

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

๖๗  
กม  
๓๖ 36

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง  
นักวิทยาศาสตร์ 6 ๖

การประมาณค่าความร้อนของถ่านหินโดยใช้ข้อมูล  
จากการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต

ผู้ดำเนินการ

นางสาวกานดา โกมลวัฒน์ชัย นักวิทยาศาสตร์ 5

กลุ่มงานเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์

กองเคมี

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง  
นักวิทยาศาสตร์ 6 ว

การประมาณค่าความร้อนของถ่านหินโดยใช้ข้อมูล  
จากการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต

เลขหมู่
เลขทะเบียน 11265
วันที่ 9 / 12 / 461
ผู้ดำเนินการ

นางสาวกานดา โกมลวัฒน์ชัย นักวิทยาศาสตร์ 5

ด้วยอภิหนักนาการ
จาก
กานดา โกมลวัฒน์ชัย

กลุ่มงานเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์  
กองเคมี  
กรมวิทยาศาสตร์บริการ  
กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

## บทคัดย่อ

งานศึกษาวิจัยนี้เป็นการศึกษาการทำนายค่าความร้อนของตัวอย่างถ่านหิน โดยใช้ข้อมูลจากการวิเคราะห์แบบพรอกซิมิต (Proximate analysis) ซึ่งประกอบด้วย ความชื้น เถ้า สารระเหย คาร์บอนคงตัว โดยข้อมูลที่ใช้เป็นของตัวอย่างถ่านหิน 27 ตัวอย่าง ที่กลุ่มงานเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์ได้ทำการวิเคราะห์ ซึ่งมีค่าความชื้นอยู่ระหว่างร้อยละ 0.9 - 28 ปริมาณเถ้าร้อยละ 0.9 - 53.3 ปริมาณสารระเหยร้อยละ 9.0 - 48.0 และปริมาณคาร์บอนคงตัวร้อยละ 19.4 - 61.2 ซึ่งให้ค่าความร้อนอยู่ระหว่าง 2562 - 7279 แคลอรี/กรัม

ข้อมูลทั้งหมดถูกนำมาหาความสัมพันธ์ซึ่งกันและกันโดยพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ (Correlation coefficient) ว่าตัวแปรใดที่มีความสัมพันธ์ต่อค่าความร้อนอย่างมีนัยสำคัญ ( $P = 0.000$ ) จากนั้นจึงใช้วิธีการวิเคราะห์แบบถดถอย (Regression analysis) ทั้งแบบ เส้นตรงและแบบ Polynomial เพื่อดูว่าสมการที่ได้จากการวิเคราะห์ดังกล่าวมีความสัมพันธ์กันเพียงใด โดยอาศัยค่า R square เป็นเกณฑ์ในการตัดสินใจ

จากการศึกษาพบว่ามี 11 สมการที่ให้ค่า R square อยู่ในเกณฑ์ (ตั้งแต่ร้อยละ 80 ขึ้นไป) โดยมีค่าของผลต่างระหว่างผลการทำนายโดยใช้สูตรกับค่าที่ได้จากการทดลองเฉลี่ยอยู่ระหว่างร้อยละ 6.2-11.6 และ ค่าผลต่างสูงสุดอยู่ระหว่างร้อยละ 15.6-59.4

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	i
สารบัญ	ii
สารบัญตาราง	iii
สารบัญภาพ	iv
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 คำนำ	1
1.2 ปัญหาและที่มาของการวิเคราะห์	10
1.3 วัตถุประสงค์	10
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	10
1.5 ระยะเวลาดำเนินการ	10
บทที่ 2 วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ	11
2.1 รายละเอียดตัวอย่าง	11
2.2 วัสดุ อุปกรณ์	11
2.3 สารเคมี	11
2.4 วิธีการ	11
บทที่ 3 ผลการทดลอง	17
3.1 ผลการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมตและค่าความร้อน	17
3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนและผลการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต	17
3.3 ผลการทดสอบค่าความร้อนที่คำนวณจากสูตรตามเอกสารอ้างอิง	18
บทที่ 4 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	38
กิตติกรรมประกาศ	40
เอกสารอ้างอิง	41
ภาคผนวก	42
ภาคผนวก ก.	42
ภาคผนวก ข.	42

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 การเปรียบเทียบค่าความร้อนโดยการคำนวณจากสูตรและจากแคลอรีมิเตอร์ของถ่านหินชนิดต่าง ๆ	6
ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมตและค่าความร้อนเมื่อใช้สภาพของตัวอย่างตามที่ได้รับเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผลการวิเคราะห์	19-20
ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์ เมื่อใช้สภาพของตัวอย่างอบแห้งเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผลการวิเคราะห์	21-22
ตารางที่ 4 ความสัมพันธ์ของข้อมูล (Pearson Correlation)	23
ตารางที่ 5 สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนกับค่าจากการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต	24
ตารางที่ 6 ค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สูตร	25-26
ตารางที่ 7 ผลเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สูตรกับค่าที่ได้จากการทดลอง	27
ตารางที่ 8 ค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณตามสมการจากเอกสารอ้างอิง	36
ตารางที่ 9 ผลเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สูตรทั้งหมดกับค่าที่ได้จากการทดลอง	37



# บทที่ 1 บทนำ

## 1.1 คำนำ

ถ่านหิน (coal) มีสถานะเป็นของแข็ง ไม่มีรูปผลึกที่แน่นอน โดยทั่วไปมีสีเข้มตั้งแต่สีน้ำตาลถึงสีดำสนิท ประกอบด้วย คาร์บอน สารระเหย ความชื้น และธาตุต่าง ๆ ในปริมาณน้อย ถ่านหินเป็นทรัพยากรที่มีคุณค่ามาก เพราะเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญ<sup>(1)</sup>

ถ่านหินเกิดจากพืชที่ผ่านขบวนการทางธรณีวิทยาจนมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมี (chemical) และกายภาพ (physical) การเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่สำคัญ ได้แก่ การสูญเสียความชื้น และองค์ประกอบที่ระเหยได้ (volatile constituents) เช่น คาร์บอน ออกซิเจน และ ไฮโดรเจน รวมทั้งเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโมเลกุลที่เหลืออยู่ และมีการเพิ่มอัตราส่วนของคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) และเถ้า การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพที่สำคัญ ได้แก่ มีสีเข้มขึ้น ความแข็งและการอัดตัวเพิ่มขึ้นรวมทั้งมีการเปลี่ยนแปลงของรอยแตก พบว่าถ่านหินเมื่อเผาที่บรรยากาศจะสลายตัวได้ช้ากว่าถ่านไม้ และมีความแตกต่างจากกลุ่มของเชื้อเพลิงแข็ง ซึ่งโดยทั่วไปรู้จักกันในชื่อว่า บิทูเมนแข็ง (solid bitumens) ซึ่งได้จากพวกปิโตรเลียม ความแตกต่างระหว่างเชื้อเพลิงทั้งสองชนิดนี้สามารถสังเกตได้ผ่านกล้องจุลทรรศน์เพราะถ่านหินจะมีองค์ประกอบที่เป็นพีทหลงเหลืออยู่ ในขณะที่บิทูเมนแข็งไม่มี ถ่านหินบางชนิดที่ได้จากแหล่งกำเนิดที่เคยเป็นน้ำมาก่อนอาจพบว่ามีซากสัตว์ เช่นปลาปนอยู่ในองค์ประกอบด้วย ในอัตราส่วนที่ไม่มากนัก

พีท (peat) ไม่ถูกจัดเป็นถ่านหิน แต่เป็นพัฒนาการขั้นต้นของถ่านหินเนื่องจากถ้ามีการทับถมกันของซากพืชภายใต้สภาวะทางธรณีวิทยาที่เหมาะสม ก็อาจจะกลายเป็นถ่านหินได้

ถ่านหินถูกจัดให้เป็นหิน โดยการที่นักธรณีวิทยากำหนดว่าหินต้องเป็นของแข็งตามธรรมชาติที่ประกอบด้วยเศษแข็งของเปลือกโลก ไม่ว่าจะเป็นสารอินทรีย์หรืออนินทรีย์ก็ตาม ในทางการค้า อุตสาหกรรมและทางกฎหมายจะรวมองค์ประกอบที่เป็นแร่ธาตุด้วย และบางครั้งอาจจะเรียกว่าเป็นแร่ถ่านหิน (mineral coal)

ในถ่านหินแต่ละก้อนจะไม่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ดังนั้นอัตราส่วนที่แน่นอนขององค์ประกอบถ่านหินอาจจะแสดงโดยสูตรทางเคมีซึ่งได้รวมความแตกต่างระหว่างจุดแต่ละจุดบนก้อนถ่านหินไว้แล้ว การจัดประเภทถ่านหินเป็นสิ่งที่ยากมากเนื่องจากถ่านหินมีองค์ประกอบทางเคมีและแร่ธาตุแตกต่างและไม่สม่ำเสมอทั้งในประเภทเดียวกันเองหรือแม้แต่ต่างประเภทกันก็ตาม<sup>(6)</sup>

### 1.1.1 การจัดประเภทถ่านหินตามองค์ประกอบ

การจัดประเภทของถ่านหินตามองค์ประกอบ (ASTM D 388)<sup>(3)</sup> แบ่งออกเป็น 4 ชั้น (Class) ดังนี้

#### 1.1.1.1 ชั้นแอนทราซิติก (Anthracitic) สามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มย่อย คือ

- เมตาแอนทราไซต์ (Meta-anthracite) เป็นถ่านหินที่มีสารระเหย น้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 2 หรือมีคาร์บอนคงตัวมากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 98 ที่ dry mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่ไม่จับตัวเป็นก้อน (nonagglomerating)

- แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินที่มีสารระเหย สูงกว่าร้อยละ 2 แต่ต่ำกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 8 หรือมีคาร์บอนคงตัวมากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 92 แต่น้อยกว่าร้อยละ 98 ที่ dry mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่ไม่จับตัวเป็นก้อน
- เซมิแอนทราไซต์ (Semianthracite) เป็นถ่านหินที่มีสารระเหย สูงกว่าร้อยละ 8 แต่ต่ำกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 14 หรือมีคาร์บอนคงตัวมากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 86 แต่น้อยกว่าร้อยละ 92 ที่ dry mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่ไม่จับตัวเป็นก้อน

#### 1.1.1.2 ชั้นบิทูมินัส (Bituminous) แบ่งออกเป็น 5 กลุ่มคือ

- ถ่านหินบิทูมินัสที่มีสารระเหยต่ำ (Low volatile bituminous coal) เป็นถ่านหินที่มีสารระเหย สูงกว่าร้อยละ 14 แต่ต่ำกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 22 หรือมีคาร์บอนคงตัวมากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 78 แต่น้อยกว่าร้อยละ 86 ที่ dry mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่จับตัวเป็นก้อน
- ถ่านหินบิทูมินัสที่มีสารระเหยปานกลาง (Medium volatile bituminous coal) เป็นถ่านหินที่มีสารระเหยสูงกว่าร้อยละ 22 แต่ต่ำกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 31 หรือมีคาร์บอนคงตัวมากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 69 แต่น้อยกว่าร้อยละ 78 ที่ dry mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่จับตัวเป็นก้อน
- ถ่านหินบิทูมินัสที่มีสารระเหยสูง เอ (High volatile A bituminous coal) เป็นถ่านหินที่มีสารระเหยสูงกว่าร้อยละ 31 หรือมีคาร์บอนคงตัว น้อยกว่าร้อยละ 69 ที่ dry mineral-matter-free basis และมีค่าความร้อนมากกว่าหรือเท่ากับ 14,000 Btu/lb (32.65 MJ/kg) ที่ moist, mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่จับตัวเป็นก้อน
- ถ่านหินบิทูมินัสที่มีสารระเหยสูง บี (High volatile B bituminous coal) เป็นถ่านหินที่มีค่าความร้อนมากกว่าหรือเท่ากับ 13,000 Btu/lb (30.24 MJ/kg) แต่ต่ำกว่า 14,000 Btu/lb (32.65 MJ/kg) ที่ moist, mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่จับตัวเป็นก้อน
- ถ่านหินบิทูมินัสที่มีสารระเหยสูง ซี (High volatile C bituminous coal) เป็นถ่านหินที่มีค่าความร้อนมากกว่าหรือเท่ากับ 11,500 Btu/lb (26.75 MJ/kg) แต่ต่ำกว่า 13,000 Btu/lb (30.24 MJ/kg) หรือมีค่าความร้อนมากกว่าหรือเท่ากับ 10,500 Btu/lb (24.42 MJ/kg) แต่ต่ำกว่า 11,500 Btu/lb (26.75 MJ/kg) ที่ moist, mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่จับตัวเป็นก้อน

#### 1.1.1.3 ชั้นซับบิทูมินัส (Subbituminous) แบ่งออกเป็น 3 กลุ่มดังนี้

- ถ่านหินซับบิทูมินัส เอ (Subbituminous A coal) เป็นถ่านหินที่มีค่าความร้อนมากกว่าหรือเท่ากับ 10,500 Btu/lb (24.42 MJ/kg) แต่ต่ำกว่า 11,500 Btu/lb (26.75 MJ/kg) ที่ moist, mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่ไม่จับตัวเป็นก้อน



- ถ่านหินซับบิทูมินัส บี (Subbituminous B coal) เป็นถ่านหินที่มีค่าความร้อนมากกว่าหรือเท่ากับ 9,500 Btu/lb (22.10 Mj/kg) แต่ต่ำกว่า 10,500 Btu/lb (24.42 Mj/kg) ที่ moist, mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่ไม่จับตัวเป็นก้อน
- ถ่านหินซับบิทูมินัส ซี (Subbituminous C coal) เป็นถ่านหินที่มีค่าความร้อนมากกว่าหรือเท่ากับ 8,300 Btu/lb (19.31 Mj/kg) แต่ต่ำกว่า 9,500 Btu/lb (22.10 Mj/kg) ที่ moist, mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่ไม่จับตัวเป็นก้อน

#### 1.1.1.4 ชั้นลิกไนติก (Lignitic) แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มดังนี้

- ลิกไนต์ เอ (Lignite A) เป็นถ่านหินที่มีค่าความร้อนมากกว่าหรือเท่ากับ 6,300 Btu/lb (14.65 Mj/kg) แต่ต่ำกว่า 8,300 Btu/lb (19.31 Mj/kg) ที่ moist, mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่ไม่จับตัวเป็นก้อน
- ลิกไนต์ บี (Lignite B) เป็นถ่านหินที่มีค่าความร้อนต่ำกว่า 6,300 Btu/lb (14.65 Mj/kg) ที่ moist, mineral-matter-free basis และเป็นถ่านหินที่ไม่จับตัวเป็นก้อน

#### 1.1.2 ค่าความร้อน (Calorific Value)

ค่าความร้อนของถ่านหินเป็นความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้ของสารหนึ่งหน่วยน้ำหนัก โดยทั่วไปจะแสดงในหน่วย แคลอรี (calorie) หรือ British thermal unit (Btu) แคลอรีเป็นหน่วยในระบบเมตริก ค่าแคลอรีมาตรฐานคือความร้อนที่ทำให้ น้ำ 1 กรัมมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศาเซลเซียสที่จุดที่มีความหนาแน่นสูงสุด (4 องศาเซลเซียส) อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปเพื่อความสะดวกจะกำหนดให้เป็นความร้อนที่ทำให้ น้ำ 1 กรัมมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 15 ถึง 16 องศาเซลเซียส

หน่วยมาตรฐาน British thermal unit (Btu) เป็นความร้อนที่ทำให้ น้ำ 1 ปอนด์มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 39.1 ถึง 40.1 องศาฟาเรนไฮต์ ซึ่งในระบบอังกฤษเป็นจุดที่น้ำมีความหนาแน่นสูงสุด ในปัจจุบันเพื่อความสะดวกจะกำหนดให้เป็นความร้อนที่ทำให้ น้ำ 1 ปอนด์มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 60 ถึง 61 องศาฟาเรนไฮต์ หรือจาก 62 ถึง 63 องศาฟาเรนไฮต์ ซึ่งให้ผลที่แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย

ในบางครั้งอาจมีการกำหนดเป็นค่าความร้อนจริง (real calorific value) หรือค่าความร้อนเชิงอุตสาหกรรม (industrial calorific value) ค่าความร้อนจริงเป็นค่าความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ในห้องปฏิบัติการ โดยใช้เครื่องมือ เช่นแคลอรีมิเตอร์ ส่วนค่าความร้อนเชิงอุตสาหกรรมเป็นค่าที่ได้จากถ่านหินที่เผาในบอยเลอร์ (boiler) ซึ่งให้ค่าที่ใกล้เคียงกับค่าจริงในการใช้งานในอุตสาหกรรมและมักจะต่ำกว่าค่าที่ได้จากห้องปฏิบัติการ เนื่องจากมีการสูญเสียความร้อนเกิดขึ้น โดยอาจเป็นความร้อนที่ใช้ในการระเหยน้ำปริมาณมาก ๆ เพราะในบางครั้งอาจต้องเผาถ่านหิน 1,500 ถึง 2,000 กิโลกรัม

ค่าความร้อนของถ่านหินอาจจะได้จากการทดลองหรือจากการคำนวณโดยใช้ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์สมบัติอื่น หลาย ๆ สูตรที่ได้มีการพัฒนามักจะใช้ข้อมูลจากการวิเคราะห์แบบอัลทิมัต (ultimate)<sup>1</sup> หรือ พรอกซิเมต (proximate)<sup>2</sup> การหาค่าความร้อนจากการทดลองโดยตรงหรือจากการวิเคราะห์แบบอัลทิมัต มักจะต้องใช้เครื่องมือที่เฉพาะเจาะจง ในขณะที่ข้อมูลจากการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต จะได้จากการใช้เครื่องมือที่สามารถหาได้จากห้องปฏิบัติการทั่วไป ผลจากการคำนวณยังอาจใช้เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของผลที่ได้จากการทดลองอีกด้วย

สูตรของ Dulong ได้รับการยอมรับว่าเป็นสูตรที่ช่วยในการคำนวณค่าความร้อนจากผลการวิเคราะห์ โดยให้ผลเป็นที่น่าพอใจ สูตรนี้ได้รับการปรับปรุงหลายครั้ง แต่อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปแสดงในรูปของสมการ ดังต่อไปนี้

$$\text{ค่าความร้อน(แคลอรี/กรัม)} = 8,080C + 34,460 \left( H - \frac{O}{8} \right) + S2,250 \quad (1)$$

