

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง
นักวิทยาศาสตร์ 7 ว

การศึกษาการประเมินค่าความร้อนของถ่านหินโดยใช้ข้อมูล
จากการวิเคราะห์แบบอัลทิมิต

โดย

นางสาวกานดา โกมลวิฒนชัย

นักวิทยาศาสตร์ 6 ว

กลุ่มบริหารจัดการทดสอบความชำนาญ

สำนักบริหารและรับรองห้องปฏิบัติการ

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง
นักวิทยาศาสตร์ 7 ว

การศึกษาการประเมินค่าความร้อนของถ่านหินโดยใช้ข้อมูล
จากการวิเคราะห์แบบอัลทิมेट

เลขหมู่	๑๗/๒๕
	๑๖ ๕
เลขทะเบียน	12315
วันที่	19 / ต.ค. / 44

โดย

นางสาวกานดา โกมลวิมลชัย
นักวิทยาศาสตร์ 6 ว

ด้วยอภิหนักนทานการ จาก

กลุ่มบริหารจัดการทดสอบความชำนาญ
สำนักบริหารและรับรองห้องปฏิบัติการ
กรมวิทยาศาสตร์บริการ
กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

บทคัดย่อ

งานศึกษานี้เป็นการศึกษาการประมาณค่าความร้อนของตัวอย่างถ่านหินโดยใช้ข้อมูลจากการวิเคราะห์แบบอัลทิมेट (Ultimate analysis) ซึ่งประกอบด้วย เถ้า คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน กำมะถันและออกซิเจนโดยข้อมูลที่ใช้เป็นของตัวอย่างถ่านหิน 25 ตัวอย่าง ที่กลุ่มงานเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์ได้ทำการวิเคราะห์ ซึ่งมีปริมาณเถ้าอยู่ระหว่างร้อยละ 3.0-52.4 ปริมาณคาร์บอนร้อยละ 28.9-80.7 ปริมาณไฮโดรเจนร้อยละ 0.4-6.0 ปริมาณไนโตรเจนร้อยละ 0.39-1.7 ปริมาณกำมะถันร้อยละ 0.21-4.6 และปริมาณออกซิเจนร้อยละ 0.07-18.0 ซึ่งให้ค่าความร้อนอยู่ระหว่าง 2595-7360 แคลอรีต่อกรัม

ข้อมูลทั้งหมดถูกนำมาหาความสัมพันธ์ซึ่งกันและกันโดยพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ (Correlation coefficient) ของตัวแปรแต่ละตัวและตัวแปรที่มีความสัมพันธ์ต่อค่าความร้อนอย่างมีนัยสำคัญ ($P = 0.000$) จากนั้นจึงใช้วิธีการวิเคราะห์แบบถดถอย (Regression analysis) ทั้งแบบ เส้นตรงและแบบ Polynomial เพื่อตรวจสอบการที่ได้จากการวิเคราะห์ดังกล่าวมีความสัมพันธ์กันเพียงใด โดยอาศัยค่า R square เป็นเกณฑ์ในการตัดสิน

จากการศึกษาได้สมการที่ได้จากการวิเคราะห์แบบถดถอย 16 สมการที่ให้ค่า R square อยู่ในเกณฑ์ (ตั้งแต่ร้อยละ 90 ขึ้นไป) โดยมีค่าของร้อยละผลต่างระหว่างผลการคำนวณโดยใช้สูตรกับค่าที่ได้จากการทดลองเฉลี่ยอยู่ระหว่างร้อยละ 3.4-6.9 ค่าร้อยละของผลต่างต่ำสุดอยู่ระหว่างร้อยละ 0.0-0.9 และ ค่าร้อยละผลต่างสูงสุดอยู่ระหว่างร้อยละ 9.2-23.8

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเปรียบเทียบข้อมูลชุดเดียวกันนี้กับสมการที่ได้จากเอกสารอ้างอิงอีก 4 สมการคือสมการของคูลอง สมการของพาร์ สมการของเซย์เลอร์ และสมการของกรูเมตส์และเควิส พบว่าถึงแม้ค่า R square ของสมการทั้ง 4 จะสูงกว่าเกณฑ์การพิจารณา แต่ค่าความร้อนที่คำนวณได้มีการเบี่ยงเบนจากค่าที่ได้จากการทดลองมากกว่าสมการที่ได้จากการวิเคราะห์แบบถดถอย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	i
สารบัญ	ii
สารบัญตาราง	iii
สารบัญภาพ	iv
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 คำนำ	1
1.2 ปัญหาและที่มา	7
1.3 วัตถุประสงค์	7
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	8
1.5 ระยะเวลาดำเนินการ	8
บทที่ 2 วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ	9
2.1 รายละเอียดตัวอย่าง	9
2.2 วัสดุ อุปกรณ์	9
2.3 สารเคมีและวิธีเตรียม	9
2.4 วิธีการ	10
บทที่ 3 ผลการทดลอง	17
3.1 ผลการวิเคราะห์แบบอัลทิมेटและค่าความร้อน	17
3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนและผลการวิเคราะห์แบบอัลทิมेट	17
3.3 ผลการทดสอบค่าความร้อนที่คำนวณจากสูตรตามเอกสารอ้างอิง	17
บทที่ 4 วิจารณ์ผลการทดลอง	38
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	41
กิตติกรรมประกาศ	42
เอกสารอ้างอิง	43
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. สูตรคำนวณค่า R square	44
ภาคผนวก ข. ผลการวิเคราะห์ข้อมูลแบบถดถอย	46

