่านหินได้

-การยืนยันกรดฮิวมิกที่สกัดได้ด้วยการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ (Elemental analysis) ผลการวิเคราะห์ตามตารางที่ 9 กรดฮิวมิกที่สกัดได้มีปริมาณธาตุต่างๆใกล้เคียงกับที่เอกสารอ้างอิงระบุได้แก่ Hydrogen Oxygen Nitrogen และ Sulphur ยกเว้น Carbon และ Ash กรดฮิวมิกที่สกัดได้มีปริมาณ Carbon ต่ำ และ Ash สูง สาเหตุเพราะการวิจัยนี้มีจุดประสงค์ที่จะนำถ่านลิกไนท์ที่มีสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงต่ำมาใช้ประโยชน์ทางด้านอื่นดังนั้นถ่านหินที่ใช้เป็นตัวแทนในการวิจัยนี้จึงมีค่าความร้อนน้อย ปริมาณ Carbon ต่ำ และปริมาณ Ash สูง ต่างจากการวิจัยของเอกสารอ้างอิงที่มุ่งการสกัดกรดฮิวมิกเพียงอย่างเดียว

-การศึกษาโครงสร้างของกรดฮิวมิกโดยเทคนิค Infrared spectroscopy เมื่อเปรียบเทียบ IR spectrum ของกรดฮิวมิกที่สกัดได้จากการวิจัยนี้กับเอกสารอ้างอิง 1 และกรดฮิวมิกจากประเทศจีน (ตารางที่ 10) พบว่ามี Peak ที่แสดงถึง Functional group ต่างๆที่สำคัญเหมือนกันทุก Peak แต่ IR spectrum ของทั้ง 3 ตัวอย่างจะไม่เป็นพิมพ์เดียวกัน (Finger print) ทั้งหมด เนื่องจาก กรดฮิวมิกเป็นสารประกอบรวม (Complex compound) มี Functional group หลายกลุ่ม และไม่ใช่ว่าสารประกอบเคมีที่มีบริสุทธิ์เพียงสารเดียว แต่ประกอบด้วยสารอินทรีย์หลายชนิดรวมกัน แตกต่างกันไปตามแหล่งกำเนิด ดังนั้นกรดฮิวมิกจากต่างแหล่งกำเนิดจะให้ IR spectrum ต่างกัน แต่จะมี Functional group ที่สำคัญเหมือนกัน

4.6 การทดลองผลิตกรดฮิวมิกในห้องปฏิบัติการเพื่อเตรียมเป็นปุ๋ยฮิวเมท

การทดลองผลิตกรดฮิวมิกในห้องปฏิบัติการ ทำให้ได้กรดฮิวมิกในปริมาณมากพอที่จะนำไปใช้เป็นปุ๋ยต่อไป

4.7 การนำถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิกไปใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงอัดแท่ง

ถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิกยังมีสมบัติใช้เป็นสารเชื้อเพลิงได้ (ตารางที่ 11) แต่ไม่สามารถใช้เป็นก้อนเหมือนกับถ่านลิกไนท์ปกติ เนื่องจากถูกบดเป็นผงละเอียดเพื่อใช้ในการสกัดกรดฮิวมิก จึงได้ศึกษานำถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิกไปผลิตเชื้อเพลิงอัดแท่ง จากการเปรียบเทียบสมบัติของเชื้อเพลิงอัดแท่งกับถ่านหินก่อนการสกัดกรดฮิวมิก (ตารางที่ 12) เชื้อเพลิงอัดแท่งมีสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงดีกว่าถ่านหินก่อนการสกัดกรดฮิวมิก โดยมีค่าความร้อนสูงขึ้นและปริมาณ Sulphur ลดลง เพราะสารประกอบอินทรีย์บางส่วนถูกสกัดออกไป เหลือไว้แต่สารประกอบอินทรีย์และธาตุ Carbon ที่มีค่าความร้อนสูงกว่า และยังทำให้ปริมาณ Sulphur ลดลง เป็นการทำให้ Desulphurization แก่ถ่านหิน เมื่อศึกษาสมบัติการใช้งานของเชื้อเพลิงอัดแท่งพบว่า มีลักษณะการลุกติดไฟได้เช่นเดียวกับที่เตรียมจากถ่านไม้ แต่มีข้อเสียคือมีเขม่าควันมากเนื่องจากมีปริมาณ Volatile matter สูง ต่างจากถ่านไม้ที่ผ่านการเผาไล่ Volatile matter มาแล้ว จึงไม่สะดวกต่อการใช้เชื้อเพลิงอัดแท่งในครัวเรือน อาจนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้