เมื่อ C, H, O และ S คือน้ำหนักของ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และ กำมะถัน อันที่จริงสูตรนี้ไม่ค่อยจะถูกต้องนักถ้าเทียบกับค่าความร้อนที่คำนวณโดยใช้ค่า คาร์บอน 8,100 C แทน 8,080 C และ 34,500 แทน 34,460

เพื่อหลีกเลี่ยงการต้องวิเคราะห์ปริมาณ ไฮโดรเจนในตัวอย่างถ่านหิน โดยใช้เครื่องมือในห้องปฏิบัติการ Parr (1907)<sup>(6)</sup> จึงใช้ค่า ไฮโดรเจน ("H") ที่ไม่ได้รวมกับออกซิเจนในรูปของน้ำ แต่ได้จากการประมาณจากกราฟ ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ของไฮโดรเจนที่รวมตัวอยู่กับคาร์บอนระเหย (volatile carbon) และเขายังแสดงให้เห็นว่าค่าไฮโดรเจนที่เขาใช้แทนค่าในสูตรของ Dulong (สมการที่ 1) ให้ผลในทางปฏิบัติที่น่าพอใจเทียบเท่ากับผลจากสูตรดั้งเดิมและยังสามารถใช้ได้ง่ายกว่า ดังแสดงในสูตรใหม่

$$\text{ค่าความร้อน (แคลอรี/กรัม)} = 8,080 C + 34,500 "H" + 2,250 S \quad (2)$$

การคำนวณค่าความร้อนจากการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต จะเป็นประโยชน์อย่างมากถ้าค่าความร้อนสามารถคำนวณได้จากผลการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต โดยปรับปรุงจากสูตรของ Dulong

Goutal ทดลองคำนวณค่าความร้อนจากผลการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต โดยทำการทดลองกับถ่านหินชนิดต่าง ๆ มากกว่า 600 ตัวอย่างพบว่าให้ผลเป็นที่น่าพอใจ เมื่อใช้สูตรดังต่อไปนี้

$$P = 82 C + aV \quad (3)$$

เมื่อ P = ค่าความร้อนเป็นแคลอรีใน 1 กรัมของเชื้อเพลิง

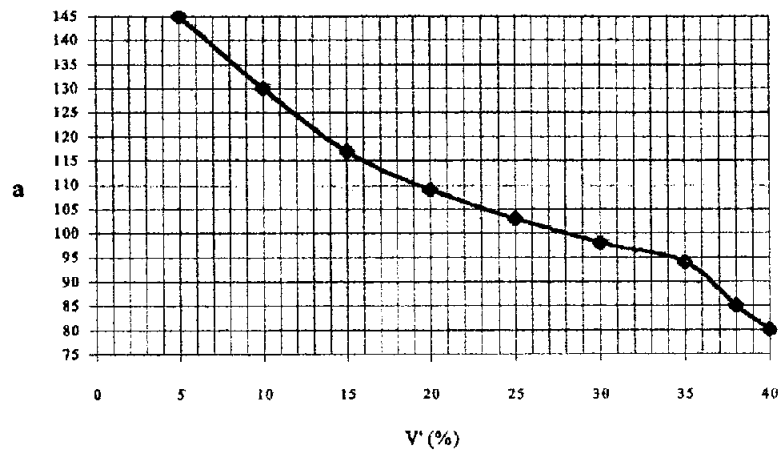
C = เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของคาร์บอนคงตัว (fixed carbon)

<sup>1</sup> Ultimate analysis เป็นการวิเคราะห์ปริมาณของ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน กำมะถัน ออกซิเจนและแอส

<sup>2</sup> Proximate analysis เป็นการวิเคราะห์หา ปริมาณความชื้น สารระเหย (volatile matter) ค่าคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) และแอส ซึ่งในทางปฏิบัติสามารถทำได้ง่ายกว่าการวิเคราะห์แบบ ultimate และข้อมูลที่ได้รับยังใช้เป็นเกณฑ์ในการพิจารณาคุณภาพของถ่านหิน

$V$  = เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของสารระเหย

$a$  = ค่าสัมประสิทธิ์ที่แปรตามเปอร์เซ็นต์ของสารระเหย,  $V$ , ในถ่านหินบริสุทธิ<sup>(6)</sup>



รูปที่ 1 กราฟของ Goutal ใช้เพื่อการวิเคราะห์ค่าความร้อนของถ่านหินจากการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต<sup>(6)</sup>

ค่า  $a$  จะได้จากกราฟ (รูปที่ 1) กราฟนี้จะได้จากการพลอตค่า  $V'$  ในแกนนอน และค่า  $a$  ในแนวแกนตั้ง โดยค่า  $V'$  จะได้จากสูตร

$$V' = \left( 100 \frac{V}{C + V} \right) \quad (4)$$

และค่า  $a$  ได้จากการทดลองตัวอย่างเป็นจำนวนมาก ในตัวอย่างแอนทราไซต์พบว่าค่า  $a = 100$  ซึ่งเป็นค่าคงที่

สำหรับถ่านหินที่ให้ค่า  $V$  ระหว่างร้อยละ 5 และ 35 จะให้ผลจากการคำนวณโดยสูตรนี้เปรียบเทียบกับ การวิเคราะห์ โดยแคลอรีมิเตอร์ (calorimeter) พบว่ามีความแตกต่างไม่เกินร้อยละ 1 แต่ในตัวอย่างแอนทราไซต์ ถ่านหินลิกไนต์ อาจจะต่างกันถึงร้อยละ 2 และผลจากการวิเคราะห์โดยแคลอรีมิเตอร์ ให้ผลที่ แม่นยำกว่าในตัวอย่างประเภทนี้

Carrot ได้เปรียบเทียบให้เห็นถึงผลที่ได้จากการคำนวณโดยสูตรของ Goutal กับสูตรของ Dulong และจากแคลอรีมิเตอร์ พบว่าผลที่ได้จากการคำนวณโดยสูตรของ Goutal ให้ผลที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการวิเคราะห์โดยแคลอรีมิเตอร์มากกว่าผลที่ได้จากการคำนวณโดยสูตรของ Dulong ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 การเปรียบเทียบค่าความร้อนโดยการคำนวณจากสูตรและจาก แคลอรีมิเตอร์ของถ่านหินชนิดต่าง ๆ <sup>(6)</sup>

	Fixed Carbon	Volatile Matter	Calorific Value by Various Means		
			Calorimeter	From Dulong's Formula	From Goutal's Formula
Anthracite of Pennsylvania	97.0	3.0	8256	8462	8380
Anthracite coal of Kéboa	94.8	5.2	8532	8528	8529
Anthracite coal of Creusot	89.6	10.4	8687	8704	8680
Semi-fat coal of Angers	85.9	14.1	8656	8750	8722
Fat coal <sup>III</sup> of Porter	80.7	19.3	8667	8382	8740
Fat coal of Ronchamp	76.8	23.2	8797	8678	8702
Gas coal <sup>IV</sup> of Bethune	69.6	30.4	8668	8654	8671
Gas coal of Montrambert	65.7	34.3	8598	8407	8612

สิ่งที่ควรคำนึงถึงคือค่าความร้อนของถ่านหินที่ได้จากการวิเคราะห์โดยบอมม์แคลอรีมิเตอร์ (bomb calorimeter) จะให้ค่าที่มากกว่าการเผาในเตาเผาเพราะในทางปฏิบัติการเผาไหม้โดยแคลอรีมิเตอร์จะสมบูรณ์กว่าการเผาในเตาเผา นอกจากนั้นในถ่านหินเกรดที่ต่ำกว่าจะให้ผลแตกต่างจากถ่านหินเกรดสูงกว่าเพราะถ่านหินเกรดต่ำจะมีค่าความชื้นและสารระเหยที่สูงกว่า และเกิดการสูญเสียความร้อนในการระเหยน้ำและการเผาไหม้แก๊สไม่สมบูรณ์มากกว่า <sup>(6)</sup>

Kucukbayrak และคณะ ได้ศึกษาการคำนวณค่าความร้อน โดยการใช้สูตรเพื่อใช้กับถ่านหินลิกไนต์ของตุรกี สูตรที่พัฒนานี้จะคำนวณ โดยใช้ข้อมูลจากการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต ข้อมูลของค่าความร้อนและผลการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างถ่านหินลิกไนต์ของตุรกี 24 ตัวอย่างซึ่งได้จากพื้นที่ต่าง ๆ กัน นอกจากนั้นข้อมูลของถ่านหินลิกไนต์ของตุรกีอื่นอีก 26 ตัวอย่างซึ่งได้จากเอกสารประกอบนำมาใช้เพื่อทำการเปรียบเทียบผลของความสัมพันธ์ที่ได้จากสูตรว่ามีความแม่นยำเพียงใด ความสัมพันธ์ของข้อมูลทั้งหมดได้จากการวิเคราะห์โดยใช้ least squares regression ความแตกต่างระหว่างค่าความร้อนที่ได้จากการวิเคราะห์และจากการคำนวณ โดยใช้สูตรพบว่าอยู่ระหว่างร้อยละ 3.78 ถึง 7.56

จากผลการทดลองของ Kucukbayrak และคณะพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนกับถ่านของถ่านหินเป็นคังสมการด้านล่าง โดยที่มีค่าสัมประสิทธิ์ regression เป็น 0.85

<sup>III</sup> fat coal เป็นถ่านหินที่มีลักษณะนุ่ม เมื่อเริ่มสลายตัวจะกลายเป็นผงคล้ายแป้ง

<sup>IV</sup> gas coal คือถ่านหินที่มีปริมาณน้ำมันระเหย (volatile oil) และแก๊ส สูงกว่าถ่านหินปิโตรมิษฐ์ธรรมดา (เป็นการตั้งชื่อตามลักษณะของถ่านหิน)

$$\text{ค่าความร้อน} = 32.62 - 0.71(\text{ash}) + 0.008A(\text{ash})^2 \quad (5)$$

นอกจากนี้จากการศึกษาถึงความสัมพันธ์ที่ใช้เถ้าและสารระเหย เป็นตัวแปรจะให้ค่าสัมประสิทธิ์ regression เท่ากับ 0.91 ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{ค่าความร้อน} = 76.56 - 1.30(\text{VM} + \text{ash}) + 7.03 \times 10^{-3} (\text{VM} + \text{ash})^2 \quad (6)$$

สำหรับสูตรของความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนและสารระเหยที่คำนวณ โดยไม่รวมความชื้น (dry basis) พบว่าค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณได้ไม่แม่นยำ แต่พบว่าถ้าใช้ค่าสารระเหยที่ไม่รวมความชื้นและเถ้า (dry ash free basis) ในการคำนวณจะให้ผลที่ดีกว่าโดยมีความสัมพันธ์ดังสมการที่ (7)

$$\text{ค่าความร้อน} = 69.68 - 1.23(\text{VM}) + 0.0084(\text{VM})^2 \quad (7)$$

และให้ค่าสัมประสิทธิ์ regression เท่ากับ 0.87

นอกจากนั้นความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนและเถ้ารวมกับปริมาณความชื้นของตัวอย่างถิกไนต์ สามารถแสดงได้โดยสมการที่ (8)

$$\text{ค่าความร้อน} = 32.87 - 0.3075(\text{ash} + \text{moisture}) \quad (8)$$

ซึ่งให้ค่าสัมประสิทธิ์ถดถอย (regression coefficient) เท่ากับ 0.92

ในการศึกษาของ Kucukbayrak และคณะ ได้ทดลองใช้สูตรของ Goutal ในการคำนวณหาค่าความร้อนพบว่าไม่เหมาะสมกับตัวอย่างถ่านหินถิกไนต์ของตุรกี โดยให้ค่าความแตกต่างเฉลี่ย (mean difference) และค่าความแตกต่างสูงสุด (maximum difference) เท่ากับ 13.95 % และ 31.02 % ตามลำดับ นอกจากนี้พวกเขายังได้ทดลองใช้สูตรของ Nakamura รวมทั้งสูตรของ Schmit และ Gumz กับตัวอย่างของถ่านหินถิกไนต์ของตุรกี 50 ตัวอย่าง พบว่าสูตรดังกล่าวไม่เหมาะสมกับตัวอย่างที่ใช้<sup>(4)</sup>

จากการศึกษาดังกล่าวอาจสรุปได้ว่าสูตรที่ได้มีการพัฒนามากับตัวอย่างถ่านหินประเภทหนึ่งอาจจะไม่เหมาะสมกับตัวอย่างถ่านหินประเภทอื่น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงสูตรที่จะใช้กับตัวอย่างแต่ละประเภทโดยอาศัยข้อมูลที่รวบรวมไว้ในปริมาณที่มากพอสมควร

### 1.1.3 การวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต (Proximate Analysis)

การวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต เป็นพื้นฐานในการประเมินคุณภาพของถ่านหินทุกประเภท ค่าความชื้น เถ้า และสารระเหย สามารถวิเคราะห์ได้โดยตรง ส่วนค่าคาร์บอนคงตัวคำนวณได้จากผลต่างจาก 100%

ความชื้น (moisture) ในถ่านหินแบ่งเป็น free moisture และ inherent moisture

Free moisture<sup>v</sup> เป็นความชื้นส่วนที่ทำให้เราเห็นว่าถ่านหินนั้นชื้น ถ่านหินที่ชื้นมักเกาะติดภาชนะหรือเครื่องมือทำให้การไหลโดยน้ำหนักของมันเองไม่ดี ส่วน inherent moisture<sup>vi</sup> คือความชื้นที่ยังเหลืออยู่ในถ่านหินหลังจากไล่ free moisture ออกจากถ่านหินแล้ว อาจใช้ inherent moisture เป็นแนวทางบอกชั้น (rank) ของถ่านหินได้ ถ่านหินในชั้นสูง ๆ (high rank) มี inherent moisture น้อย ดิกไนต์อาจมี inherent moisture มากกว่าร้อยละ 50 ความชื้นนั้นไม่มีคุณค่าทางด้านความร้อนในการเผาไหม้ ถ่านหินจะต้องสูญเสียค่าความร้อนเกือบร้อยละ 0.1 ต่อทุก ๆ ร้อยละ 1 ของความชื้นในถ่านหิน

ค่าความชื้นวิเคราะห์โดยการให้ความร้อนกับตัวอย่าง 1 กรัมที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส คำนวณค่าความชื้น โดยคิดเป็นร้อยละของน้ำหนักที่หายไป

ปริมาณเถ้าเป็นส่วนที่เหลือจากการเผาที่ 750-815 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ โดยแสดงในรูปของร้อยละ โดยน้ำหนัก เป็นที่น่าสังเกตว่าวิธีการทดสอบตามมาตรฐาน BS/ISO และ ASTM ใช้อุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน (815 และ 750 องศาเซลเซียสตามลำดับ) ตัวอย่างที่มีกำมะถันสูงจะเผาโดยเพิ่มความร้อนอย่างช้า ๆ เพื่อลดการจับตัวของกำมะถันกับเถ้า<sup>(6)</sup>

เถ้าเกิดจากแร่ธาตุที่อยู่ในตัวของถ่านหินเองแต่แตกต่างจากแร่ธาตุตามธรรมชาติทั้งมวลและองค์ประกอบ ในธรรมชาติแร่ประเภทต่าง ๆ ที่สามารถปรากฏอยู่ใกล้เคียงกับถ่านหิน ได้แก่ ดิน คิวทซ์ และคาร์บอนเนต การลดลงของการระเหยในเถ้ามีสาเหตุจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นภายในตัวแร่ธาตุเอง ได้แก่

1. การสูญเสียน้ำเนื่องจากการเกิดผลึก ของดินและแร่ธาตุที่มีน้ำอยู่ในองค์ประกอบ
2. การสูญเสียคาร์บอน ไดออกไซด์จากคาร์บอนเนต
3. การเกิดออกซิเดชันของ ไพไรท์ (FeS<sub>2</sub>) เป็นเหล็กซัลไฟด์ และเหล็กออกไซด์
4. การเกิดการจับตัวของกำมะถันออกไซด์ที่ถูกปล่อยออกมาจากองค์ประกอบหลักของเถ้าเช่น แคลเซียมและแมกเนเซียมออกไซด์
5. การระเหยและสลายตัวของคลอไรด์

ปริมาณของเถ้ามีความสำคัญเนื่องจากมีผลในการลดค่าความร้อนของถ่านหิน ปริมาณเถ้าของถ่านหินที่ใช้กำหนดในการซื้อขายระหว่างประเทศจะอยู่ระหว่างร้อยละ 12-20 อย่างไรก็ตามแร่ธาตุ และ/หรือเถ้าของถ่านหินไม่เพียงแต่มีผลต่อค่าความร้อนยังเกี่ยวข้องกับสมบัติการเผาไหม้ของถ่านหินอีกด้วย

ปริมาณสารระเหย ในถ่านหิน วิเคราะห์จากการเผาตัวอย่าง 1 กรัม ที่ 950 องศาเซลเซียส (ASTM D-3175) หรือ 900 องศาเซลเซียส (BS 1016) เป็นเวลา 7 นาที คำนวณปริมาณสารระเหยจากร้อยละของน้ำหนักที่หายไป ลบด้วยความชื้น สารระเหยที่ถูกปลดปล่อยออกมาโดยมากจะเป็น คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอน ไดออกไซด์ มีเทน ไฮโดรเจน น้ำ และ ไอไดนน้ำมัน (tar) ซึ่งเป็นไปตามโครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหิน<sup>(6)</sup> นอกจากนี้ยังมี

<sup>v</sup> Free moisture เป็นความชื้นส่วนหนึ่งของถ่านหิน หรือบางครั้งอาจหมายถึงความชื้นที่บริเวณผิวหน้าของถ่านหิน

<sup>vi</sup> Inherent moisture เป็นความชื้นที่มีอยู่ในแนวถ่านหินตามธรรมชาติ ซึ่งรวมถึงน้ำในรูปพรม แต่ไม่รวมถึงน้ำในรอยแตกของถ่านหินที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า

ระเหยที่เกิดจากแร่ธาตุที่มีอยู่ในองค์ประกอบของถ่านหินซึ่งมีปริมาณน้อยแต่มีความสำคัญ ได้แก่ คาร์บอน ไดออกไซด์ น้ำ ไอกำมะถันที่เกิดจากการรีบอนด์ คิน และเหล็ก ไพไรต์ตามลำดับ บางครั้งค่าสารระเหยนี้ อาจจะแสดงในรูป mineral-matter-free basis โดยการคำนวณด้วยสูตรที่เหมาะสม การเลือกใช้ในรูปแบบใดขึ้นอยู่กับข้อมูลที่มีอยู่