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์แบบอัลทิมิตและค่าความร้อน เมื่อใช้สภาพของตัวอย่างอบแห้งเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผลการวิเคราะห์	19-20
ตารางที่ 2 ความสัมพันธ์ของข้อมูล (Pearson Correlation)	21
ตารางที่ 3 สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนกับค่าจากการวิเคราะห์แบบอัลทิมิต	22
ตารางที่ 4 แสดงค่าความร้อน (cal/g) ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการในตารางที่ 3	23-26
ตารางที่ 5 ผลเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สูตรกับค่าที่ได้จากการทดลอง	27

บทที่ 1

บทนำ

1.1 คำนำ

ถ่านหินมีสถานะเป็นของแข็ง ไม่มีรูปผลึกที่แน่นอน โดยทั่วไปมีสีเข้มตั้งแต่สีน้ำตาลถึงสีดำสนิท ประกอบด้วย คาร์บอน สารระเหย ความชื้น และธาตุต่าง ๆ ในปริมาณน้อย ถ่านหินเป็นทรัพยากรที่มีคุณค่ามากเพราะเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญ

ถ่านหินเกิดจากการเปลี่ยนแปลงที่ใช้เวลาหลายล้านปีของซากพืชภายใต้ความดันและความร้อนกลายเป็นพีท (Peat) ลิกไนต์ (Lignite) ซับบิทูมินัส (Sub-bituminus) บิทูมินัส (Bituminus) และแอนทราไซต์ (Anthracite) ตามลำดับ ถ่านหินตามแหล่งต่าง ๆ ในโลกจึงมีสมบัติต่างกันขึ้นกับชนิดของซากพืช อายุการเปลี่ยนแปลงและสภาพแวดล้อมของแหล่งที่เกิด

1.1.1 การจำแนกถ่านหิน

การจำแนกถ่านหินมีหลายระบบ ที่ใช้กันมากได้แก่ การจำแนกถ่านหินตาม rank ค่า rank เป็นการวัดความสมบูรณ์ของการเปลี่ยนแปลงทางธรณีวิทยาที่กลายเป็นถ่านหิน American Society for Testing Materials (ASTM)⁽²⁾ ได้กำหนดค่าสมบัติของถ่านหินเป็นเกณฑ์ในการจำแนกถ่านหินเป็น แอนทราไซต์ บิทูมินัส ซับบิทูมินัส และลิกไนต์ ซึ่งลักษณะทั่วไปของถ่านหินดังกล่าวอธิบายโดยย่อได้ดังนี้

- ก. แอนทราไซต์ เป็นถ่านหินที่มีลักษณะดำเป็นเงามัน มีความวาวสูง มีปริมาณคาร์บอนสูงถึงร้อยละ 86 ขึ้นไป มีปริมาณความชื้นต่ำมากและมีค่าความร้อนสูง แต่จุดไฟติดยาก
- ข. บิทูมินัสเป็นถ่านหินเนื้อแน่น มีลักษณะแข็ง และมักจะประกอบขึ้นด้วยชั้นถ่านหินสีดำสนิทที่มีลักษณะเป็นมันวาว มีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 69 ถึง 86 และมีความชื้นร้อยละ 1.5 ถึง 7 ใช้เป็นถ่านหินเพื่อการถลุงโลหะได้
- ค. ซับบิทูมินัสมีลักษณะสีดำคล้ายขี้ผึ้ง มีปริมาณความชื้นประมาณร้อยละ 10 ถ่านหินประเภทนี้มีคุณค่ามากสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงผลิตไฟฟ้า
- ง. ลิกไนต์มีซากพืชเหลือปรากฏอยู่เล็กน้อย มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูงและมีปริมาณความชื้นสูงถึงร้อยละ 30 ถึง 70 เป็นถ่านหินที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง
- จ. พีทประกอบด้วยซากพืชซึ่งบางส่วนได้สลายตัวไปแล้ว มีปริมาณออกซิเจนและความชื้นสูง พีทนับว่าเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นแรกในขบวนการกลายเป็นถ่านหิน (Coalification process)

ในการจำแนกถ่านหินตาม rank นี้ถ้าเป็นถ่านหินประเภท higher-rank coal จะถูกจัดตามปริมาณร้อยละของคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) ในสภาพแห้ง แต่ถ้าเป็นถ่านหินประเภท Low-rank coal จะถูกจัดตามค่าความร้อนในสภาพชื้น

1.1.2 การวิเคราะห์ถ่านหิน

การวิเคราะห์ถ่านหินมีประโยชน์เพื่อ

- ก. การจำแนกถ่านหิน
- ข. การกำหนดราคาถ่านหินตามคุณภาพ
- ค. การควบคุมคุณภาพถ่านหิน
- ง. การเลือกใช้หรือออกแบบอุปกรณ์เผาไหม้
- จ. การคำนวณปริมาณ เช่น ปริมาณถ่านหินและปริมาณอากาศที่ต้องใช้ในการเผาไหม้ เป็นต้น