5. สรุป

โครงการวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงวิธีการผลิตกรดฮิวมิกจากถ่านลิกไนท์ในระดับห้องปฏิบัติการ ได้ศึกษาภาวะต่างๆ ที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพที่สุดในการผลิตกรดฮิวมิก กรดฮิวมิกที่ผลิตได้นำมาผลิตเป็นปุ๋ยฮิวเมท และส่งไปทดลองใช้ประโยชน์ทางด้านเกษตรกรรม นอกจากนี้ยังศึกษาคุณภาพของถ่านหินหลังจากผ่านกระบวนการสกัดกรดฮิวมิกแล้ว เปรียบเทียบกับสภาพของถ่านหินก่อนสกัด และนำถ่านหินหลังสกัดมาศึกษาเพื่อ ใช้ประโยชน์โดยผลิตเป็นเชื้อเพลิงอัดแท่ง

ถ่านหินที่นำมาศึกษาการผลิตกรดฮิวมิกเลือกได้จากแหล่งจังหวัดลำปางซึ่งมีความร้อนต่ำทำให้ประโยชน์ทางด้านเชื้อเพลิงน้อย และมีปริมาณกำมะถันมากกว่าแหล่งอื่นในประเทศ จึงเหมาะสมต่อการนำมาศึกษาใช้ประโยชน์ทางด้านอื่น วิธีสกัดกรดฮิวมิกที่ใช้เป็นแนวทาง (ข้อ 2.2.9) คือ วิธี ของ Kulikova and Stepano ที่ใช้ 0.1 N Sodium hydroxide เป็นตัวสกัดกรดฮิวมิก และได้ทดลองแปรเปลี่ยนภาวะที่ใช้ในการสกัด 2 วิธี วิธีแรกโดยการเพิ่มเวลาที่ใช้ในการสกัด เวลาที่เหมาะสมคือ 6 ชั่วโมง วิธีที่สองคือการลดขั้นตอนการสกัด Bitumen ลง ทำให้ประหยัดเวลาและลดต้นทุนในการผลิต โดยที่ได้ %Yield เท่ากับ 61% ยังคงใกล้เคียงกับวิธีเดิม จึงเลือกใช้ภาวะการทดลองวิธีที่สองในการผลิตกรดฮิวมิก กรดฮิวมิกที่สกัดได้นำมาศึกษา Purification โดยการตกตะกอนซ้ำ 2 ครั้ง พบว่ายังมี Impurity ปะปนอยู่ 2-4 % ได้พิสูจน์ยืนยันกรดฮิวมิกที่สกัดได้ด้วยการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ พบว่ามีปริมาณธาตุต่างๆ ใกล้เคียงกับที่เอกสารอ้างอิงระบุได้แก่ Hydrogen Oxygen Nitrogen และ Sulphur ยกเว้น Carbon และ Ash ที่มีปริมาณ Carbon ต่ำ และมีปริมาณ Ash สูงกว่า เนื่องจากการวิจัยนี้มีจุดประสงค์ ที่จะนำถ่านลิกไนท์ที่มีสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงต่ำมาใช้ประโยชน์ทางด้านอื่น ดังนั้นถ่านหินที่ใช้เป็นตัวแทนในการวิจัยนี้จึงมีค่าความร้อนน้อย ปริมาณ Carbon ต่ำ และปริมาณ Ash สูง การพิสูจน์ยืนยันกรดฮิวมิกที่สกัดได้อีกวิธีคือการศึกษาโครงสร้างของกรดฮิวมิกโดยเทคนิค Infrared spectroscopy เมื่อเปรียบเทียบ IR spectrum ของกรดฮิวมิกที่สกัดได้จากการวิจัยนี้ กับเอกสารอ้างอิงและกรดฮิวมิกจากประเทศจีน พบว่ามี Peak ที่

Functional group ต่างๆที่สำคัญเหมือนกัน หลังจากนั้นได้ทดลองผลิตกรดฮิวมิกในห้องปฏิบัติการ ทำให้ได้กรดฮิวมิกในปริมาณมากพอที่จะนำไปใช้เป็นปุ๋ยต่อไป สำหรับถ่านหินหลังการสกัดกรดฮิวมิกได้นำไปผลิตเชื้อเพลิงอัดแท่ง ซึ่งมีสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงดีกว่าถ่านหินก่อนการสกัดกรดฮิวมิกโดยมีค่าความร้อนสูงขึ้น และมีปริมาณ Sulphur ลดลง มีลักษณะการลุกติดไฟได้เช่นเดียวกับเชื้อเพลิงอัดแท่งที่เตรียมจากถ่านไม้ แต่มีข้อเสียคือมีเขม่าควันมาก จึงไม่สะดวกต่อการใช้ในครัวเรือน