คาร์บอนคงตัวเป็นค่าที่แสดงถึงส่วนที่เผาไหม้ได้ของส่วนที่เหลือหลังจากกำจัดความชื้น สารระเหย และ ได้ออกแล้ว ค่าคาร์บอนคงตัวหาได้จากการคำนวณ อัตราส่วนของคาร์บอนคงตัวต่อสารระเหยแสดงถึงอัตราส่วน เชื้อเพลิง (fuel ratio) ซึ่งค่าดังกล่าวบางครั้งกำหนดเป็นสมบัติในสัญญาซื้อขาย ค่าสารระเหยของถ่านหินลดลง (และค่าคาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้น) ความเป็นถ่านหิน (coalification) จะเพิ่มขึ้นเป็นลำดับ <sup>(7)</sup>

การวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต เป็นการวิเคราะห์ตัวแทนของถ่านหินตัวอย่างที่ฝังภายใต้ความชื้น อุณหภูมิ ของห้องปฏิบัติการ เป็นค่าที่สามารถใช้ในการพิจารณาคุณภาพของถ่านหินประกอบกับสมบัติอื่น ๆ

สมบัติต่าง ๆ ของถ่านหินที่กล่าวมาข้างต้นสามารถใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อการซื้อขาย โดยเป็นการตกลงกันระหว่างผู้ซื้อและผู้ขาย ตารางต่อไปนี้เป็นตัวอย่างข้อกำหนดคุณลักษณะของถ่านหินลิกไนต์ที่ซื้อขายในประเทศไทย <sup>(2)</sup>

1. บริษัทปูนซิเมนต์ (รับซื้อ)	
ค่าความร้อนตามตัวอย่างที่ได้รับ	4,800-5,500 กิโลแคลอรี/กิโลกรัม
กำมะถัน	1.5 เปอร์เซ็นต์
ความชื้นทั้งหมดสูงสุด	15 เปอร์เซ็นต์
ขนาดของก้อน	100 มิลลิเมตร
2. สำนักงานพลังงานแห่งชาติ	
ประเภทที่ 1 ขนาด 1-6 นิ้ว	(ราคาสูงสุด)
ประเภทที่ 2 ขนาด 1/2-1 นิ้ว	
ประเภทที่ 3 ขนาด เล็กกว่า 1/2 นิ้ว	(ราคาต่ำสุด)
ค่าความร้อนเฉลี่ย	4,500 กิโลแคลอรี/กิโลกรัม
3. บริษัทแพร์ลิกไนต์ (ส่งขาย)	
ค่าความชื้นตามตัวอย่างที่ได้รับ	20 ± 5 เปอร์เซ็นต์
ชื้นถ้า	20 ± 5 เปอร์เซ็นต์
สารระเหย	42 ± 5 เปอร์เซ็นต์
คาร์บอนคงตัว	38 ± 5 เปอร์เซ็นต์
กำมะถัน	1 ± 5 เปอร์เซ็นต์
ค่าความร้อน	5,000 ± 500 กิโลแคลอรี/กิโลกรัม

## 1.2 ปัญหาและที่มาของการวิเคราะห์

เนื่องจากค่าความร้อนเป็นสมบัติหนึ่งที่ใช้กำหนดคุณภาพของถ่านหิน จากการศึกษาพบว่าค่าความร้อนมีความสัมพันธ์โดยตรงกับข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์แบบพรอกซิมิต ซึ่งประกอบด้วย ปริมาณความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว โดยทั่วไปการวิเคราะห์แบบพรอกซิมิตจะเป็นการวิเคราะห์พื้นฐานที่สามารถกระทำได้โดยง่ายใช้เครื่องมือที่ไม่สลับซับซ้อน แต่การวิเคราะห์ค่าความร้อนต้องใช้เครื่องมือที่เฉพาะเจาะจงกว่า ดังนั้นถ้าหากสามารถคำนวณหรือประมาณค่าความร้อนได้จากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์แบบพรอกซิมิตจะเป็นการประหยัดเวลาและเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่มีข้อมูลการวิเคราะห์แบบพรอกซิมิต อยู่แล้วและต้องการทราบค่าความร้อน โดยประมาณในเวลาอันสั้นแต่ไม่มีเครื่องมือวิเคราะห์

และเนื่องจากกลุ่มงานเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์ กองเคมี มีตัวอย่างถ่านหินที่มีรายการวิเคราะห์ค่าความร้อนและวิเคราะห์แบบพรอกซิมิตเป็นจำนวนมาก ผู้วิจัยจึงต้องการที่จะนำข้อมูลเหล่านี้มาศึกษาความสัมพันธ์เพื่อที่จะพัฒนาเป็นสมการหรือสูตรที่จะใช้สำหรับคำนวณค่าความร้อนของถ่านหินซึ่งอาจจะเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่สนใจและศึกษาความสัมพันธ์ดังกล่าว

## 1.3 วัตถุประสงค์

- 1.3.1 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างข้อมูลจากการวิเคราะห์แบบพรอกซิมิตกับค่าความร้อนซึ่งรวบรวมได้จาก ตัวอย่างถ่านหินชนิดต่าง ๆ ซึ่งส่งมาวิเคราะห์ ที่กรมวิทยาศาสตร์บริการ และหาสูตรซึ่งจะใช้ในการคำนวณค่าความร้อนในถ่านหินชนิดต่าง ๆ
- 1.3.2 เพื่อเปรียบเทียบให้เห็นความแตกต่างของค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณ โดยสูตรต่าง ๆ กับค่าที่ได้จากการทดลอง และเลือกสูตรที่ให้ค่าใกล้เคียงเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ที่เหมาะสม

## 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

- 1.4.1 ให้เป็นแนวทางในการศึกษาการประมาณค่าความร้อนของถ่านหินจากข้อมูลการวิเคราะห์แบบต่าง ๆ
- 1.4.2 สามารถทราบค่าความร้อนโดยประมาณจากการคำนวณโดยสูตรที่พัฒนานี้ ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายและเวลาในการทดสอบ ในกรณีที่ต้องการทราบค่าความร้อนโดยประมาณในระยะเวลาอันสั้น
- 1.4.3 สามารถให้คำแนะนำและเผยแพร่แก่ผู้ที่ศึกษาและวิจัยทางด้านถ่านหิน

## 1.5 ระยะเวลาดำเนินการ

มีนาคม 2543 ถึง ตุลาคม 2543 รวม 7 เดือน



## บทที่ 2 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

### 2.1 รายละเอียดตัวอย่าง

เป็นตัวอย่างที่ส่งมาวิเคราะห์รายการค่าความร้อนและการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต ในกลุ่มงานเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์ซึ่งเป็นตัวอย่างที่ผู้ศึกษาได้รับมอบหมายให้ทำการวิเคราะห์และรวบรวมได้ระหว่าง มีนาคม 2533 ถึง ตุลาคม 2539

### 2.2 วัสดุ อุปกรณ์

2.2.1 เตาอบ (Oven)

2.2.2 เตาเผา (Furnace)

2.2.3 เตาเผา (Vertical Electric Tube Furnace)

2.2.4 บอมบ์แคลอริมิเตอร์ (Bomb Calorimeter) พร้อมอุปกรณ์ประกอบ

2.2.5 เครื่องชั่ง (Analytical Balance)

2.2.6 ถ้วยกระเบื้อง (Porcelain Crucible)

2.2.7 ขวดชั่ง (Weighing Bottle)

2.2.8 นิเกิลครุซิบิล (Ni-crucible)

2.2.9 เดสิเคเตอร์ (Desiccator)

2.2.10 แร่ (Sieve) หมายเลข 60

2.2.11 เครื่องประมวลผล (Computer)

2.2.12 ถวคนิกิล

### 2.3 สารเคมี

2.3.1 แก๊สออกซิเจน

2.3.2 สารละลายมาตรฐาน โซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.0710 นอร์มัล (1 มิลลิลิตร = 1 แคลอรี)

### 2.4 วิธีการ

2.4.1 ขั้นตอนการวิจัย

2.4.1.1 ศึกษาวิธีการคำนวณการประมาณค่าความร้อนของถ่านหินและเชื้อเพลิงแข็งชนิดต่าง ๆ จากเอกสารอ้างอิง

2.4.1.2 กำหนดขั้นตอนการวิจัย

2.4.1.3 รวบรวมข้อมูลจากตัวอย่างถ่านหินที่ได้ทำการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมตและค่าความร้อน

2.4.1.4 หาความสัมพันธ์เชิงสถิติระหว่างตัวแปรแต่ละตัว

2.4.1.5 ทดลองใช้การวิเคราะห์แบบถดถอย (Regression Analysis) เพื่อหาสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรจากข้อมูลการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมตกับค่าความร้อน ที่เหมาะสมโดยพิจารณาจากค่า R square ของแต่ละสมการ

2.4.1.6 คัดเลือกสมการที่ให้ค่า R square มากกว่าร้อยละ 80 มาดำเนินการในขั้นตอนต่อไป

2.4.1.7 แทนค่าตัวแปรแต่ละตัวที่เกี่ยวข้องในสมการและคำนวณค่าความร้อนโดยใช้สมการ

2.4.1.8 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่คำนวณได้จากสมการต่าง ๆ กับค่าที่ได้จากการทดลอง

## 2.4.2 วิธีการวิจัย

### 2.4.2.1 การเลือกและเตรียมตัวอย่างถ่านหิน

รวบรวมข้อมูลจากตัวอย่างถ่านหินที่ผู้วิจัยได้รับระหว่าง มีนาคม 2533 ถึง ตุลาคม 2539 จำนวน 27 ตัวอย่างซึ่งมีรายการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต และค่าความร้อนในตัวอย่างเดียวกัน โดยสุ่มตัวอย่างตามวิธี ASTM<sup>(3)</sup> แล้วบดตัวอย่างให้ละเอียดจนสามารถผ่านร่อนหมายเลข 60 (ขนาด 60 mesh) ได้

### 2.4.2.2 วิเคราะห์รายการค่าความร้อนและการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต ตามมาตรฐาน ASTM<sup>(3)</sup>

- การวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต (ASTM D 3172)<sup>(3)</sup>

เป็นการวิเคราะห์ ความชื้น สารระเหย และเถ้าแล้วคำนวณค่าคาร์บอนคงตัวตามสูตร

$$\text{คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon), \%} = 100 - (\text{moisture, \%} + \text{ash, \%} + \text{volatile matter, \%})$$

- ความชื้น (ASTM D 3173)<sup>(3)</sup>

ความชื้นเป็นการวิเคราะห์น้ำหนักของตัวอย่างส่วนที่หายไปหลังจากอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

### วิธีทดลอง

1. อบขวดชั่ง ที่อุณหภูมิ 105 ± 1 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นใน เดสิเคเตอร์ จดน้ำหนัก
2. ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม (ชั่งละเอียด ± 0.1 มิลลิกรัม) ใส่ในขวดชั่ง ที่ทราบน้ำหนัก
3. อบตัวอย่างโดยเปิดฝาขวดชั่ง ในเตาอบที่ตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากครบกำหนดเวลาเปิดคู้อบ ปิดฝาขวดชั่ง แล้วนำไปไว้ในเดสิเคเตอร์จนตัวอย่างเย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนัก และคำนวณค่าความชื้นตามสูตรดังต่อไปนี้

$$\text{ความชื้น, \%} = [(A - B)/A] \times 100$$

เมื่อ A = น้ำหนักตัวอย่างตั้งต้น

B = น้ำหนักตัวอย่างหลังอบ

- **เถ้า (ASTM D 3174) <sup>(3)</sup>**

เถ้าเป็นการวิเคราะห์ส่วนที่เหลือหลังจากเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 700-750 องศาเซลเซียสจนตัวอย่างถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์

**วิธีทดลอง**

1. ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม (ชั่งละเอียด 0.1 มิลลิกรัม) ลงในถ้วยกระเบื้อง ที่อบแห้งและทราบน้ำหนัก
2. นำตัวอย่างใส่ในเตาเผาที่เย็นแล้วค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิโดยให้อุณหภูมิถึง 450 - 500 องศาเซลเซียส ภายใน 1 ชั่วโมง
3. เพิ่มอุณหภูมิต่อไปจนกระทั่งถึง 700 - 750 องศาเซลเซียส ภายในชั่วโมงที่สอง เเผาคือที่อุณหภูมิ 700-750 องศาเซลเซียสอีก 2 ชั่วโมง (หรือจนตัวอย่างถูกเผาเป็นเถ้าอย่างสมบูรณ์)
4. นำถ้วยกระเบื้องออกจากเตาทิ้งให้เย็นในแคลิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก คำนวณปริมาณเถ้าตามสูตรด้านล่าง

$$\text{เถ้า, \%} = [(A - B)/C] \times 100$$

เมื่อ A = น้ำหนักถ้วยกระเบื้อง และเถ้า

B = น้ำหนักถ้วยกระเบื้องเปล่า

C = น้ำหนักตัวอย่างตั้งต้น

- **ถาวรระเหย (ASTM D 3175) <sup>(3)</sup>**

การวิเคราะห์ถาวรระเหยเป็นการวิเคราะห์น้ำหนักตัวอย่างที่หายไปหลังจากเผาที่ 950 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 นาที โดยหักค่าความชื้นออก

**วิธีทดลอง**

- ก. ตัวอย่างถ่านหินที่ไม่มีสะเก็ดไฟ (Nonsparking coals)
  1. ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัมลงในถ้วยนิเกิลที่เผาและทราบน้ำหนัก ปิดฝาให้สนิท
  2. วางถ้วยนิเกิลลงบนสวดที่ใช้พียง จากนั้นห้อนลงในเบ้าเผา ที่มีอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียสอย่างรวดเร็ว โดยแน่ใจว่าฝาของถ้วยนิเกิลยังปิดสนิท
  3. จับเวลาให้ตัวอย่างอยู่ในเบ้าเผาเป็นเวลา 7 นาที เมื่อครบเวลานำขึ้นจากเบ้าเผา ทิ้งให้เย็นในแคลิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักทันทีที่เย็น
- ข. ตัวอย่างถ่านหินที่มีสะเก็ดไฟ (Sparking coals)
  1. ชั่งตัวอย่างเช่นเดียวกับตัวอย่างประเภท ก.

2. ค่อย ๆ ให้ความร้อนกับตัวอย่าง โดยให้อุณหภูมิเพิ่มถึงประมาณ  $600 \pm 50$  องศาเซลเซียสภายใน 6 นาที จากนั้นเผาตัวอย่างต่อที่อุณหภูมิ  $950 \pm 20$  องศาเซลเซียสเป็นเวลาที่เหมาะสมอีก 6 นาที ถ้ามีสะเก็ดไฟเกิดขึ้นให้ยกเลิกตัวอย่างนั้น ๆ และทำการทดลองใหม่
3. ทิ้งด้วยนิเกิลให้เย็นในแคลิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก คำนวณปริมาณสารระเหยของตัวอย่างทั้งสองประเภทตามสูตรด้านล่าง

$$\text{น้ำหนักที่หายไป (weight loss), \%} = [(A - B)/A] \times 100$$

เมื่อ A = น้ำหนักตัวอย่างตั้งต้น

B = น้ำหนักตัวอย่างหลังเผา

$$\text{สารระเหย (volatile matter), \%} = C - D$$

เมื่อ C = น้ำหนักที่หายไป, %

D = ความชื้น, %

- ค่าความร้อน (ASTM D 1989) <sup>(3)</sup>

ค่าความร้อนได้จากการเผาตัวอย่างภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนในแคลอรีมิเตอร์ที่ควบคุมด้วยระบบไมโคร โพรเซสเซอร์ โดยเครื่องจะทำการวัดอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและคำนวณเป็นค่าความร้อนวิธีทดลอง

1. ชั่งตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัม (ชั่งละเอียด 0.0001 กรัม) ลงในถ้วยโลหะที่ใช้เฉพาะสำหรับเครื่องและวางลงบนฐานรองถ้วย
2. ถังตัวอย่างให้ทั่วด้วยน้ำกลั่น และเติมน้ำกลั่น 1.0 มิลลิลิตร ลงในบอมบ์
3. ประกอบสวดนิเกิลที่ทราบความยาวที่ใช้ช่วยในการจุดชนวนกับขั้วทั้งสองของบอมบ์ ประกอบอุปกรณ์ของบอมบ์ทั้งหมดเข้าด้วยกัน แล้วอัดแก๊สออกซิเจนอย่างช้า ๆ โดยใช้ความดันประมาณ 20 ถึง 30 atm
4. เติมน้ำกลั่น  $2000 \pm 0.5$  มิลลิลิตร ลงใน bucket ของแคลอรีมิเตอร์ โดยอุณหภูมิของน้ำนี้จะต่ำกว่าอุณหภูมิของ jacket ประมาณ 1-2 องศาเซลเซียส
5. นำ bucket และ บอมบ์ ใ้ลงในแคลอรีมิเตอร์ ประกอบอุปกรณ์ทุกชิ้นตามคู่มือ และเริ่มเปิดเครื่อง
6. ปลดปล่อยให้เครื่องเข้าสู่สภาวะสมดุล โดยอุณหภูมิของเครื่องคงที่ภายใน 1 นาที หรือต่างกันไม่เกิน  $\pm 0.2$  องศาเซลเซียส
7. จุดขั้ว (fire) ของบอมบ์ พร้อมกับเริ่มสังเกตและบันทึกอุณหภูมิ ( $t_c$ ) และเวลา (a) เริ่มนับ อ่านอีกสองครั้งที่ 0.5 และ 1 นาที หลังจากการจุด อ่านและบันทึกต่อไปอีกทุก ๆ 1 นาทีจนกระทั่งอุณหภูมิที่อ่านได้คงที่หรือต่างกันไม่เกิน 0.002 องศาเซลเซียส (กำหนดให้อุณหภูมิแรกที่เริ่มคงที่เป็น  $t_c$  และเวลาเป็น c)