การวิเคราะห์ถ่านหินมีสองแนวทางคือ

1. การวิเคราะห์แบบพรอกซีเมต (Proximate analysis) ได้แก่การวิเคราะห์ ปริมาณคาร์บอนคงตัว สารระเหย (Volatile matter) เถ้า และความชื้น
2. การวิเคราะห์แบบอัลทิมेट (Ultimate analysis) ได้แก่การวิเคราะห์หาปริมาณ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน กำมะถัน และออกซิเจน การวิเคราะห์แบบอัลทิมेटนี้ไม่ใช่การวิเคราะห์ที่ทำกันเป็นประจำ แต่เป็นการวิเคราะห์ที่ใช้ประโยชน์ในการจัดประเภทถ่านหิน และมีประโยชน์ในการคำนวณเกี่ยวกับการเผาไหม้ เช่นการคำนวณปริมาณอากาศที่ต้องใช้ในการเผาไหม้ เป็นต้น

1.1.3 สมบัติของถ่านหิน

- กำมะถัน ในถ่านหินมักจะมีกำมะถันปนอยู่ในรูปของสารประกอบอินทรีย์ (Organic sulphur) นอกจากนี้กำมะถันยังมาจากแร่เหล็กไพไรต์ (Iron pyrites) และยิบซัม (Gypsum) ที่ปะปนมากับถ่านหิน เมื่อเกิดการเผาไหม้กำมะถันจะติดไฟได้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) พร้อมกับให้ความร้อนออกมา ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นมลสารที่จะเปลี่ยนแปลงเป็นสารกัดกร่อนและเป็นอันตรายต่อสุขภาพได้
- ค่าความร้อน (Calorific value หรือ Heating value) คือปริมาณความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้ถ่านหินหนึ่งหน่วยน้ำหนักอย่างสมบูรณ์ ค่าความร้อนนี้อาจรายงานได้ 2 วิธี คือ Gross calorific value (หรือ higher heating value) และ Net calorific value (หรือ lower heating value) Gross calorific value เป็นปริมาณความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้ถ่านหิน เมื่อไอน้ำในก๊าซที่เกิดขึ้นกลั่นตัวเป็นน้ำ หมายความว่าค่าความร้อนนี้รวมค่าความร้อนแฝง (Latent heat) ของน้ำด้วย ในทางปฏิบัติเราไม่ได้ใช้ประโยชน์จากค่าความร้อนแฝงของน้ำ จึงมีผู้ใช้ค่าความร้อนอีกค่าหนึ่ง ซึ่งต่ำกว่าเรียกว่า Net calorific value เป็นค่าความร้อนที่ไม่รวมค่าความร้อนแฝงของน้ำ

ค่า Gross calorific value อาจประมาณได้จากสมการของดูลอง (Dulong's formula)

$$Q = [8080 \times \%C + 34460 (\%H_2 - \%O_2 / 8) + 2250 \times \%S] / 100$$

โดยที่ Q คือ Gross calorific value มีหน่วยเป็น kcal/kg และ %C, %H₂, %O₂ และ %S เป็นปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจนและ กำมะถันในหน่วยร้อยละของถ่านหิน สมการดูลอง ใช้ประมาณค่า Gross calorific

value ของถ่านหินประเภท high rank ได้แก่ บิทูมินัส และแอนทราไซต์ ได้ดี แต่ถ้าใช้กับถ่านหินประเภท low rank แล้วค่าที่ได้ ไม่สู้จะดีนัก⁽¹⁾

1.1.4 ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงแข็งและเชื้อเพลิงเหลว

ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงแข็งหรือเชื้อเพลิงเหลวแสดงในรูปของจำนวนหน่วยความร้อนที่ปลดปล่อยออกมาเมื่อมีการเผาไหม้เชื้อเพลิงอย่างสมบูรณ์ หน่วยแบบ บริติช ค่าความร้อนจะแสดงในรูป British thermal units (Btu) ต่อปอนด์ หน่วย Btu เป็นปริมาณความร้อนที่ใช้ในการทำให้น้ำ 1 ปอนด์มีอุณหภูมิสูงขึ้น 1 องศาฟาเรนไฮต์ ที่อุณหภูมิ 60 องศาฟาเรนไฮต์ ในหน่วยเมตริก จะใช้หน่วย kilogramcentigrade (K.C.U.) ซึ่งเทียบเท่ากับปริมาณความร้อนที่ใช้ในการทำให้น้ำ 1 กก. มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศาเซลเซียสที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส

$$1 \text{ Btu} = 0.252 \text{ K.C.U.} \quad \text{และ} \quad 1 \text{ K.C.U.} = 3.9683 \text{ Btu}$$

การวิเคราะห์ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงมีหลายวิธีขึ้นกับความแม่นยำ ซึ่งอาจแบ่งออกได้เป็นวิธีตรง (direct method) และวิธีอ้อม (indirect method)

ก. วิธีตรง แบ่งออกได้ 3 แบบคือ

- การเผาถ่านหินที่ทราบน้ำหนัก (ไม่ว่าจะในรูปผงหรืออัดเม็ด) ในบรรยากาศของออกซิเจนที่ความดันอย่างน้อย 25 บรรยากาศ
- เผาถ่านหินที่ทราบน้ำหนัก ร่วมกับออกซิเจนในบรรยากาศปกติ
- เผาผงถ่านหินที่ทราบน้ำหนัก โดยคลุกกับของแข็งที่เผาไหม้ได้ง่ายเมื่อมีปริมาณออกซิเจนสูง เช่น โปแตสเซียมไนเตรด และ โปแตสเซียม คลอเรต หรือโซเดียม เปอร์ออกไซด์