โครงการวิจัยนี้ทำให้ได้วิธีผลิตกรดฮิวมิกจากถ่านลิกไนท์ในระดับห้องทดลองที่มีประสิทธิภาพ เป็นแนวทางสำหรับการผลิตกรดฮิวมิกในขนาดการผลิตที่ใหญ่ขึ้นต่อไป และเป็นการเพิ่มคุณค่าให้แก่ทรัพยากรธรรมชาติ เนื่องจากการนำถ่านลิกไนท์ชนิดที่ด้อยคุณค่า มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีที่มีประโยชน์ในทางเกษตรกรรม และถ่านลิกไนท์ที่สกัดแล้วก็สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ต่อไป

6. คำขอบคุณ

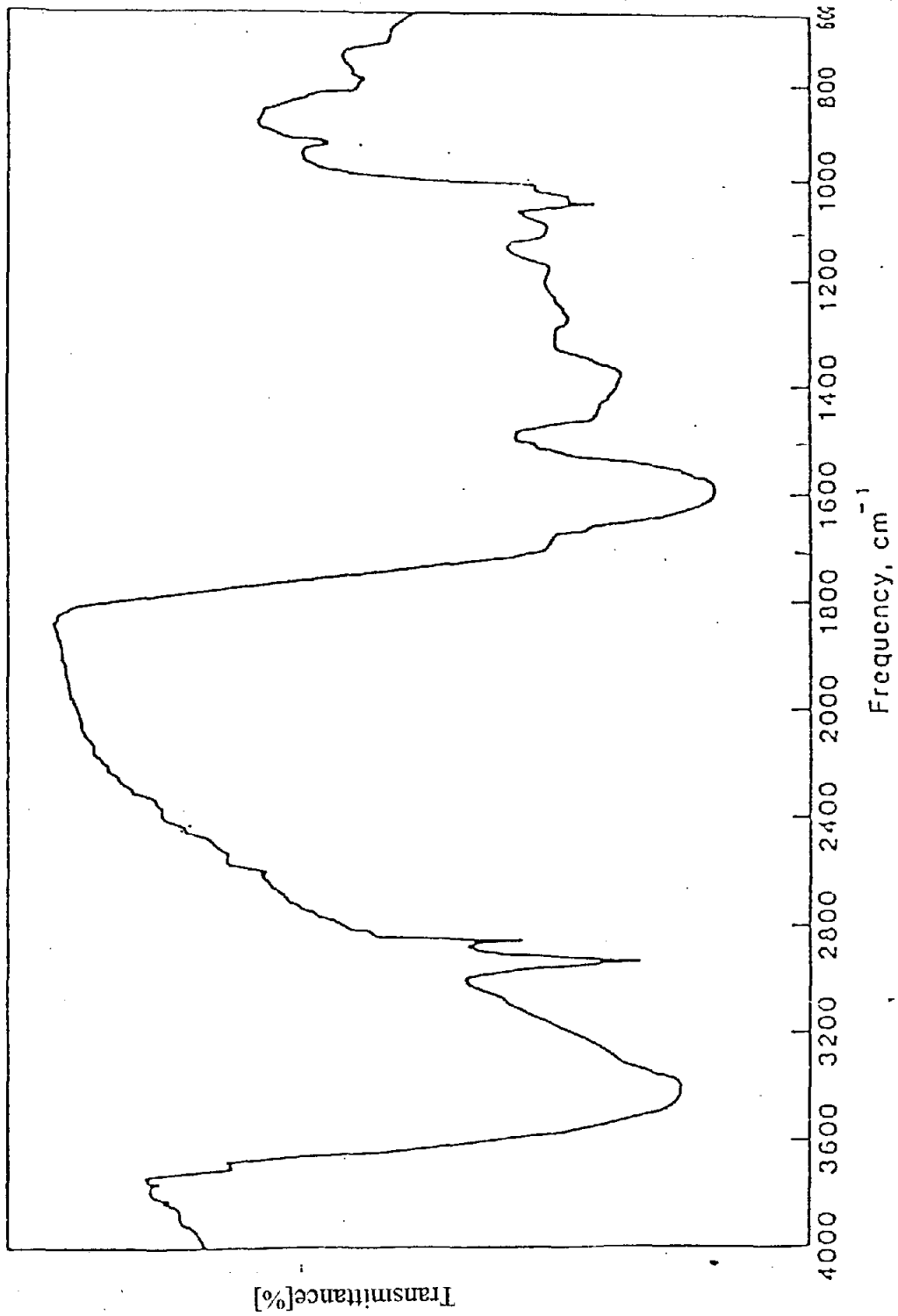
ขอขอบคุณกลุ่มงานเคมีประยุกต์ กองเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ ที่ได้ให้ความ
อนุเคราะห์ในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer

7.เอกสารอ้างอิง

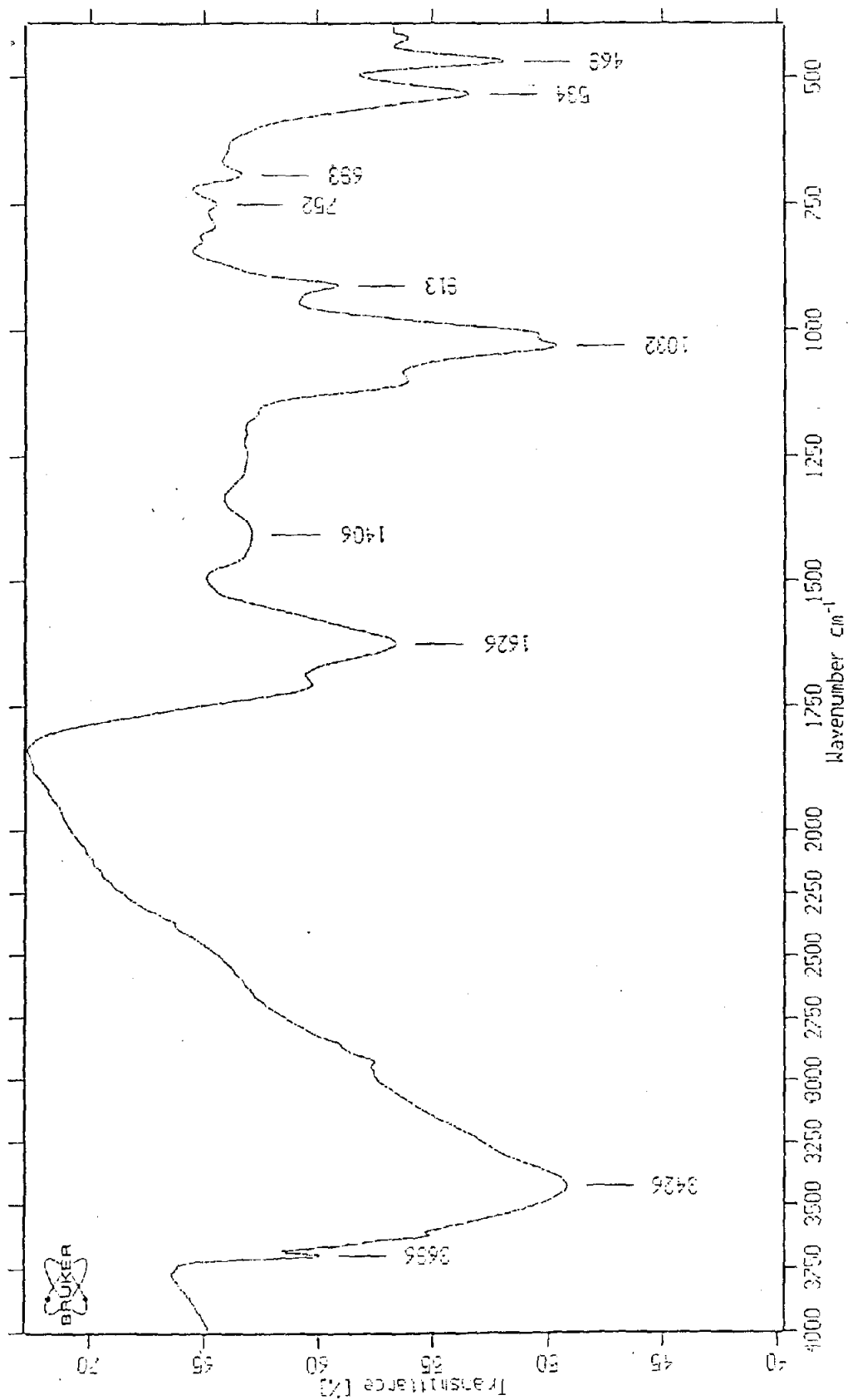
1. Aiken, George R., Humic Substances in Soil, Sediment and Water, John Wiley & Son, New York, 1985.
2. Fuchsman, Charles H. , Peat Industrial Chemistry and Technology, Academic Press, New York, 1980.
3. Gaseous Fuels, Coal and Coke, Annual Book of ASTM Standards , 1996, Vol.05.05.
4. J.S.S. Brame, Fuel Solid Liquid and Gaseous, 6th ed., Edward Arnold, London , 1967.
5. Senn, T.I., A Report of Humate Research, Horticulture Department, Clemson University, 1975.

8. ภาคผนวก

8.1 IR spectrum ของกรดฮิวมิกจากเอกสารอ้างอิง 1 ซึ่งศึกษาด้วย KBr pellet



8.2 IR spectrum ของกรดฮิวมิกที่สกัดได้จากการวิจัยนี้ ซึ่งศึกษาด้วย KBr pellet



8.3 IR spectrum ของกรดฮิวมิกจากประเทศจีน ซึ่งศึกษาด้วย KBr pellet.