- เปิดฝา jacket และนำบอมบ์ออกมา ปล่อยให้เย็นๆ ด้วยอัตราคงที่ให้หมดภายในเวลา 1 นาที เปิดฝาบอมบ์และสังเกตภายในบอมบ์ว่ามีเขม่าหรือส่วนที่เผาไหม้ไหมหมดให้ทิ้งตัวอย่างนั้น ไปเสีย
- ล้างภายในบอมบ์ด้วยน้ำกลั่นซึ่งมีอินดิเคเตอร์ เทสสารละลายที่ล้างจากบอมบ์ลงในบีกเกอร์ เพื่อได้ตรงกับสารละลายมาตรฐาน
- วัดผลส่วนที่เหลือจากการเผาไหม้เพื่อหักออกจากความยาวตั้งต้น
- วิเคราะห์ปริมาณกำมะถัน จากนั้นคำนวณค่าความร้อนโดยหักค่าที่มีผลในเชิงบวกต่อค่าความร้อนดังต่อไปนี้

$e_1$  = ความร้อนจากการเกิดกรดไนตริก (HNO<sub>3</sub>) (1 มิลลิกรัมของสารละลายมาตรฐาน โซเดียมคาร์บอเนตเท่ากับ 1 แคลอรี)

$e_2$  = ความร้อนจากลวดจุดชนวน (ignition wire)

$e_3$  = ผลต่างของค่าความร้อนที่เกิดจากการเกิดกรดซัลฟูริกกับกรดไนตริก (13.17 คูณด้วยร้อยละของกำมะถันและคูณด้วยน้ำหนักของตัวอย่าง)

- ค่าแก้สำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการคำนวณ

$$t = t_c - t_u$$

เมื่อ  $t$  = ค่าแก้ของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น, องศาเซลเซียส

$t_u$  = อุณหภูมิเริ่มต้นเมื่อจุดชนวน ณ เวลา  $a$

$t_c$  = อุณหภูมิสุดท้ายที่อ่าน ณ เวลา  $c$

- คำนวณค่าความร้อนโดยใช้สูตรด้านล่าง

$$Q_v \text{ (gross)} = [(t \times E) - e_1 - e_2 - e_3]/g$$

เมื่อ  $Q_v \text{ (gross)}$  = ค่าความร้อนแบบ gross, แคลอรี/กรัม

$t$  = อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (แสดงในข้อ 12), องศาเซลเซียส

$E$  = พลังงานสมมูลของบอมบ์ (energy equivalent), แคลอรี/องศาเซลเซียส

$e_1, e_2, e_3$  = ค่าแก้ดังแสดงในข้อ 11, แคลอรี

$g$  = น้ำหนักตัวอย่าง, กรัม

#### 2.4.2.3 การวิเคราะห์ข้อมูล

โปรแกรมสำเร็จรูปที่ใช้ ได้แก่ Excel เป็นโปรแกรมในการจัดการข้อมูลพื้นฐานและ Minitab ซึ่งใช้ในการศึกษาความสัมพันธ์เชิงสถิติของข้อมูลและการวิเคราะห์แบบถดถอย (regression analysis) โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

2.4.2.3.1 รวบรวมข้อมูลโดยคัดเลือกเฉพาะตัวอย่างที่มีรายการวิเคราะห์ทั้งแบบพรอกซิเมตและค่า

ความร้อนในตัวอย่างเดียวกัน คำนวณค่าตัวแปรทุกตัวให้อยู่ในสภาพของตัวอย่างอบแห้ง (oven-dried basis) โดยใช้สมการ

$$P_d = \frac{P \times 100}{100 - M}$$

เมื่อ  $P_d$  = ค่าตัวแปรที่มีสภาพอบแห้ง

$P$  = ค่าตัวแปรที่มีสภาพตัวอย่างตามที่ได้รับ

$M$  = ค่าความชื้น, %

- 2.4.2.3.2 ทดสอบความสัมพันธ์ (correlation) ของข้อมูลทุกตัวแปร ได้แก่ ค่าความร้อน ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว (ใช้สภาพของตัวอย่างอบแห้งเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผล) ว่ามีความสัมพันธ์กันมากน้อยเพียงใดและมีนัยสำคัญหรือไม่โดยพิจารณาจากค่า  $r^{VII}$  และค่า  $P^{VIII}$  ( $r$  มีค่าใกล้เคียง 1 และ  $P = 0.000$ )
- 2.4.2.3.3 พิจารณาเฉพาะตัวแปรที่มีความสัมพันธ์กันอย่างมีนัยสำคัญ ( $P = 0.000$ ) จากนั้นนำตัวแปรที่มีนัยสำคัญทั้งหลายมาทำการวิเคราะห์แบบถดถอย (regression analysis) โดยกำหนดให้ค่าความร้อนเป็นค่าที่สนใจ (response) และค่าของสมบัติอื่นเป็นตัวแปร (variable) จะได้สมการที่แสดงความสัมพันธ์ต่าง ๆ กัน
- 2.4.2.3.4 พิจารณา  $R$  square<sup>IX</sup> ( $R^2$ ) ของสมการถดถอยแต่ละสมการ เลือกเฉพาะสมการที่ให้ค่า  $R$  square ตั้งแต่ร้อยละ 80 ขึ้นไป มาใช้ในการคำนวณเปรียบเทียบ
- 2.4.2.3.5 แทนค่าของตัวแปรต่าง ๆ ลงในสมการที่คัดเลือกมาจากข้อ 4 โดยใช้ข้อมูลของตัวอย่างชุดเดียวกันทั้งหมด
- 2.4.2.3.6 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณและจากการทดลองว่ามีความแตกต่างกันเป็นร้อยละเท่าใด จากนั้นคำนวณหาร้อยละค่าเฉลี่ยของผลต่างและร้อยละของผลต่างสูงสุด
- 2.4.2.3.7 พล็อตกราฟเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณแต่ละชุดสมการ
- 2.4.2.3.8 ทดลองแทนค่าตัวแปรในสมการที่ได้จากเอกสารอ้างอิง (สมการที่ 6 และ 8 ในบทนำ) และเปรียบเทียบความเหมาะสมโดยพิจารณาจากค่า  $R$  square

<sup>VII</sup>  $r$  คือค่า correlation coefficient หรือความสัมพันธ์กันของตัวแปร

<sup>VIII</sup>  $p$  คือค่า probability หรือความน่าจะเป็นของโอกาสที่ความไม่สัมพันธ์กันของสองตัวแปรที่พิจารณาจะเกิดขึ้น

<sup>IX</sup>  $R^2$  คือ coefficient of determination หรือ multiple correlation coefficient

## บทที่ 3 ผลการทดลอง

### 3.1 ผลการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมตและค่าความร้อน

- 3.1.1 ผลจากการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมตและค่าความร้อนแสดงในตารางที่ 2 จำนวน 27 ตัวอย่างซึ่งใช้สภาพของตัวอย่างตามที่ได้รับเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผลการวิเคราะห์ และตารางที่ 3 ใช้สภาพตัวอย่างแห้งเป็นเกณฑ์
- 3.1.2 ตารางที่ 4 แสดงค่าความสัมพันธ์ระหว่างข้อมูลทั้งหมด โดยแสดงทั้งค่า correlation coefficient และ P-value ซึ่งค่า correlation coefficient ที่แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญระหว่างค่าความร้อนกับตัวแปรอื่น คือ เถ้า (-0.942) คาร์บอนคงตัว (0.895) ความชื้นบวกเถ้า (-0.896) สารระเหยบวกเถ้า (-0.897) และ คาร์บอนคงตัวบวกสารระเหย (0.942)

### 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนและผลการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต

- 3.2.1 จากค่าความร้อนที่พัฒนาโดย Goutal ซึ่งใช้สมการ

$$\text{ค่าความร้อน} = 82 (\text{Fixed carbon}) + a (\text{Volatile matter})$$

$$V' = 100 (\text{Volatile matter}) / (\text{Fixed carbon} + \text{Volatile matter})$$

เมื่อนำข้อมูลจากตารางที่ 2 แทนค่าและวิเคราะห์แบบถดถอย (regression analysis) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง a และ V' ดังสมการต่อไปนี้

$$a = 562 + 35531 \left( \frac{1}{V'} \right) - 165877 \left( \frac{1}{V'^2} \right) - 8194 \left( \frac{1}{V'^{1/2}} \right)$$

นำค่า a ที่ได้จากการคำนวณตามสมการข้างต้นแทนในสมการค่าความร้อนของ Goutal จะได้ข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 5

- 3.2.2 สมการที่ได้จากการวิเคราะห์แบบถดถอย (regression analysis) แสดงในตารางที่ 5 โดยพิจารณาเฉพาะสมการที่ให้ค่า R square ตั้งแต่ร้อยละ 80 ขึ้นไป (ผลการวิเคราะห์แสดงในภาคผนวก)
- 3.2.3 ค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการในตารางที่ 5 แสดงในตารางที่ 6
- 3.2.4 ผลการเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณ แสดงในตารางที่ 7
- 3.2.5 กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณและจากการทดลอง แสดงในรูปที่ 2-17

### **3.3 ผลการทดสอบค่าความร้อนที่คำนวณจากสูตรตามเอกสารอ้างอิง**

3.3.1 ค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณ โดยใช้สมการจากเอกสารอ้างอิง (สมการที่ 6 และ 8 ในบทนำ) แสดงในตารางที่ 8

3.3.2 ผลการเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณ โดยใช้สมการจากเอกสารอ้างอิงกับผลจากการทดลองและสมการที่ได้จากการศึกษาทั้งหมด แสดงในตารางที่ 9



ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์แบบพรอกซีเมตและค่าความร้อน เมื่อใช้สภาพของตัวอย่างตามที่ได้รับเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผลการวิเคราะห์

วันที่รับตัวอย่าง	ตัวอย่าง	หมายเลขปฏิบัติการ	Moisture %	Ash %	Volatile Matter %	Fixed Carbon %	Calorific Value (cal/g)
2/3/33	ลิกไนต์	OS 672	27.6	7.8	31.4	33.2	4308
26/10/33	ลิกไนต์	PD 785	16.4	16.6	34.8	32.2	4057
27/2/34	ลิกไนต์	PJ 763	26.8	16.0	28.4	28.8	3490
27/2/34	ลิกไนต์	PJ 764	27.0	5.0	35.0	33.0	4279
27/2/34	ลิกไนต์	PJ 765	25.8	17.6	29.1	27.5	3620
1/4/34	ถ่านหิน	PL 436	2.7	29.1	8.8	59.4	5217
31/5/34	ลิกไนต์	PO 91	17.0	12.5	33.4	37.1	4371
19/11/34	ถ่านหิน	PW 133	0.9	51.8	17.3	30.0	2568
21/5/36	Steam Coal	QS 883	23.6	19.3	29.8	27.3	3547
21/5/36	Steam Coal	QS 884	18.2	27.7	30.0	24.1	3226
25/5/36	ลิกไนต์	QT 76	8.0	49.0	24.6	18.4	2357
12/7/36	ลิกไนต์	QV 213	12.9	20.2	38.4	28.5	4317
12/7/36	ลิกไนต์	QV 214	14.0	18.0	35.0	33.0	4262
12/7/36	ลิกไนต์	QV 215	13.5	20.0	34.1	32.4	4206

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์แบบพรอกซิมและค่าความร้อน เมื่อใช้สภาพของตัวอย่างที่ได้รับเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผลการวิเคราะห์ (ต่อ)

วันที่รับตัวอย่าง	ตัวอย่าง	หมายเลขปฏิบัติการ	Moisture %	Ash %	Volatile Matter %	Fixed Carbon %	Calorific Value (cal/g)
20/7/36	ถ่านหิน	QV 778	4.0	7.7	35.1	53.2	6834
20/7/36	ถ่านหิน	QV 779	2.5	11.6	35.2	50.7	6590
20/7/36	ถ่านหิน	QV 780	2.9	7.3	34.2	55.6	7068
10/1/37	ลิกไนต์	RE 462	18.3	2.8	30.8	48.1	5766
10/1/37	ลิกไนต์	RE 463	28.1	4.0	33.0	34.9	4237
10/6/37	ลิกไนต์	RM 477	27.6	34.6	22.6	15.2	2515
10/6/37	ลิกไนต์	RM 478	27.2	36.6	22.1	14.1	2506
21/7/37	ลิกไนต์	RO 875	12.9	27.2	32.2	27.7	4123
8/9/37	ถ่านหิน	RR 584	20.1	0.7	35.5	42.7	5641
23/2/38	ลิกไนต์	RZ 820	11.5	34.5	26.5	27.5	3151
23/2/38	ลิกไนต์	RZ 821	18.6	18.8	28.9	33.7	4121
23/6/38	ลิกไนต์	SF 403	12.4	30.7	29.1	27.8	3618
9/10/39	ถ่านหิน	SY 42	12.5	6.7	40.3	40.5	5727

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์ เมื่อใช้สภาพของตัวอย่างอบแห้งเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผลการวิเคราะห์

วันที่รับตัวอย่าง	ตัวอย่าง	หมายเลขปฏิบัติการ	Ash %	Volatile Matter %	Fixed Carbon %	Calorific Value (cal/g)
2/3/33	ลิกไนต์	OS 672	10.8	43.4	45.9	5950
26/10/33	ลิกไนต์	PD 785	19.9	41.6	38.5	4853
27/2/34	ลิกไนต์	PJ 763	21.9	38.8	39.3	4768
27/2/34	ลิกไนต์	PJ 764	6.8	47.9	45.2	5862
27/2/34	ลิกไนต์	PJ 765	23.7	39.2	37.1	4879
1/4/34	ถ่านหิน	PL 436	29.9	9.0	61.2	5362
31/5/34	ลิกไนต์	PO 91	15.1	40.2	44.7	5266
19/11/34	ถ่านหิน	PW 133	52.2	17.4	30.3	2591
21/5/36	Steam Coal	QS 883	25.3	39.0	35.7	4643
21/5/36	Steam Coal	QS 884	33.9	36.7	29.5	3944
25/5/36	ลิกไนต์	QT 76	53.3	26.7	20.0	2562
12/7/36	ลิกไนต์	QV 213	23.2	44.1	32.7	4956
12/7/36	ลิกไนต์	QV 214	20.9	40.7	38.4	4956
12/7/36	ลิกไนต์	QV 215	23.1	39.4	37.5	4862

ตารางที่ 4 ความสัมพันธ์ของข้อมูล (Pearson Correlation)

	Moisture %	Ash %	Volatile matter %	Fixed carbon %	Calorific value cal/g %	Moisture + Ash %	Ash + Fixed carbon %	Volatile matter + Ash %
Ash, %	-0.105 0.602							
Volatile matter, %	0.521 0.005	-0.661 0.000						
Fixed carbon, %	-0.244 0.220	-0.836 0.000	0.141 0.484					
Calorific value cal/g	-0.070 0.728	-0.942 0.000	0.476 0.012	0.895 0.000				
Moisture + Ash, %	0.421 0.029	0.858 0.000	-0.334 0.089	-0.888 0.000	-0.896 0.000			
Ash + Fixed carbon, %	-0.520 0.005	0.666 0.000	-1.000 0.000	-0.146 0.466	-0.482 0.011	0.338 0.084		
Volatile matter + Ash, %	0.241 0.227	0.838 0.000	-0.145 0.471	-1.000 0.000	-0.897 0.000	0.889 0.000	0.151 0.452	
Fixed carbon + Volatile matter, %	0.104 0.605	-1.000 0.000	0.661 0.000	0.836 0.000	0.942 0.000	-0.858 0.000	-0.665 0.000	-0.838 0.000

หมายเหตุ: ค่าในบรรทัดแรกคือค่า correlation และบรรทัดที่สองคือค่า P

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์ เมื่อใช้สภาพของตัวอย่างอบแห้งเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผลการวิเคราะห์ (ต่อ)

วันที่รับตัวอย่าง	ตัวอย่าง	หมายเลขปฏิบัติการ	Ash %	Volatile Matter %	Fixed Carbon %	Calorific Value (cal/g)
20/7/36	ถ่านหิน	QV 778	8.0	36.6	55.4	7119
20/7/36	ถ่านหิน	QV 779	11.9	36.1	52.0	6759
20/7/36	ถ่านหิน	QV 780	7.5	35.2	57.3	7279
10/1/37	ลิกไนต์	RE 462	3.4	37.7	58.9	7058
10/1/37	ลิกไนต์	RE 463	5.6	45.9	48.5	5893
10/6/37	ลิกไนต์	RM 477	47.8	31.2	21.0	3474
10/6/37	ลิกไนต์	RM 478	50.3	30.4	19.4	3442
21/7/37	ลิกไนต์	RO 875	31.2	37.0	31.8	4734
8/9/37	ถ่านหิน	RR 584	0.9	44.4	53.4	7060
23/2/38	ลิกไนต์	RZ 820	39.0	29.9	31.1	3560
23/2/38	ลิกไนต์	RZ 821	23.1	35.5	41.4	5063
23/6/38	ลิกไนต์	SF 403	35.1	33.2	31.7	4130
9/10/39	ถ่านหิน	SY 42	7.7	46.1	46.3	6545

ตารางที่ 5 สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนกับค่าจากการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมต

สมการที่	สมการ	ค่า R <sup>2</sup> (%)
1	ค่าความร้อน = 7002-81.5 Ash	88.8
2	ค่าความร้อน = 976 + 103 Fixed carbon	80.0
3	ค่าความร้อน = 7881 – 70.6 (Moisture + Ash)	80.2
4	ค่าความร้อน = 11214 – 102 (Volatile matter + Ash)	80.4
5	ค่าความร้อน = -12.7 + 156 Fixed carbon – 0.66 (Fixed carbon) <sup>2</sup>	80.6
6	ค่าความร้อน = 8828 – 124 (Moisture + Ash) + 0.64 (Moisture + Ash) <sup>2</sup>	83.5
7	ค่าความร้อน = 9072 – 27.7 (Volatile matter + Ash) – 0.62 (Volatile matter + Ash) <sup>2</sup>	80.9
8	ค่าความร้อน = 4765 – 55.8 Ash + 40.7 Fixed carbon	92.6
9	ค่าความร้อน = -1174 + 81.9 (Fixed carbon + Volatile matter)	88.7
10	ค่าความร้อน = 2189 – 12.6 Moisture – 226 Ash – 164 Volatile matter – 133 Fixed carbon	93.1
Goutal	ค่าความร้อน = 82 Fixed carbon + a (Volatile matter)	93.9

ตารางที่ 6 ค่าความร้อน (cal/g) ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สูตรจากตารางที่ 5