สิ่งสำคัญของวิธีตรง ก็คือ หนึ่ง การเผาไหม้ต้องเกิดแบบสมบูรณ์ และสอง ต้องสามารถวิเคราะห์ปริมาณความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้ได้อย่างแม่นยำ

เพื่อให้ได้ตามเงื่อนไขข้อแรก ถ่านหินจะต้องถูกเผาในออกซิเจนที่ความดันอย่างน้อย 25 บรรยากาศ ซึ่งมีการแนะนำว่าถ่านหินควรอยู่ในรูปของการอัดเม็ด (เชื้อเพลิงแข็งบางประเภทไม่สามารถอัดเป็นเม็ดได้ในความดันสูงเช่น ไม้ ถ่านในดิน แอนทราไซต์) เนื่องจากถ้าเผาในลักษณะเป็นผงบางส่วนอาจจะไม่ถูกเผา ถ้าความดันของออกซิเจนน้อยกว่า 25 บรรยากาศ มีโอกาสที่การเผาไหม้จะไม่สมบูรณ์ ถึงแม้ว่าปริมาณออกซิเจนจะสูงกว่าที่กำหนดไว้ก็ตาม

ข. วิธีอ้อม (การหาค่าความร้อนโดยการคำนวณ)

มีความพยายามในการหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนของถ่านหินกับค่าที่ได้จากการวิเคราะห์แบบอัลทิเมตหรือพรอคซิเมตมาเป็นเวลานานแล้ว พบว่าผลต่างที่ไม่สามารถอธิบายได้ระหว่างค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณกับค่าที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการนั้นน่าจะเกิดจากองค์ประกอบทางเคมีและสารประกอบอื่น ๆ ที่รวมตัวกันเป็นถ่านหิน

สูตรที่ใช้ผลการวิเคราะห์แบบอัลทิเมตในการคำนวณค่าความร้อน สูตรหนึ่งซึ่งเป็นที่รู้จักกันดีที่สุดคือสูตรของดูลอง แต่ในเวลาต่อมาพบว่าสูตรของดูลองนั้นยังไม่สามารถใช้ได้กับถ่านหินทุกประเภทจึงมีการประยุกต์สูตรของดูลองโดยนักวิทยาศาสตร์อีกหลายคน เพื่อให้ใช้ได้กว้างขวางยิ่งขึ้น

1.1.5 สูตรของคูลอง (Dulong's formula)⁽³⁾

สมการที่ค่าแก้และค่อนข้างแม่นยำที่สุดที่ใช้ในการคำนวณค่าความร้อนของถ่านหินจากอัตราส่วนของคาร์บอน และไฮโดรเจนที่ได้จากการวิเคราะห์แบบอัลทิเมตคือ สูตรของคูลอง โดยเริ่มต้นจาก

$$Q = 1/100 [8080 C + 34400 (H - O/8)] \quad \text{cal/g} \quad (1)$$

เมื่อ Q คือ ค่าความร้อน (gross calorific value) ของเชื้อเพลิง

C, H, O คือร้อยละของคาร์บอน ไฮโดรเจนและออกซิเจนในถ่านหิน

ผลสรุปที่ได้จากสูตรของคูลอง

1. ค่าความร้อนแบบกรอส ของคาร์บอน ไฮโดรเจนในถ่านหินเท่ากับ 8,080 และ 34,400 cal/g ตามลำดับ
2. ออกซิเจนนั้นรวมตัวกับไฮโดรเจนในรูปของน้ำ ดังนั้น ไฮโดรเจนส่วนที่เหลือที่ใช้ในการเผาไหม้จะเท่ากับ $H - O/8$
3. ความร้อนที่เกิดจากการรวมตัวของถ่านหินเท่ากับศูนย์

ผลสรุปข้อสุดท้ายนั้นไม่ถูกต้อง เพราะความร้อนที่ใช้ในการรวมตัวของไม้มีค่าประมาณ 1,000 Btu/lb และความร้อนปริมาณนี้ก็ถูกปลดปล่อยออกมาในขณะที่เผาไหม้ไม้นั้น ถ่านหินนั้นมีสมมติฐานว่าเกิดมาจากซากไม้ซึ่งสมบัติดังกล่าวยังคงอยู่ โดยขึ้นกับปริมาณทางเคมีที่เกิดแทนที่ในระหว่างขบวนการเปลี่ยนแปลงจากไม้เป็นถ่านหิน ตัวอย่างเช่น ในถ่านหินประเภท low rank บิทูมินัสสลายตัว โดยปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (exothermic) จะปลดปล่อยพลังงานออกมาประมาณ 100 Btu/lb ซึ่งต่างจากแอนทราไซต์ ที่ไม่มีการดูดกลืนหรือปลดปล่อยพลังงานออกมาในขณะที่สลายตัว

สูตรของคูลองอาจจะแสดงในหน่วยแบบอังกฤษ ซึ่งรวมกำมะถันไว้ในสมการด้วย

$$Q = 146 C + 620 (H - O/8) + 40S \quad \text{Btu/lb} \quad (2)$$

หรือ $1/100 [8080 \text{ Carbon} + 34460 (\text{Hydrogen} - \text{Oxygen}/8) + 2250 \text{ Sulphur}] \quad \text{cal/g}$