Lab No.	สมการที่ 1	สมการที่ 2	สมการที่ 3	สมการที่ 4	สมการที่ 5	สมการที่ 6	สมการที่ 7	สมการที่ 8	สมการที่ 9	สมการที่ 10	สมการของ Goutal
OS 672	6124	5700	5172	5692	5753	5012	5755	6031	6134	5896	5820
PD 785	5383	4944	5321	4942	5017	5173	5024	5225	5390	5245	5142
PJ 763	5220	5028	4446	5027	5103	4310	5110	5146	5226	5017	5067
PJ 764	6444	5633	5491	5624	5691	5364	5692	6223	6456	6125	5988
PJ 765	5069	4793	4385	4794	4862	4257	4872	4950	5073	4843	4904
PL 436	4564	7278	5579	7241	7061	5465	7052	5586	4577	5477	5355
PO 91	5775	5580	5618	5573	5642	5510	5644	5744	5783	5728	5581
PW 133	2744	4093	4131	4105	4104	4047	4129	3081	2733	3184	3434
QS 883	4943	4656	4431	4658	4719	4297	4731	4810	4947	4734	4789
QS 884	4242	4010	4206	4020	4010	4107	4034	4075	4242	4076	4192
QT 76	2661	3036	3556	3054	2843	3634	2888	2607	2654	2707	2952
QV 213	5112	4346	5333	4351	4385	5186	4402	4803	5117	4904	4849
QV 214	5296	4928	5415	4928	5001	5278	5010	5159	5302	5205	5082
QV 215	5118	4834	5296	4835	4905	5145	4915	5000	5122	5048	4946
QV 778	6348	6684	7032	6667	6606	7430	6605	6573	6359	6660	6417

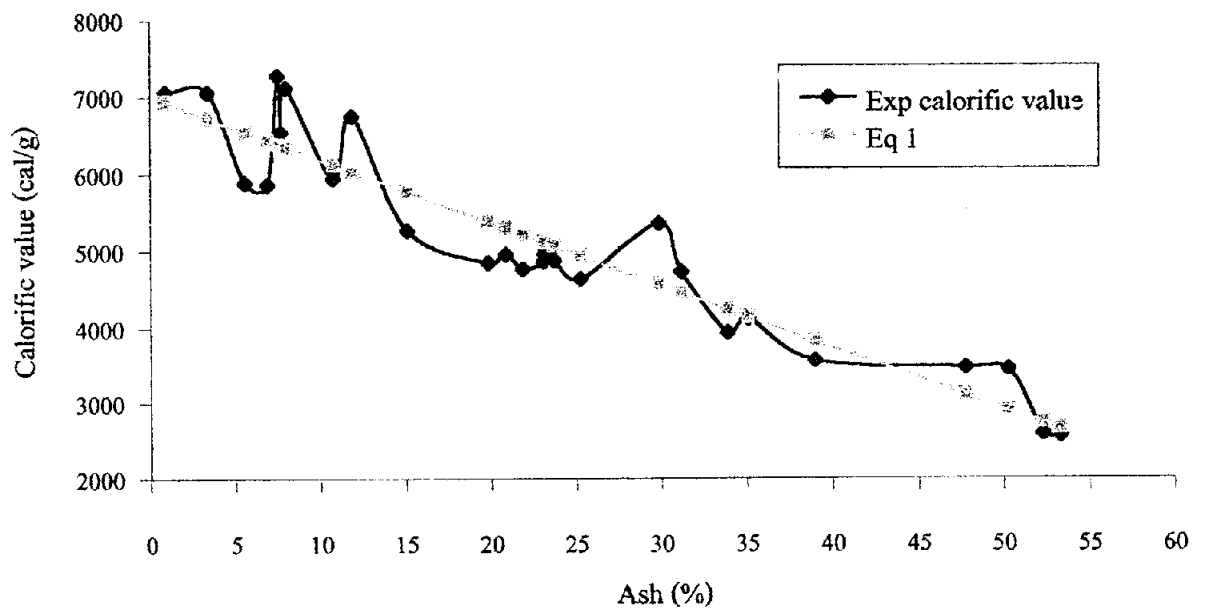
ตารางที่ 6 ค่าความร้อน (cal/g) ที่สังเกตการคำนวณโดยใช้สูตรจากตารางที่ 5 (ต่อ)

Lab No.	สมการที่ 1	สมการที่ 2	สมการที่ 3	สมการที่ 4	สมการที่ 5	สมการที่ 6	สมการที่ 7	สมการที่ 8	สมการที่ 9	สมการที่ 10	สมการของ Goutal
QV 779	6032	6332	6864	6318	6315	7175	6314	6217	6041	6333	6078
QV 780	6389	6874	7145	6855	6756	7605	6756	6676	6400	6762	6556
RE 462	6722	7040	6347	7019	6884	6436	6884	6970	6735	6872	6783
RE 463	6549	5976	5505	5965	6004	5379	6005	6430	6561	6296	6160
RM 477	3107	3138	2558	3155	2971	3117	3013	2953	3102	2830	3287
RM 478	2905	2971	2412	2990	2761	3063	2808	2748	2899	2631	3130
RO 875	4457	4251	4765	4258	4281	4602	4299	4317	4458	4377	4381
RR 584	6933	6480	6402	6595	6439	6511	6547	6893	6842	7051	6517
RZ 820	3825	4176	4317	4184	4197	4199	4218	3854	3823	3893	3969
RZ 821	5119	5240	4937	5237	5314	4770	5320	5161	5124	5107	5093
SF 403	4145	4245	4531	4250	4274	4385	4291	4101	4146	4143	4182
SY 42	6378	5744	6458	5735	5794	6588	5795	6222	6389	6291	5982

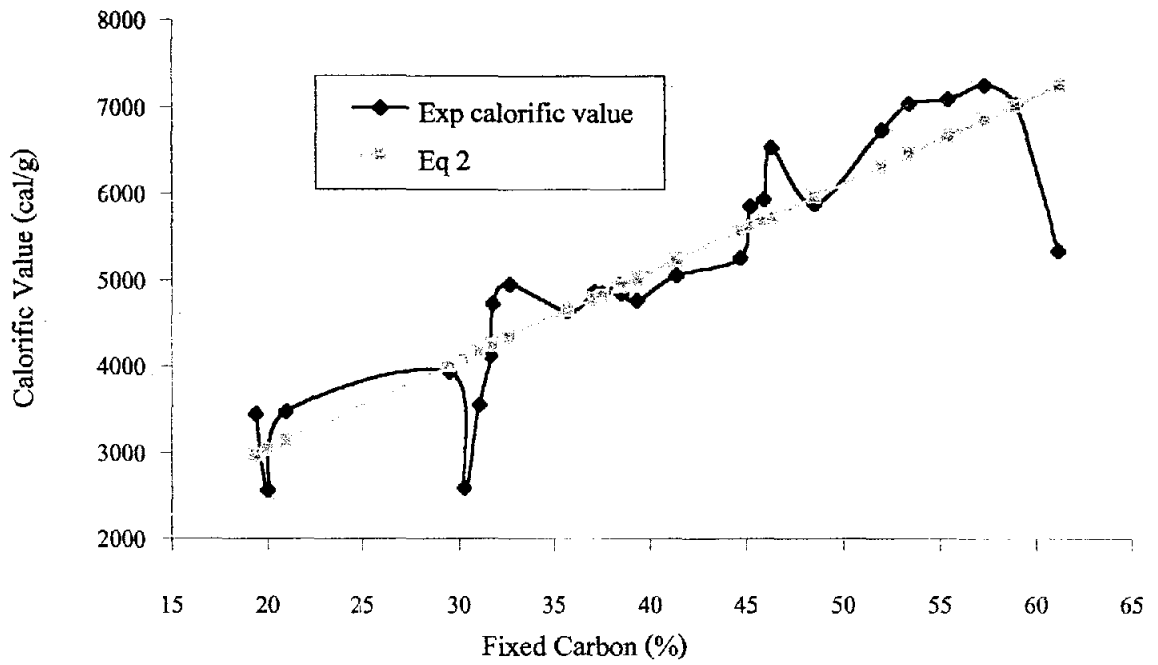


ตารางที่ 7 ผลเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สูตรกับค่าที่ได้จากการทดลอง

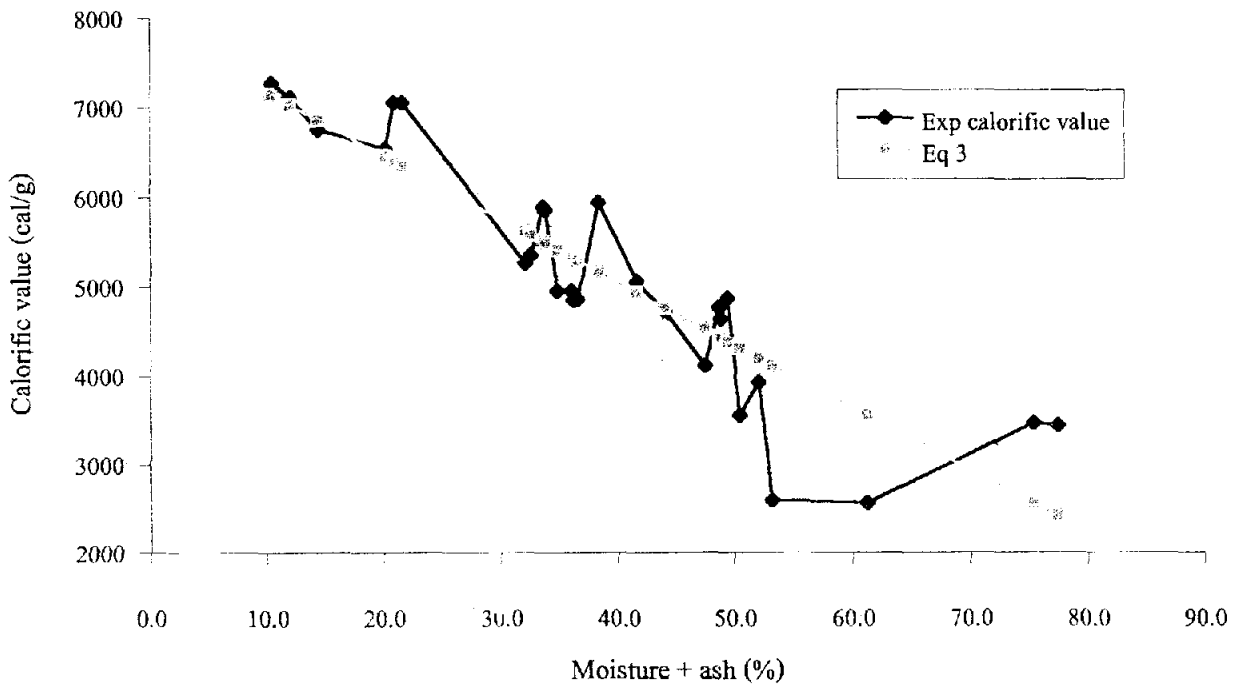
สมการที่	ค่า R square	Mean different (%)	Max different (%)
1	88.8	7.3	15.6
2	80.0	9.2	58.0
3	80.2	11.6	59.4
4	80.4	9.2	58.4
5	80.6	9.5	58.4
6	83.5	10.4	56.2
7	80.9	9.6	59.4
8	92.6	6.4	20.2
9	88.7	7.3	15.8
10	93.1	6.2	23.6
Goutal	93.9	6.5	32.5



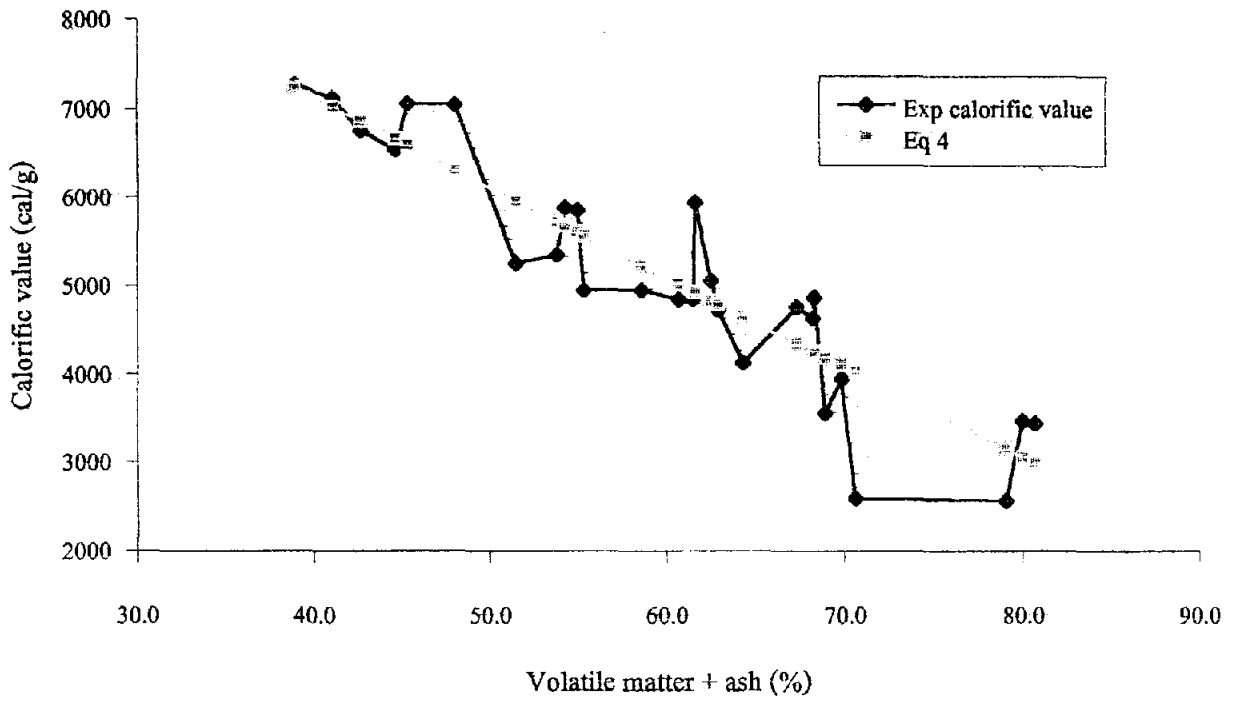
รูปที่ 2 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 1 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



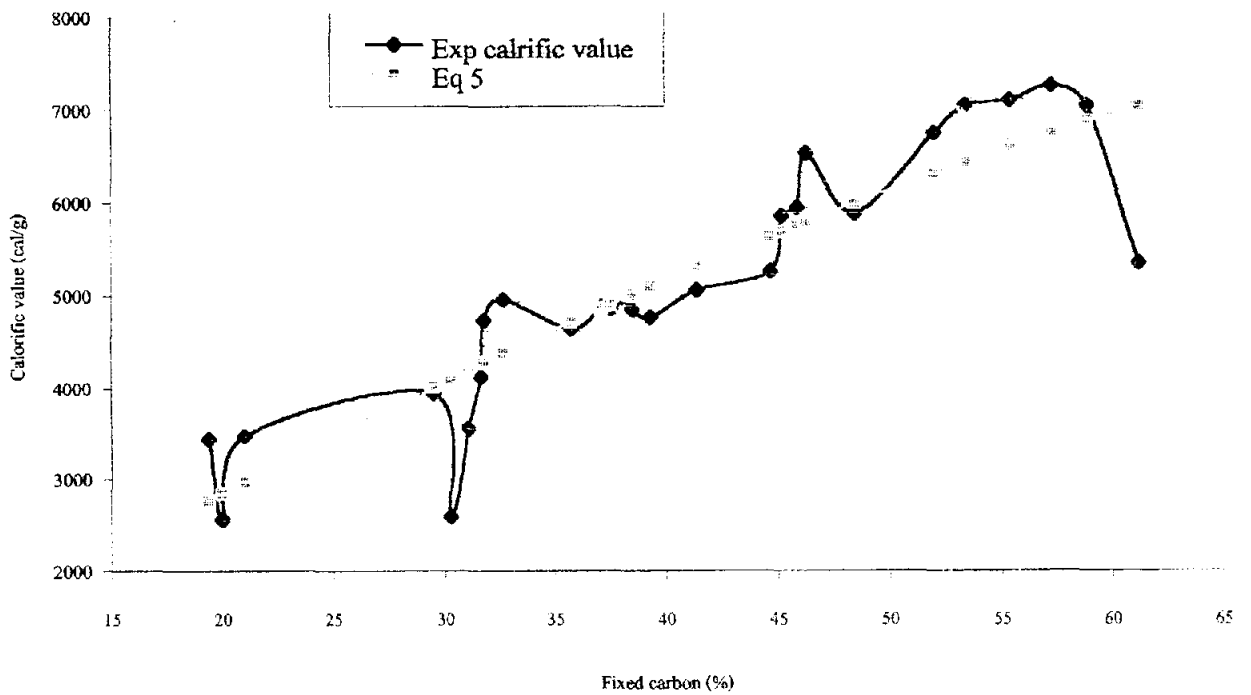
รูปที่ 3 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 2 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



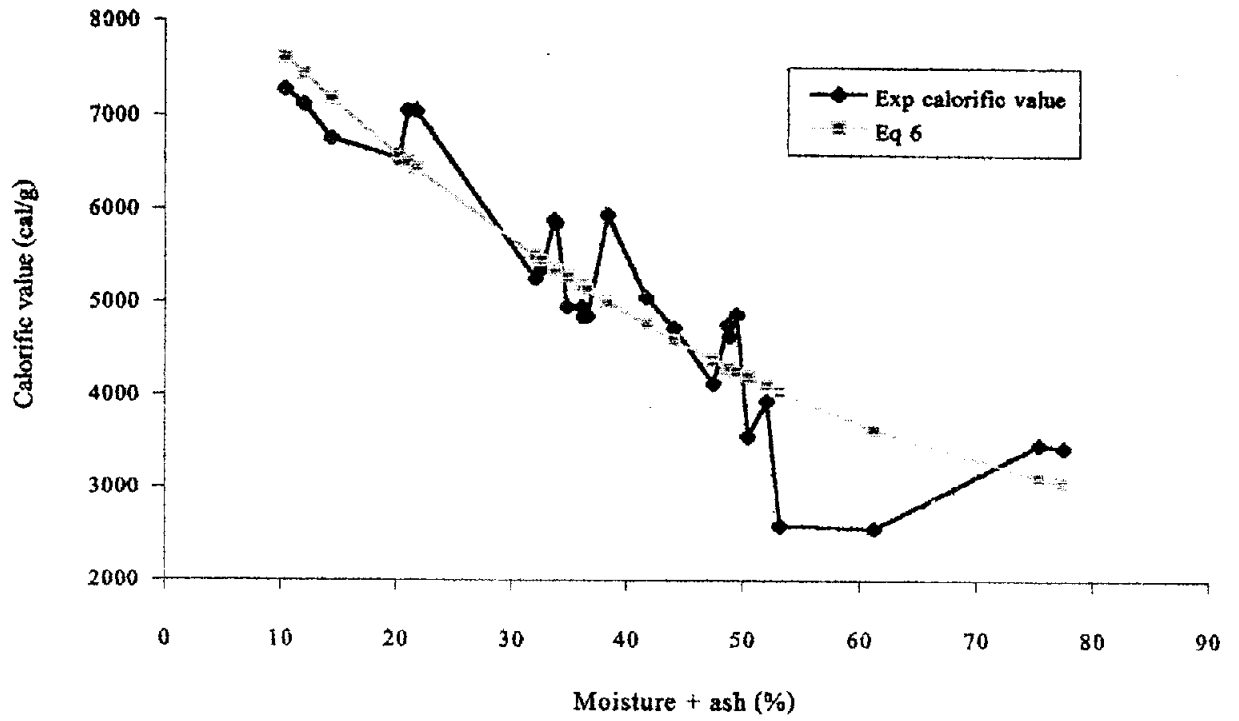
รูปที่ 4 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 3 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



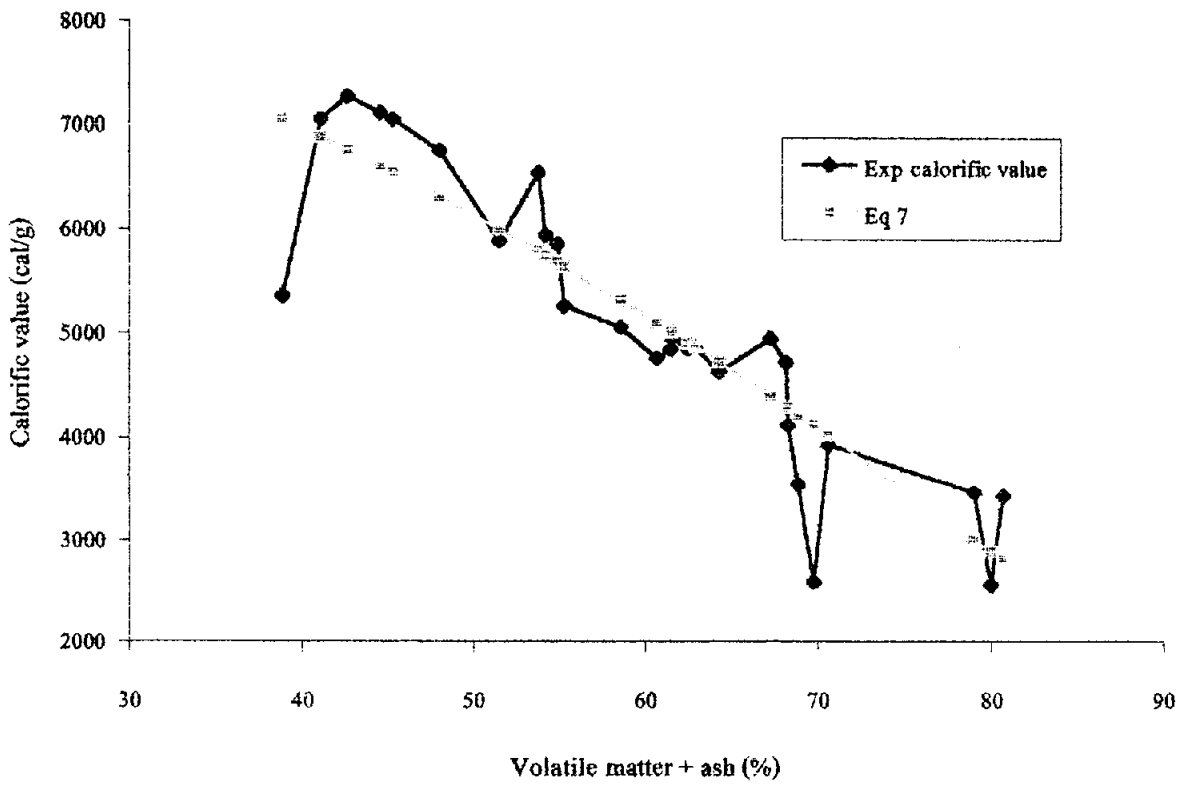
รูปที่ 5 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 4 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



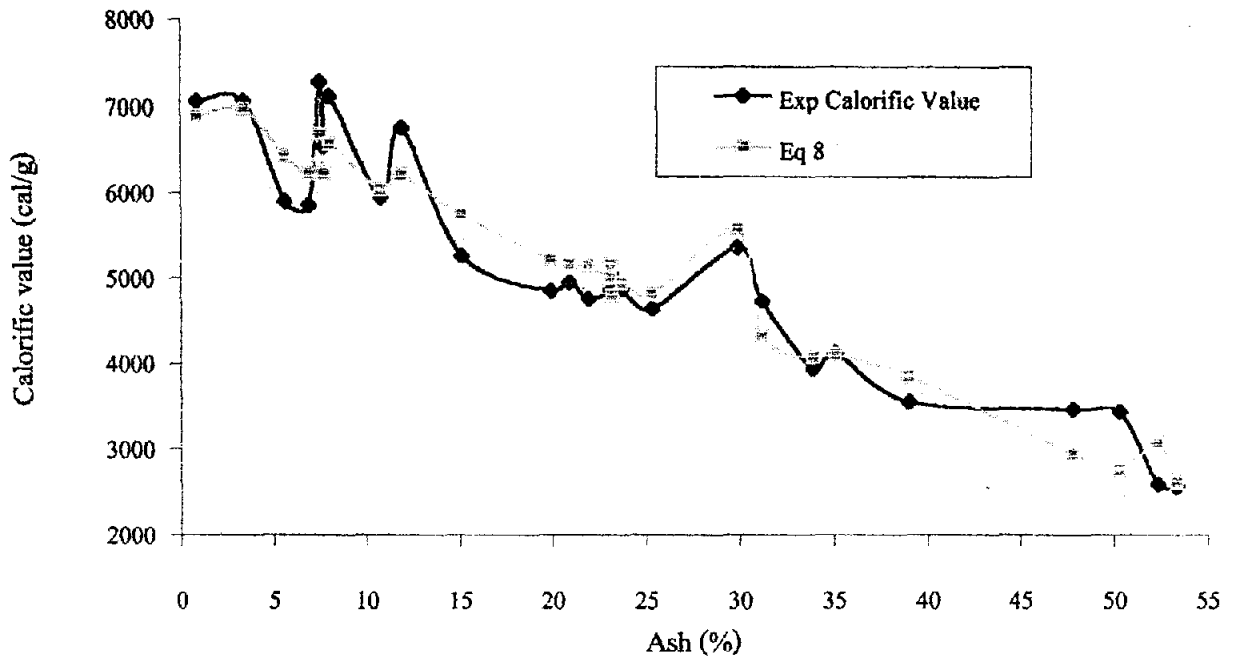
รูปที่ 6 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 5 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



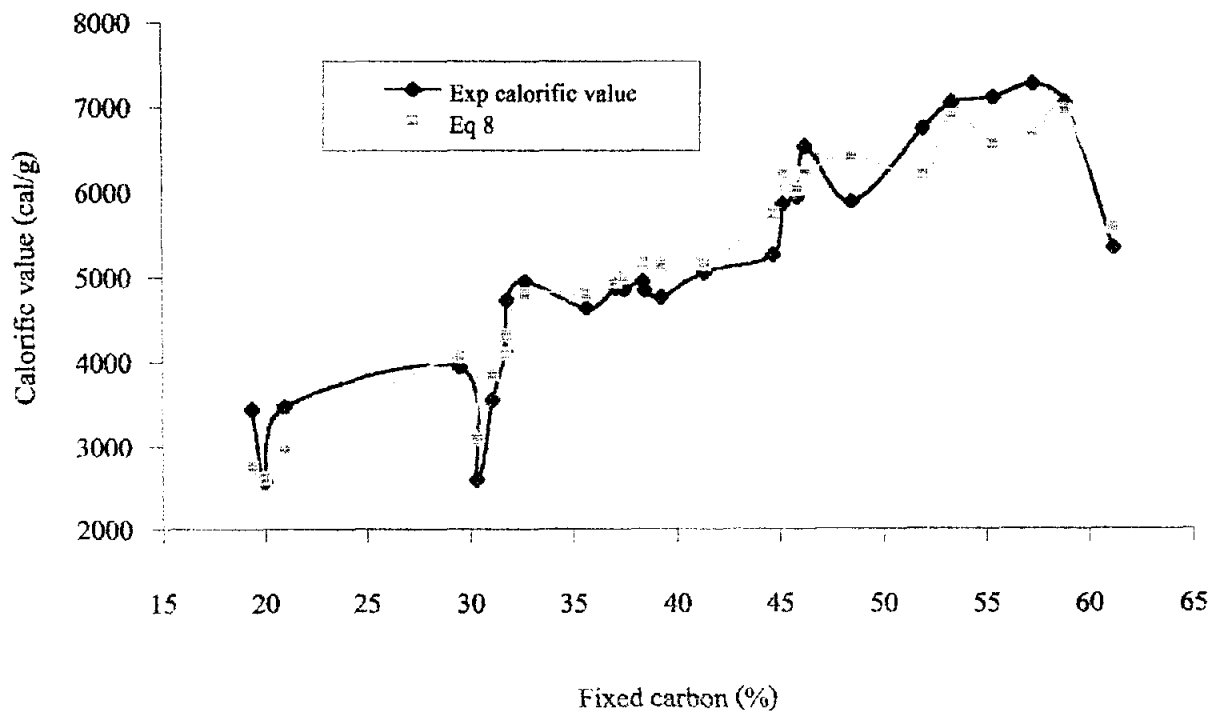
รูปที่ 7 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 6 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



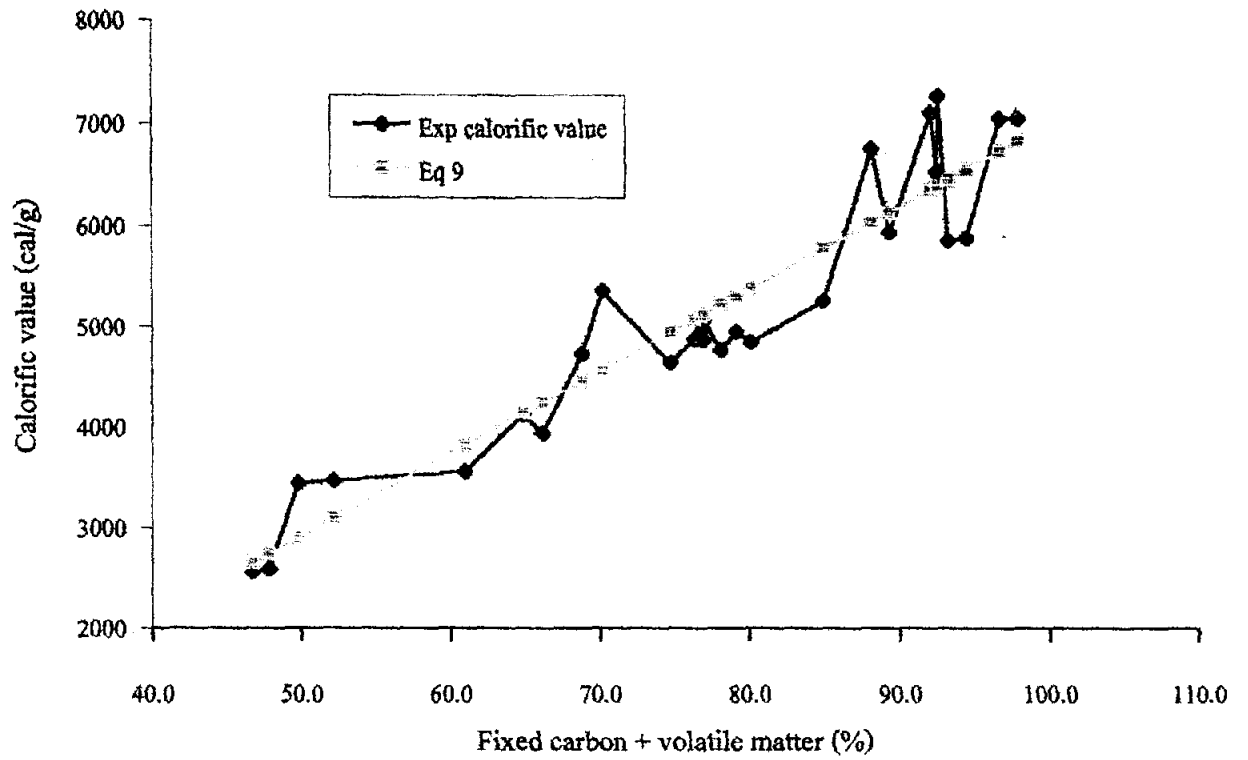
รูปที่ 8 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 7 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



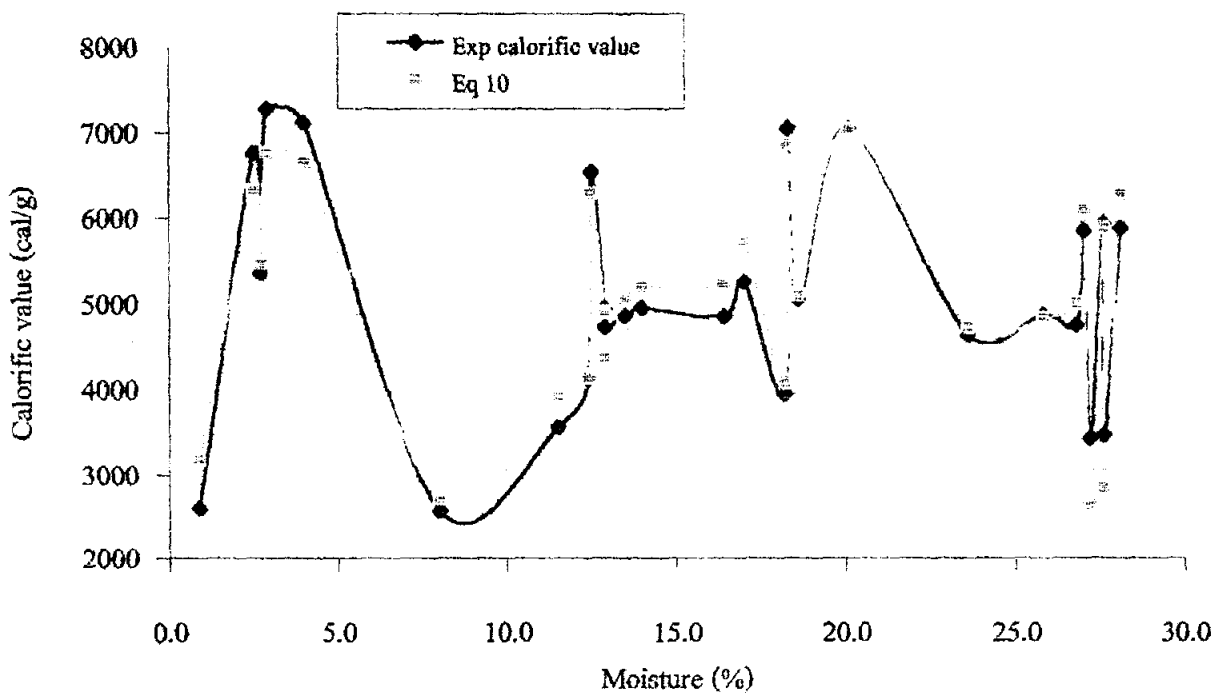
รูปที่ 9 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 8 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



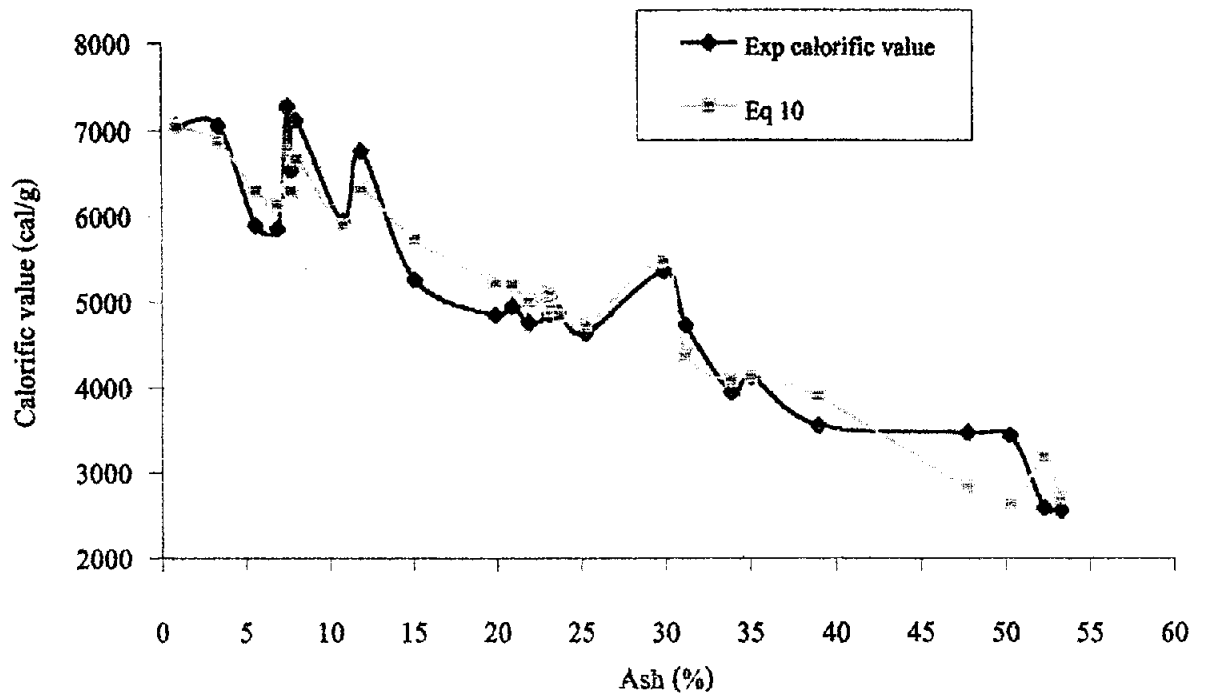
รูปที่ 10 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 8 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