เมื่อ S คือร้อยละของกำมะถันในถ่านหิน⁽⁴⁾

ในทางปฏิบัติสมการทั้งสองสามารถใช้ได้ดีพอสมควร แต่ถ้าถ่านหินซึ่งมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่วงร้อยละ 78 ถึง 86 เมื่อใช้สมการของคูลองพบว่ามีความคลาดเคลื่อนจากการวิเคราะห์โดยการใช้ออบมัลติเมตริกในช่อง ± 150 Btu ถ้าปริมาณคาร์บอนสูงกว่าร้อยละ 86 พบว่าค่าความแตกต่างระหว่างวิธีทั้งสองจะยิ่งเพิ่มมากขึ้น และถ้าปริมาณคาร์บอนสูงกว่าร้อยละ 90 สมการของคูลองจะไม่สามารถใช้ได้ ถ้าปริมาณ "ออกซิเจน" ในถ่านหินสูงกว่าร้อยละ 7 พบว่าความแม่นยำของผลที่คำนวณจากสมการของคูลองไม่น่าเชื่อถือนัก

เพื่อหลีกเลี่ยงการต้องวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจนในตัวอย่างถ่านหินโดยใช้เครื่องมือในห้องปฏิบัติการในปี ค.ศ. 1907 Parr⁽⁷⁾ จึงใช้ค่าไฮโดรเจน ("H") ที่ไม่ได้รวมกับออกซิเจนในรูปของน้ำ แต่ได้จากการประมาณจากกราฟซึ่งเป็นความสัมพันธ์ของไฮโดรเจนที่รวมตัวอยู่กับคาร์บอนระเหย และเขายังแสดงให้เห็นว่าค่าไฮโดรเจนที่

เขาใช้แทนค่าในสูตรของคูลอง (สมการที่ 1) ให้ผลในทางปฏิบัติที่น่าพอใจเทียบเท่ากับผลจากสูตรดั้งเดิมและยังสามารถใช้ได้ได้ง่ายกว่า ดังแสดงในสูตรใหม่

$$\text{ค่าความร้อน (แคลอรี/กรัม)} = 8,080 C + 34,500 "H" + 2,250 S \quad (3)$$

A.C. Seyler ได้ปรับปรุงสมการของคูลองโดยการนำค่าความร้อนจากการรวมตัว (เช่นความร้อนจากผลต่างระหว่างความร้อนจากการเผาไหม้ถ่านหินกับเผาไหม้แต่ละธาตุ) ของถ่านหินกับปริมาณของ "ออกซิเจน" มาพลอตแล้วความสัมพันธ์ เขาพบว่าอัตราส่วนของการรวมตัวกับปริมาณของ "ออกซิเจน" ในหน่วยร้อยละ อยู่ในรูปเส้นตรง

1.1.6 สูตรของเซย์เลอร์ (Seyler's formula)^{(3),(4)}

เซย์เลอร์ปรับปรุงสูตรของคูลองเพื่อให้ใช้ได้เมื่อถ่านหินมีสมบัติคายความร้อนเพิ่มขึ้นในขณะที่ rank ลดลง และยังแสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของ คาร์บอน ไฮโดรเจน สารระเหย และค่าความร้อน ซึ่งใช้ในการพิจารณาถึงสมบัติทาง petrological ดังต่อไปนี้

1. ปรับปรุงสูตรของคูลองโดยการละแฟคเตอร์ $\left(H - \frac{O}{8} \right)$ ได้สมการใหม่เป็น

$$Q_D = 388 H + 124 C - 4270 \quad \text{cal/g} \quad (4)$$

2. สำหรับการสลายตัวแบบคายความร้อนของถ่านหินประเภท low rank หรือถ่านหินที่มีปริมาณออกซิเจนสูงกว่าร้อยละ 10 และมีปริมาณคาร์บอนน้อยกว่าร้อยละ 83 ให้ใช้ค่าแก้ Q_g ดังสมการ

$$Q_g = Q_D + 1/4 O^2 \quad (5)$$

เมื่อ Q_D คือ gross calorific value ที่คำนวณได้จากสมการที่ (4)

Q_g คือ gross calorific value ที่รวมค่าแก้จากปฏิกิริยาแบบคายความร้อนแล้ว

3. ความสัมพันธ์ระหว่างสารระเหย และการวิเคราะห์แบบอัลทิเมตอยู่ในรูป

$$(a) \text{ V.M.} = 10.61 H - 1.24C + 84.15 \quad \text{สำหรับถ่านหินที่อยู่ใน rank ที่ต่ำกว่าแอนทราไซต์} \quad (6)$$

$$(b) \text{ Log V.M.} = 0.23364H - 0.02706C + 2.579 \quad \text{สำหรับแอนทราไซต์} \quad (7)$$

4. การคำนวณปริมาณคาร์บอน และไฮโดรเจน จากการวิเคราะห์ค่าความร้อนและสารระเหย (V.M.)

$$H = 0.069 (Q/100 + \text{V.M.}) - 2.86 \quad (8)$$

$$C = 0.59 (Q/100 - 1.1 \text{ V.M./3}) + 43.4 \quad (9)$$

ความแม่นยำของความสัมพันธ์ของเซย์เลอร์ (Seyler's relationship)