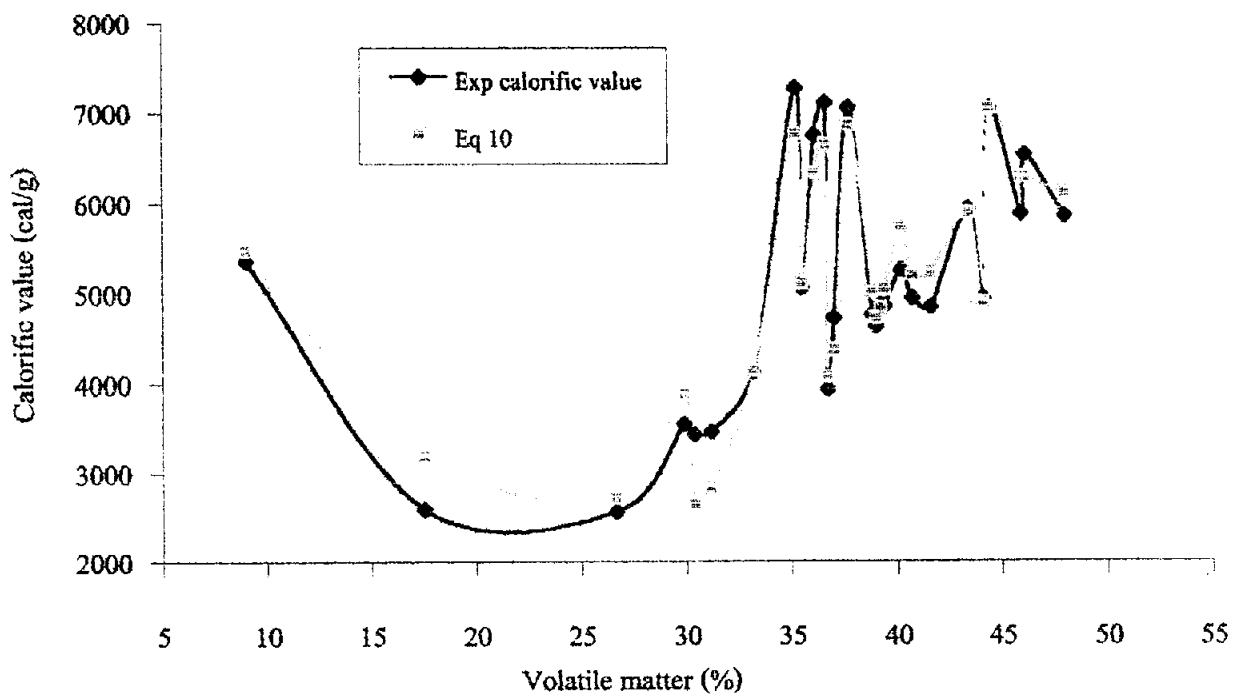
รูปที่ 11 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 9 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



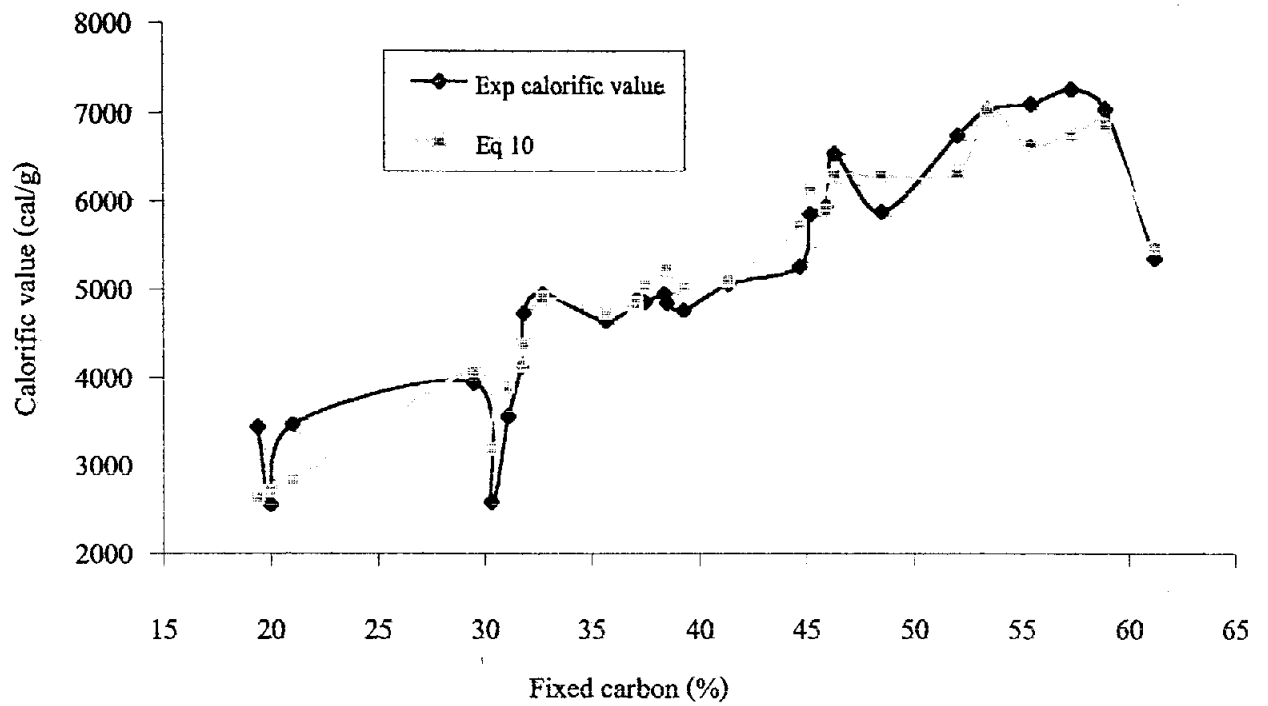
รูปที่ 12 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 10 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



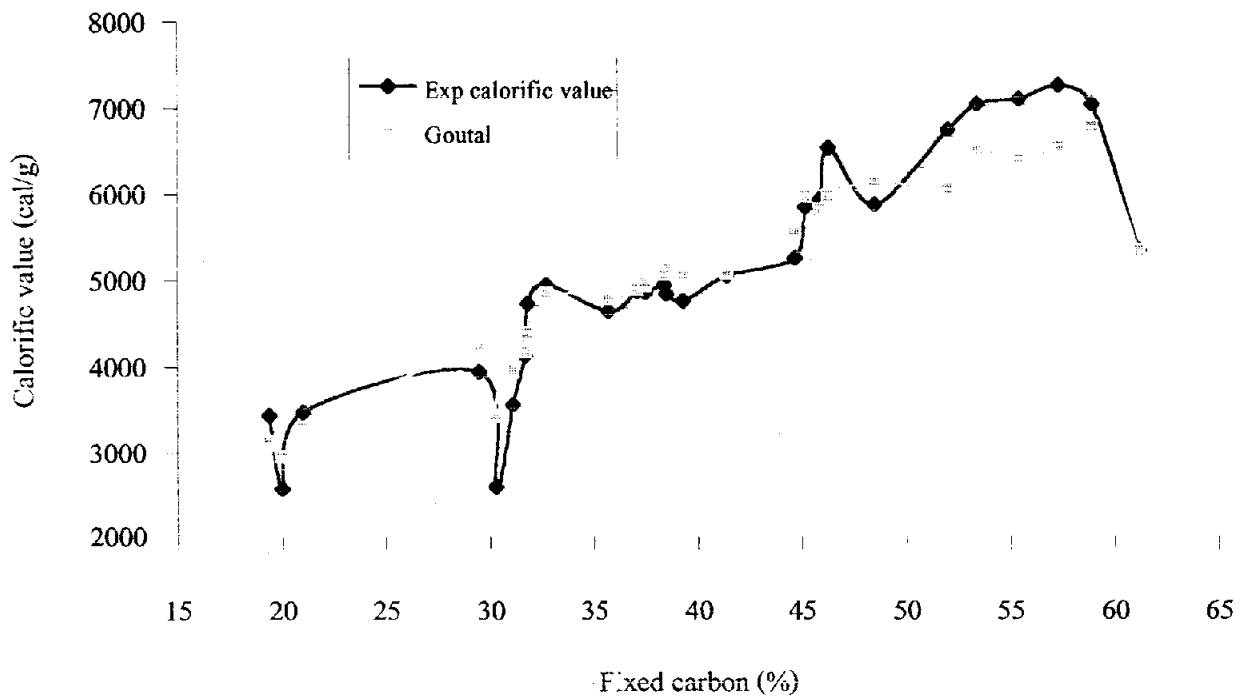
รูปที่ 13 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 10 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



รูปที่ 14 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 10 กับค่าที่ได้จากการทดลอง

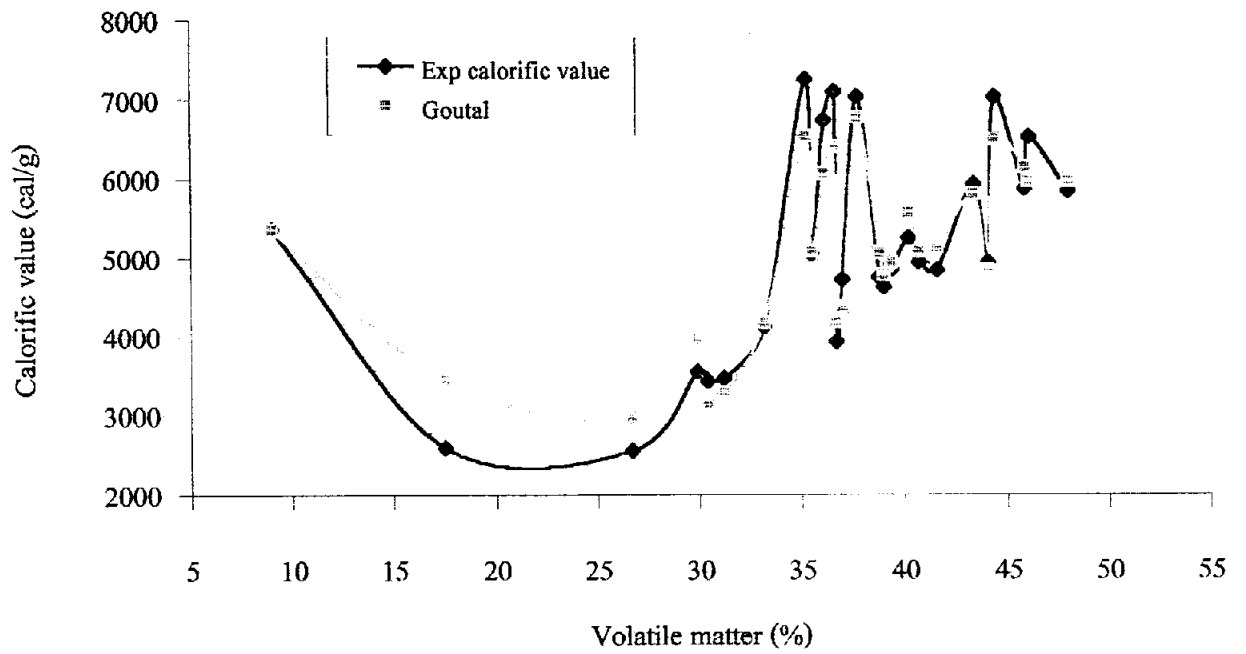


รูปที่ 15 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 10 กับค่าที่ได้จากการทดลอง



รูปที่ 16 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของ Goutal กับค่าที่ได้จากการทดลอง





รูปที่ 17 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของ Goutal กับค่าที่ได้จากการทดลอง

ตารางที่ 8 ค่าความร้อน (cal/g) ที่ได้จากการคำนวณตามสมการจากเอกสารอ้างอิง

Lab No.	สมการที่ 6 (บทนำหน้า 7)	สมการที่ 8 (บทนำหน้า 7)
OS 672	6150	5030
PD 785	5301	5184
PJ 763	5385	4273
PJ 764	6060	5360
PJ 765	5159	4214
PL 436	8508	5456
PO 91	6010	5492
PW 133	4554	3943
QS 883	5023	4259
QS 884	4494	4024
QT 76	3953	3348
QV 213	4755	5198
QV 214	5291	5287
QV 215	5199	5162
QV 778	7537	6968
QV 779	7010	6792
QV 780	7849	7086
RE 462	8120	6256
RE 463	6509	5375
RM 477	3996	2313
RM 478	3924	2158
RO 875	4680	4611
RR 584	7426	6307
RZ 820	4624	4141
RZ 821	5617	4787
SF 403	4672	4361
SY 42	6201	6366

ตารางที่ 9 ผลเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สูตรทั้งหมดกับค่าที่ได้จากการทดลอง

สมการที่	สมการ	ค่า R square	Mean different (%)	Max different (%)
1	7002-81.5 Ash	88.8	7.3	15.6
2	976 + 103 Fixed carbon	80.0	9.2	58.0
3	7881 – 70.6 (Moisture + Ash)	80.2	11.6	59.4
4	11214 – 102 (Volatile matter + Ash)	80.4	9.2	58.4
5	-12.7 + 156 Fixed carbon – 0.66 (Fixed carbon) <sup>2</sup>	80.6	9.5	58.4
6	8828 – 124 (Moisture + Ash) + 0.64 (Moisture + Ash) <sup>2</sup>	83.5	10.4	56.2
7	9072 – 27.7 (Volatile matter + Ash) – 0.62 (Volatile matter + Ash) <sup>2</sup>	80.9	9.6	59.4
8	4765 – 55.8 Ash + 40.7 Fixed carbon	92.6	6.4	20.2
9	-1174 + 81.9 (Fixed carbon + Volatile matter)	88.7	7.3	15.8
10	2189 – 12.6 Moisture – 226 Ash – 164 Volatile matter – 133 Fixed carbon	93.1	6.2	23.6
Goutal	82 Fixed carbon + a (Volatile matter)	93.9	6.5	32.5
6 (บทนำ หน้า 7)	76.56-1.30 (Volatile matter + Ash) + 7.03 × 10 <sup>-3</sup> (Volatile matter + Ash) <sup>2</sup>	75.2	15.4	75.8
8 (บทนำ หน้า 7)	32.87 - 0.3075 (Ash + Moisture)	80.2	11.5	52.2

หมายเหตุ ค่าความร้อนที่คำนวณ โดยสมการ 6 (บทนำหน้า 7) และ 8 (บทนำหน้า 7) มีหน่วยเป็น MJ/kg เปลี่ยนเป็น cal/g โดยการคูณด้วย 238.8

## บทที่ 4 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

- 4.1 ค่าความสัมพันธ์ระหว่างผลการวิเคราะห์แบบพหุคูณเชิงเส้นกับค่าความร้อนดังแสดงในตารางที่ 4 จะเห็นว่าค่าความร้อนมีความสัมพันธ์กับค่าคาร์บอนคงตัว ผลรวมของความชื้นกับค่า ผลรวมของสารระเหยกับค่า และผลรวมของคาร์บอนคงตัวกับสารระเหย สูง (มีค่าเข้าใกล้ 1) โดยสังเกตจากค่า  $P = 0.000$  จากค่าความสัมพันธ์ (correlation) ดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าข้อมูลชุดที่ใช้ศึกษามีค่าความร้อนที่สัมพันธ์โดยตรงกับผลการวิเคราะห์แบบพหุคูณเชิงเส้น ดังนั้นจึงสามารถใช้ข้อมูลชุดนี้ในการศึกษาความสัมพันธ์เพื่อใช้เป็นแนวทางในการประมาณค่าความร้อนจากผลการวิเคราะห์แบบพหุคูณเชิงเส้น
- 4.2 หลังจากใช้วิธีวิเคราะห์แบบถดถอย (regression analysis) กับข้อมูลชุดที่ใช้ศึกษาพบว่าได้ความสัมพันธ์ในรูปแบบการดังแสดงในตารางที่ 5 สมการทั้งหมดในตารางที่ 5 พิจารณาจากสมการที่ให้ค่า R square ตั้งแต่ร้อยละ 80 (หรือ 0.8) โดยสมการที่ได้ทั้งหมดเป็นไปตามค่าความสัมพันธ์ที่พิจารณาจาก Pearson correlation ในตารางที่ 4 จะเห็นว่าสมการที่ 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10 และ Goutal เป็นสมการเส้นตรง (linear) นอกนั้นเป็นสมการแบบไม่ใช้เส้นตรง (non linear)
- 4.3 แต่สมการที่ 1, 2, 3, 4 และ 9 เป็นสมการกำลังหนึ่งที่ตัวแปรอยู่ในเทอม (term) เดียวกันทำให้กราฟที่ได้เป็นเส้นตรง ส่วนสมการอื่นถึงแม้ว่าจะอยู่ในรูปกำลังหนึ่งเหมือนกัน (สมการที่ 8, 10 และ Goutal) แต่มีหลายตัวแปร ดังนั้นผลของตัวแปรแต่ละตัวจะมีผลซึ่งกันและกันนอกเหนือจากผลต่อค่าความร้อนแต่เพียงอย่างเดียวจึงทำให้กราฟที่ได้ไม่เป็นเส้นตรง
- 4.4 เมื่อแทนค่าตัวแปรที่เป็นผลจากการวิเคราะห์แบบพหุคูณเชิงเส้นในสมการที่ได้ในตารางที่ 5 จะให้ผลดังแสดงในตารางที่ 6 และเพื่อแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณกับผลที่ได้จากการทดลองได้ชัดเจนยิ่งขึ้นจึงใช้กราฟที่พล็อตระหว่างค่าความร้อนกับตัวแปรต่าง ๆ ซึ่งแสดงในรูปที่ 2-17 จะเห็นว่า สมการที่ให้ค่า R square สูงจะให้ผลของค่าความร้อนที่คำนวณได้โดยสมการนั้นๆ ใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการทดลอง
- 4.5 เพื่อเป็นการเปรียบเทียบค่าความร้อนจากการคำนวณ โดยใช้สมการกับค่าความร้อนที่ได้จากการทดลองจึงใช้ค่าร้อยละของผลต่างเฉลี่ย และผลต่างสูงสุดเป็นเกณฑ์ในการเปรียบเทียบ พบว่า ร้อยละของผลต่างเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 6.2-11.6 และร้อยละของผลต่างสูงสุดอยู่ในช่วง 15.6-59.4
- 4.6 พบว่าร้อยละของผลต่างเฉลี่ยให้ค่าต่ำกว่าเมื่อค่า R square สูง ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ที่เป็นไปตามความคาดหมายและสามารถใช้ในการพิจารณาเลือกสมการที่จะทำการศึกษา
- 4.7 นอกจากค่า R square และค่าร้อยละของผลต่างเฉลี่ยแล้ว ค่าของร้อยละผลต่างสูงสุดก็เป็นอีกข้อมูลหนึ่งที่สามารถใช้ในการพิจารณาประกอบ เพื่อเลือกสมการที่เหมาะสมมาใช้ เพราะค่าร้อยละผลต่างสูงสุดเป็นค่าที่บอกถึงความเบี่ยงเบนของค่าจากการคำนวณ ไปจากการทดลองมากน้อยเพียงใด
- 4.8 ดังนั้นถึงแม้ว่าสมการที่ได้ส่วนใหญ่จะมีความเหมาะสมกับข้อมูลทั้งหมดที่ใช้ศึกษาเมื่อพิจารณาจากค่า R square อย่างไรก็ตามควรพิจารณาช่วงที่เหมาะสมของตัวแปรที่จะใช้กับสมการนั้น ๆ ควบคู่กันด้วย