เมื่อคำนวณคาร์บอน ไฮโดรเจน สารระเหยและค่าความร้อนจากสมการที่ (4) ถึง (9)

สำหรับถ่านหินที่มีความวาว (bright coals)

ความแม่นยำ (accuracy) ของไฮโดรเจน อยู่ระหว่าง		± 0.05%
"	คาร์บอน	" ± 0.25%
"	สารระเหย	" ± 0.75%
"	ค่าความร้อน	" ± 25 cal/g

สำหรับถ่านหินแบบทึบแสง (dull coals)

ปริมาณไฮโดรเจนที่คำนวณได้มีค่าสูงกว่าค่าจริงประมาณ 0.14%-0.57%

ปริมาณคาร์บอนที่คำนวณได้มีค่าต่ำกว่าค่าจริงประมาณ 0.53%-1.88%

ปริมาณสารระเหยที่คำนวณได้มีค่าต่ำกว่าค่าจริงประมาณ 2.13%-8.38%

ในถ่านหินประเภททึบแสงและไม่เป็นมันวาว (durains) ผลต่างระหว่างค่าที่คำนวณจากสูตรกับค่าจากการทดลองจะน้อยลงถ้ามีสมบัติทาง petrological จัดอยู่ในประเภท grey durains แต่ผลต่างจะมีค่ามากขึ้นถ้าเป็นประเภท black durains

ค่าแก้จากสูตรสำหรับความแตกต่างระหว่าง Petrological type

ความคลาดเคลื่อนสูงสุดเกิดจากสมการที่ (6) และในสมการนี้เซย์เลอร์เพิ่มเทอมที่เรียกว่า "Volatile displacement"

$$V.M. = 10.61H - 1.24C - 84.15 + \Delta V \quad (10)$$

ค่า volatile displacement (ΔV) อาจจะได้จากการทดลองสำหรับถ่านหินทุกประเภทถ้ามีการวิเคราะห์แบบอัลทิมेट และทราบค่าสารระเหย

$$\text{เมื่อ} \quad \Delta V = V.M. - V_u \quad (11)$$

$V.M.$ = ค่าสารระเหยที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ

V_u = $V.M.$ ที่คำนวณได้จากสมการที่ (5) โดยสมมติว่าเป็นถ่านหินประเภทมีความวาว (Vitrain)⁽⁴⁾

1.1.7 สูตรของ E.S. Grumell และ I.A. Davies⁽⁵⁾

E.S. Grumell และ I.A. Davies ได้เสนอสูตร

$$Btu / lb = (6.543H + 403) (C/3 + H - [O - S]/8) \quad (12)$$

ซึ่งสมการนี้ตั้งบนสมมติฐานที่ว่าความร้อนที่เกิดจากเผาไหม้เชื้อเพลิงแปรผันตรงกับปริมาณอากาศที่ใช้ในการเผาไหม้ ดังนั้น

$$\text{Calorific value (C.V.)} = k(a - bC + H + cS - dO/8) \quad (13)$$

และจากการวิเคราะห์ค่าความร้อนและธาตุที่เป็นองค์ประกอบของถ่านหินเป็นจำนวนมากพอจะประเมินแฟคเตอร์ a, b, c และ d ได้ ซึ่งทำโดยการวิเคราะห์ถ่านหินจำนวน 63 ตัวอย่างและหลังการสับเปลี่ยนและจัดสมการใหม่จึงได้สูตรข้างต้น (12) ดังกล่าว ซึ่งสูตรของ Grumell และ Davies นี้ให้ผลแตกต่างจากการวิเคราะห์โดยตรงเพียงร้อยละ 1 ถึง 2 และสามารถใช้ได้กับถ่านหินที่มีปริมาณคาร์บอนตั้งแต่ร้อยละ 67 ถึงร้อยละ 92

กล่าวโดยสรุปผลจากการใช้สูตรในการคำนวณค่าความร้อนบางครั้งได้ค่าต่ำหรือบางครั้งก็สูงกว่าค่าที่ได้จากการวิเคราะห์จริง ซึ่งดูแล้วเหมือนไม่มีข้อสรุปที่แน่นอนระหว่างความสัมพันธ์ของผลที่ขัดแย้งกับองค์ประกอบในด้านหิน

ทั้งนี้อาจจะเกิดจาก (1) ข้อบกพร่องของสูตรเองหรือสมมติฐานที่ตั้งขึ้นในการสร้างสูตร (2) ค่าความร้อนที่วิเคราะห์ได้ขาดความแม่นยำ (3) ความคลาดเคลื่อนจากการวิเคราะห์แบบอัลทิมेट โดยมีความเกี่ยวข้องกับค่าของ "ออกซิเจน" ซึ่งได้จากค่าผลต่าง และมีผลติมาจากการขาดความแม่นยำในการวิเคราะห์ คาร์บอน ไฮโดรเจน เป็นต้น นอกจากนี้ยังมาจากค่าความไม่แน่นอนของผลต่างระหว่างปริมาณเถ้าที่ได้จากการเผาตัวอย่างกับปริมาณแร่ธาตุตั้งต้นที่เป็นองค์ประกอบในด้านหิน ซึ่งจนถึงขณะนี้ก็ยังไม่สามารถตัดสินได้ว่าค่าอธิบายใดถูกต้องเท่าที่เป็นไปได้ก็ก็ยังคงต้องทำการวิเคราะห์ทั้งค่าความร้อนและการวิเคราะห์แบบอัลทิมेट จากนั้นจึงนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างผลการวิเคราะห์ทั้งสอง⁽⁵⁾

1.2 ปัญหาและที่มา

เนื่องจากค่าความร้อนเป็นสมบัติหนึ่งที่ใช้ในการกำหนดคุณภาพของถ่านหิน จากการศึกษพบว่าค่าความร้อนมีความสัมพันธ์กับข้อมูลจากการวิเคราะห์แบบอัลทิมेट ซึ่งประกอบด้วยปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน กำมะถัน และเถ้า ซึ่งธาตุเหล่านี้จัดเป็นองค์ประกอบหลักของถ่านหิน โดยมีปริมาณแตกต่างกันไปตามระดับชั้น (rank) ของถ่านหิน ดังนั้นอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับถ่านหิน เช่นเหมืองถ่านหิน หรืออุตสาหกรรมที่ต้องใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง จึงจำเป็นต้องวิเคราะห์สมบัติของถ่านหินแบบอัลทิมेट เพื่อใช้ในการจัดระดับชั้น กำหนดราคาซื้อขาย หรือใช้เป็นข้อมูลในการควบคุมคุณภาพหรือตรวจรับสินค้า เป็นต้น จากข้อมูลดังกล่าวสามารถนำมาหาความสัมพันธ์กับค่าความร้อน และสร้างสูตรในการคำนวณค่าความร้อน โดยที่ไม่ต้องทำการทดลองโดยใช้เครื่องมือ (Bomb calorimeter) ถึงแม้ว่าได้มีผู้ทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนกับข้อมูลจากการวิเคราะห์แบบอัลทิมेटมาเป็นเวลานานแล้ว แต่ยังคงพบว่าความสัมพันธ์ที่ได้ขึ้นขึ้นกับชุดของตัวอย่างที่ทำการศึกษา ความแม่นยำการใช้สูตรที่มีอยู่แล้วจึงขึ้นกับองค์ประกอบของถ่านหินที่ทำการศึกษาคด้วย

และเนื่องจากกลุ่มเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์ โครงการเคมี มีตัวอย่างถ่านหินที่มีรายการวิเคราะห์ค่าความร้อน และวิเคราะห์แบบอัลทิมेटเป็นจำนวนมาก และองค์ประกอบมีความหลากหลาย ผู้ศึกษาจึงต้องการที่จะนำข้อมูลเหล่านี้มาศึกษาความสัมพันธ์เพื่อที่จะพัฒนาเป็นสมการหรือสูตรที่จะใช้สำหรับการคำนวณค่าความร้อนของถ่านหิน ซึ่งอาจจะเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่สนใจและศึกษาความสัมพันธ์ดังกล่าว

1.3 วัตถุประสงค์

1.3.1 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างข้อมูลจากการวิเคราะห์แบบอัลทิมेटกับค่าความร้อนซึ่งรวบรวมได้จากถ่านหินชนิดต่าง ๆ ซึ่งส่งมาวิเคราะห์ที่กรมวิทยาศาสตร์บริการ และหาสูตรซึ่งจะใช้ในการคำนวณค่าความร้อนในถ่านหินชนิดต่าง ๆ

1.3.2 เพื่อเปรียบเทียบให้เห็นความแตกต่างของค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยสูตรต่าง ๆ กับค่าที่ได้จากการทดลอง และเลือกสูตรที่ให้ค่าใกล้เคียงเพื่อนำไปประยุกต์ใช้อย่างเหมาะสม

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

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

1.5 ระยะเวลาดำเนินการ

มีนาคม ถึง กันยายน 2546 รวม 6 เดือน

บทที่ 2

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

2.1 รายละเอียดตัวอย่าง

เป็นตัวอย่างถ่านหินที่ส่งมาวิเคราะห์รายการค่าความร้อน และการวิเคราะห์แบบอัลทิเมต ในกลุ่มงานเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์ ซึ่งเป็นตัวอย่างที่ผู้ศึกษาได้รับมอบหมายให้ทำการวิเคราะห์และรวบรวมข้อมูลไว้

2.2 วัสดุ อุปกรณ์

- 2.2.1 ตู้อบ (Oven) ช่วงอุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส
- 2.2.2 เตาเผา (Furnace) ช่วงอุณหภูมิ 450-750 องศาเซลเซียส
- 2.2.3 บอมบ์แคลอริมิเตอร์ (Bomb Calorimeter) พร้อมอุปกรณ์ประกอบ ได้แก่ ออกซิเจนบอมบ์, bucket, ถ้วยโลหะสำหรับใส่ตัวอย่าง, ลวดนิกเกิล
- 2.2.4 CHN Analyzer รุ่น CHN-1000 ยี่ห้อ Leco พร้อมอุปกรณ์ประกอบ ได้แก่ combustion tube, quartz lance, crucible, และ ทินฟอยล์ (tin foil), ควอทซ์วูล (quartz wool)
- 2.2.5 เครื่องชั่ง (Analytical Balance) ทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 2.2.6 ถ้วยกระเบื้อง (Porcelain crucible)
- 2.2.7 กุชครูซีเบิ้ล (Gooch crucible)
- 2.2.8 ขวดชั่ง (Weighing Bottle)
- 2.2.9 เดซิกเคเตอร์ (Desiccator)
- 2.2.10 แร้ง (Sieve) หมายเลข 60
- 2.2.11 เครื่องประมวลผล (Computer)
- 2.2.12 ลวดนิกเกิล
- 2.2.13 กระดาษกรองหมายเลข 4 และกระดาษกรองใยแก้ว GA/A (glass microfibre paper)
- 2.2.14 เครื่องแก้ว