เพราะบางสมการสามารถใช้ได้ดีในบางช่วงของตัวแปรเท่านั้น ไม่สามารถใช้ได้กับตัวแปรทุกค่า ซึ่งการพิจารณาประกอบกันจึงกล่าวจะช่วยเพิ่มความแม่นยำให้กับสูตรที่พัฒนาขึ้น

- 4.9 นอกจากนั้นหลังจากที่ได้สมการที่เหมาะสมแล้วและพิจารณาจากกราฟว่าช่วงใดของแต่ละตัวแปรให้การคำนวณที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง จากนั้นตัดตัวแปรที่อยู่นอกช่วงที่ต้องการออก จากนั้นนำข้อมูลที่เหลือมาวิเคราะห์แบบถดถอยซ้ำอีกครั้งจะพบว่าสมการที่ได้ใหม่จะมีความแม่นยำมากขึ้นกว่าเดิม เช่น ในสมการที่ 5 เมื่อเลือกข้อมูลเฉพาะช่วงคาร์บอนคงตัวที่อยู่ระหว่างร้อยละ 35-46 มาทำการวิเคราะห์แบบถดถอยซ้ำอีกครั้งหนึ่ง พบว่าได้ค่า R square เป็น 82.1 ค่าร้อยละของผลต่างเฉลี่ยใหม่คือ 3.3 ในขณะที่ค่า ร้อยละของผลต่างสูงสุดเหลือเพียง 7.1 เท่านั้น แต่ข้อมูลที่ถูกคัดเลือกใหม่เหลืออยู่เพียง 10 ตัวอย่างเท่านั้นซึ่งไม่อาจจะบอกได้ว่าแนวโน้มของความสัมพันธ์ใหม่ที่ได้เป็นตัวแทนที่ดีเพียงพอ
- 4.10 เมื่อทดลองใช้สมการที่ได้จากการศึกษาตัวอย่างถ่านหินของตุรกี (4) โดยใช้สมการที่ 6 และ 8 (ของบทนำ) เมื่อคำนวณจากสภาพอบแห้งของตัวอย่าง พบว่าได้ค่า R square ร้อยละ 75.2 และ 80.2 ตามลำดับ ในขณะที่ร้อยละของผลต่างเฉลี่ย เป็น 15.4 และ 11.5 (ตารางที่ 9) จึงอาจกล่าวได้ว่าสมการที่ให้ค่าดีในการศึกษาหนึ่งอาจจะไม่เหมาะกับข้อมูลในชุดอื่น จึงต้องมีการพิจารณาเปรียบเทียบในการเลือกใช้ให้เหมาะสม
- 4.11 การจะเลือกใช้สมการใดในการใช้งานนั้นขึ้นอยู่กับข้อมูลที่มีอยู่ เช่น สมการที่ 1 และ 2 เป็นสมการในรูปของตัวแปรเดียว จึงเป็นการสะดวกสำหรับผู้ที่มิตัวอย่างถ่านหินที่ทราบปริมาณของถ่านหรือคาร์บอนคงตัวเพียงค่าใดค่าหนึ่งก็สามารถคำนวณหาค่าความร้อนอย่างคร่าว ๆ จากสมการที่ 1 หรือ 2 ในกรณีที่มิข้อมูลการวิเคราะห์แบบพรอกซิเมคทั้งชุดก็สามารถเลือกใช้สมการที่ 10 ในการคำนวณหาค่าความร้อนซึ่งจะให้ค่าความถูกต้องที่มากกว่าการใช้สมการตัวแปรเดียว
- 4.12 อย่างไรก็ตามในการใช้ค่าความร้อนเป็นเกณฑ์กำหนดในการซื้อขายมักจะกำหนดเป็นช่วงหรือค่าเฉลี่ยดังที่ยกตัวอย่างในหัวข้อที่ 1 ดังนั้นค่าทำนายที่ได้จากการแทนค่าในสมการที่พัฒนาได้ดังกล่าวจึงสามารถใช้เป็นค่าประมาณที่มีความถูกต้องในระดับหนึ่งแม้ว่าตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาชุดนี้ค่อนข้างมีความหลากหลาย
- 4.13 การศึกษานี้เป็นเพียงแนวทางหนึ่งที่สามารถประยุกต์ใช้กับข้อมูลอื่น ๆ ของถ่านหินลิกไนต์ที่มีลักษณะเดียวกันเพื่อหาความสัมพันธ์ของข้อมูลแต่ละชุด มีประโยชน์ในการประมาณค่าที่ต้องการศึกษาโดยอาศัยข้อมูลที่มีความสัมพันธ์กัน ข้อที่ควรคำนึงถึงคือจำนวนข้อมูลที่ใช้ต้องมีมากพอสมควรที่จะเป็นตัวแทนของชุดความสัมพันธ์ที่ต้องการศึกษา เพื่อที่จะได้ผลที่ดีมีความแม่นยำสูง

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ คุณศิริวรรณ ศิลป์สกุลสุข นักวิทยาศาสตร์ 7 ว กลุ่มงานเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์ ที่เป็นที่ปรึกษาและให้คำแนะนำ ที่เป็นประโยชน์ตลอดระยะเวลาที่ศึกษางานชิ้นนี้

## เอกสารอ้างอิง

1. เกริกชัย ตุกาญจน์จิที. **ไอน้ำและพลังงานจากถ่านหิน**. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2529. หน้า 1-15.
2. อุบลศรี ชัยสาม และ เขาวลัักษณ์ นิสสภา. **คุณลักษณะของแร่ ตามมาตรฐานการใช้งานและมาตรฐานการซื้อขายในตลาดแร่**. ฝ่ายสถิติ กองเศรษฐกิจและเผยแพร่กรมทรัพยากรธรณี. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์ชุมนุมสหกรณ์การเกษตรแห่งประเทศไทย, 2526. หน้า 59-63.
3. American Society for Testing and Materials. **Annual book of ASTM standards: petroleum products, lubricants and fossil fuel**. section 5. vol. 05.05. Washington, DC.: ASTM, 1997.
4. Kucukbayrak, S., et al. Estimation of calorific values of Turkish lignite. **Fuel**, 1991, vol. 70, p. 979-981.
5. Miller, JC. and Miller, JN. **Statistics for analytical chemistry**. 3<sup>rd</sup> ed. London: Ellis Horwood, 1993. p. 133-135.
6. Moore, ES. **Coal**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 1940. p. 28-91.
7. Unsworth, JF., Barratt DJ. and Roberts, PT. **Coal quality and combustion performance**. Amsterdam: Elsevier, 1991. p. 17-21.

**ภาคผนวก**



**ภาคผนวก ก.**

ค่า R square ( $R^2$ ) ซึ่งเป็นค่า coefficient of determination เป็นค่าที่บอกถึงความใกล้เคียงของค่าที่ได้จากการคำนวณกับค่าที่ได้จริงจากการทดลอง จะมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 (0-100%) ถ้าค่าเข้าใกล้ 1 (100%) มากเท่าไร แสดงว่าผลจากการคำนวณใกล้เคียงกับค่าจริงมากเท่านั้น

การคำนวณค่า R square สามารถคำนวณโดยใช้สูตรดังต่อไปนี้<sup>(5)</sup>

$$R^2 = \frac{\text{SS due to regression}}{\text{Total SS}}$$

เมื่อ  $\text{SS due to regression} = \sum [\hat{Y}_i - \bar{Y}]^2$

โดยที่  $\hat{Y}_i$  คือค่าที่ได้จากการคำนวณ

$\bar{Y}$  คือค่าเฉลี่ยของค่าที่ได้จากการทดลองทั้งหมด

$$\text{Total SS} = \sum [Y_i - \bar{Y}]^2$$

โดยที่  $Y_i$  คือค่าจริงที่ได้จากการทดลอง

**ภาคผนวก ข.**

ผลการวิเคราะห์ข้อมูลแบบถดถอย (Regression Analysis) ของข้อมูลทั้งหมดซึ่งให้ผลดังแสดงในหัวข้อที่ 3 ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Minitab

**Regression Analysis ของสมการที่ 1**

The regression equation is  
Calorific Value = 7002 - 81.5 Ash

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	7001.7	161.7	43.30	0.000
Ash	-81.490	5.793	-14.07	0.000

S = 458.3      R-Sq = 88.8%      R-Sq(adj) = 88.3%

Analysis of Variance					
Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	41557488	41557488	197.88	0.000
Residual Error	25	5250297	210012		
Total	26	46807785			

**Unusual Observations**

Obs	Ash	Calorifi	Fit	StDev Fit	Residual	St Resid
17	7.5	7279.1	6390.5	127.5	888.6	2.02R

R denotes an observation with a large standardized residual

### Regression Analysis ของสมการที่ 2

The regression equation is  
 Calorific Value = 976 + 103 Fixed Carbon

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	976.4	428.0	2.28	0.031
Fixed Ca	102.57	10.25	10.01	0.000

S = 611.5      R-Sq = 80.0%      R-Sq(adj) = 79.2%

#### Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	37458788	37458788	100.17	0.000
Residual Error	25	9348997	373960		
Total	26	46807785			

#### Unusual Observations

Obs	Fixed Ca	Calorifi	Fit	StDev Fit	Residual	St Resid
6	61.2	5362	7254	246	-1892	-3.38R
8	30.3	2590	4084	155	-1494	-2.53R

R denotes an observation with a large standardized residual

### Regression Analysis ของสมการที่ 3

The regression equation is  
 Calorific Value = 7881 - 70.6 Moisture+Ash

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	7880.9	300.5	26.22	0.000
Moisture	-70.644	7.018	-10.07	0.000

S = 608.7      R-Sq = 80.2%      R-Sq(adj) = 79.4%

#### Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	37544501	37544501	101.33	0.000
Residual Error	25	9263284	370531		
Total	26	46807785			

#### Unusual Observations

Obs	Moisture	Calorifi	Fit	StDev Fit	Residual	St Resid
8	53.2	2590	4123	152	-1532	-2.60R
21	77.5	3442	2406	292	1036	1.94 X

R denotes an observation with a large standardized residual  
 X denotes an observation whose X value gives it large influence.

### Regression Analysis ของสมการที่ 4

The regression equation is  
 Calorific Value = 11214 - 102 VM+Ash

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	11213.9	615.3	18.23	0.000
VM+Ash	-102.28	10.10	-10.13	0.000

S = 605.7      R-Sq = 80.4%      R-Sq(adj) = 79.6%

#### Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	37635950	37635950	102.59	0.000
Residual Error	25	9171835	366873		
Total	26	46807785			

#### Unusual Observations

Obs	VM+Ash	Calorifi	Fit	StDev Fit	Residual	St Resid
6	38.9	5362	7235	241	-1873	-3.37R
8	69.8	2590	4075	154	-1484	-2.53R

R denotes an observation with a large standardized residual

### Polynomial Regression ของสมการที่ 5

$$Y = -12.7443 + 156.030X - 0.663638X^{**2}$$

Y = calorific value

X = Fixed carbon

R-Sq = 80.6 %

#### Analysis of Variance

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	37712923	18856461	49.7594	2.90E-09
Error	24	9094863	378953		
Total	26	46807785			

SOURCE	DF	Seq SS	F	P
Linear	1	37458788	100.168	3.15E-10
Quadratic	1	254135	0.670624	0.420892

### Polynomial Regression ของสมการที่ 6

$$Y = 8828.41 - 124.278X + 0.636670X^{**2}$$

Y = Calorific value

X = moisture + Ash

R-Sq = 83.5 %

Analysis of Variance

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	39094633	19547317	60.8228	4.01E-10
Error	24	7713152	321381		
Total	26	46807785			

SOURCE	DF	Seq SS	F	P
Linear	1	37544501	101.326	2.81E-10
Quadratic	1	1550132	4.82334	3.80E-02

**Polynomial Regression ของสมการที่ 7**

$$Y = 9072.68 - 27.7327X - 0.624611X^{**2}$$

Y = Calorific value

X = VM + Ash

R-Sq = 80.9 %

Analysis of Variance

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	37862865	18931433	50.7947	2.37E-09
Error	24	8944920	372705		
Total	26	46807785			

SOURCE	DF	Seq SS	F	P
Linear	1	37635950	102.586	2.48E-10
Quadratic	1	226915	0.608833	0.442856

**Regression Analysis ของสมการที่ 8**

The regression equation is  
Calorific Value = 4765 - 55.8 Ash + 40.7 Fixed Carbon

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	4764.9	650.5	7.32	0.000
Ash	-55.810	8.746	-6.38	0.000
Fixed Ca	40.74	11.59	3.51	0.002

S = 380.1      R-Sq = 92.6%      R-Sq(adj) = 92.0%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	43341018	21670509	150.02	0.000
Residual Error	24	3466767	144449		
Total	26	46807785			

Source	DF	Seq SS
--------	----	--------

Ash 1 41557488  
 Fixed Ca 1 1783530

Unusual Observations

Obs	Ash	Calorifi	Fit	StDev Fit	Residual	St Resid
6	29.9	5361.8	5589.6	302.2	-227.8	-0.99 X
21	50.3	3442.3	2748.0	154.9	694.3	2.00R

R denotes an observation with a large standardized residual  
 X denotes an observation whose X value gives it large influence.

**Regression Analysis ของสมการที่ 9**

The regression equation is  
 Calorific Value = - 1174 + 81.9 FC+VM

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	-1174.2	455.9	-2.58	0.016
FC+VM	81.865	5.841	14.02	0.000

S = 459.7      R-Sq = 88.7%      R-Sq(adj) = 88.3%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	41523955	41523955	196.47	0.000
Residual Error	25	5283830	211353		
Total	26	46807785			

**Regression Analysis ของสมการที่ 10**

The regression equation is  
 Calorific Value = 21890 - 12.6 Moisture - 226 Ash - 164 Volatile Matter  
 - 133 Fixed Carbon

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	21890	30462	0.72	0.480
Moisture	-12.60	10.81	-1.17	0.256
Ash	-225.8	303.5	-0.74	0.465
Volatile	-163.8	305.2	-0.54	0.597
Fixed Ca	-133.1	305.0	-0.44	0.667

S = 383.1      R-Sq = 93.1%      R-Sq(adj) = 91.8%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	4	43579278	10894819	74.24	0.000
Residual Error	22	3228507	146750		
Total	26	46807785			

Source	DF	Seq SS
Moisture	1	229745
Ash	1	42678344
Volatile	1	643254
Fixed Ca	1	27935

Unusual Observations

Obs	Moisture	Calorifi	Fit	StDev Fit	Residual	St Resid
6	2.7	5361.8	5487.0	316.2	-125.2	-0.58 X
21	27.2	3442.3	2627.7	187.7	814.6	2.44R
23	20.1	7060.1	7055.7	378.1	4.4	0.07 X

R denotes an observation with a large standardized residual  
 X denotes an observation whose X value gives it large influence.

**Regression Analysis ของค่า a ในสมการของ Goutal**

The regression equation is

$$a = 562 + 35531 \frac{1}{V} - 165877 \frac{1}{V^2} - 8194 \frac{1}{V^{(0.5)}}$$

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	561.9	779.8	0.72	0.478
1/V	35531	51236	0.69	0.495
1/V^2	-165877	229627	-0.72	0.477
1/V^(0.5)	-8194	12117	-0.68	0.506

S = 14.22      R-Sq = 4.9%      R-Sq(adj) = 0.0%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	3	238.4	79.5	0.39	0.759
Residual Error	23	4652.3	202.3		
Total	26	4890.7			

Source	DF	Seq SS
1/V	1	72.0
1/V^2	1	73.8
1/V^(0.5)	1	92.5

Unusual Observations

Obs	1/V	a	Fit	StDev Fit	Residual	St Resid
6	0.0777	38.16	37.99	14.22	0.17	1.08 X
8	0.0273	6.26	52.94	7.14	-46.68	-3.79R

R denotes an observation with a large standardized residual  
 X denotes an observation whose X value gives it large influence.

**Regression ของค่าความร้อนจากสมการของ Goutal เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง**

The regression equation is

$$y = 1020 + 0.793 x$$

y = calorific value from Goutal equation, x = calorific value from experiment

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	1019.6	213.0	4.79	0.000
x	0.79312	0.04047	19.60	0.000

S = 276.9      R-Sq = 93.9%      R-Sq(adj) = 93.6%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	29443621	29443621	384.12	0.000
Residual Error	25	1916310	76652		
Total	26	31359931			

### Regression ของสมการที่ 6 (บนหน้า 7)

The regression equation is  
 $y = 1362 + 0.852 x$

$y$  = calorific value from Eq 6 (ref),  $x$  = calorific value from experiment

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	1361.7	515.5	2.64	0.014
x	0.85225	0.09795	8.70	0.000

S = 670.1      R-Sq = 75.2%      R-Sq(adj) = 74.2%

#### Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	33997995	33997995	75.70	0.000
Residual Error	25	11227195	449088		
Total	26	45225190			

### Regression ของสมการที่ 8 (บนหน้า 7)

The regression equation is  
 $y = 706 + 0.834 x$

$y$  = calorific value from Eq 8 (ref),  $x$  = calorific value from experiment

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	705.7	435.9	1.62	0.118
x	0.83374	0.08283	10.07	0.000

S = 566.7      R-Sq = 80.2%      R-Sq(adj) = 79.4%

#### Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	32536965	32536965	101.33	0.000
Residual Error	25	8027784	321111		
Total	26	40564749			