2.3 สารเคมีและวิธีเตรียม

- 2.3.1 แก๊สออกซิเจน ความบริสุทธิ์ 99.99%
- 2.3.2 แก๊สฮีเลียม ความบริสุทธิ์ 99.99%
- 2.3.3 แอร์ซีโร (Air zero)
- 2.3.4 ถ่านหินอ้างอิงมาตรฐาน
- 2.3.5 โซเดียมคาร์บอเนต AR grade
- 2.3.6 แบเรียมคลอไรด์ AR grade

- 2.3.7 โบรมีน AR grade
- 2.3.8 กรดไฮโดรคลอริก ความถ่วงจำเพาะ 1.19
- 2.3.9 สารละลายแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ ความถ่วงจำเพาะ 0.90
- 2.3.10 เมทิลเรด Indicator grade
- 2.3.11 เอทานอล AR grade
- 2.3.12 สารละลายมาตรฐาน โซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.0710 นอร์มัล (1 มิลลิลิตร = 1 แคลอรี)
เตรียมโดยละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่อบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมงปริมาณ 3.76 กรัม ด้วยน้ำกลั่นและปรับปริมาตรให้เป็น 1000 มิลลิลิตรในขวดปริมาตร
- 2.3.1 สารละลายเบเรียมคลอไรด์ความเข้มข้นร้อยละ 10 เตรียมโดยละลาย $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 100 กรัมด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตรในขวดปริมาตร
- 2.3.13 สารละลายอิ่มตัว โบรมีน (saturated bromine water)
เตรียมโดยละลายโบรมีนลงในน้ำกลั่นจนกระทั่งอิ่มตัว เก็บในขวดสีชา
- 2.3.14 สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1:1
เตรียมโดยเทกรดไฮโดรคลอริกที่มีความถ่วงจำเพาะ 1.19 ปริมาตร 500 มิลลิลิตรลงในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตรซึ่งบรรจุในบีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร คนให้เข้ากันทิ้งให้เย็นแล้วเก็บในขวดสารเคมี
- 2.3.14 สารละลายเอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 90
เตรียมโดยปีเปตเอทานอล 90 มิลลิลิตร ลงในขวดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น
- 2.3.15 สารละลายเมทิลเรดความเข้มข้นร้อยละ 0.1
เตรียมโดยละลายเมทิลเรด 0.1 กรัมในสารละลายเอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 90 ปริมาตร 100 มิลลิลิตร กรองแล้วเก็บในขวดสีชา

2.4 วิธีการ

- 2.4.1 ขั้นตอนการศึกษา
 - 2.4.1.1 ศึกษางานศึกษาการคำนวณการประมาณค่าความร้อนของถ่านหินและเชื้อเพลิงแข็งชนิดต่าง ๆ จากเอกสารอ้างอิง
 - 2.4.1.2 กำหนดขั้นตอนการศึกษา
 - 2.4.1.3 รวบรวมข้อมูลจากตัวอย่างถ่านหินที่ได้ทำการวิเคราะห์แบบอัลทิมेटและค่าความร้อน
 - 2.4.1.4 หาความสัมพันธ์เชิงสถิติระหว่างตัวแปรแต่ละตัว
 - 2.4.1.5 ทดลองใช้การวิเคราะห์แบบถดถอย (Regression Analysis) เพื่อหาสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรจากข้อมูลการวิเคราะห์แบบอัลทิมेटกับค่าความร้อน ที่เหมาะสมโดยพิจารณาจากค่า R square ของแต่ละสมการ
 - 2.4.1.6 คัดเลือกสมการที่ให้ค่า R square มากกว่าร้อยละ 90 มาดำเนินการในขั้นตอนต่อไป

2.4.1.7 แทนค่าตัวแปรแต่ละตัวที่เกี่ยวข้องในสมการและคำนวณค่าความร้อน โดยใช้สมการในข้อ 2.4.1.6 และจากเอกสารอ้างอิง

2.4.1.8 เปรียบเทียบค่าความร้อนที่คำนวณได้จากสมการต่าง ๆ กับค่าที่ได้จากการทดลอง

2.4.2 วิธีการศึกษา

2.4.2.1 การเลือกและเตรียมตัวอย่างถ่านหิน

รวบรวมข้อมูลจากตัวอย่างถ่านหินที่ผู้ศึกษาได้เคยทำการวิเคราะห์ จำนวน 25 ตัวอย่างซึ่งมีรายการวิเคราะห์แบบอัลทิมेट และค่าความร้อนในตัวอย่างเดียวกัน โดยสุ่มตัวอย่างตามวิธี ASTM⁽²⁾ แล้วบดตัวอย่างให้ละเอียดจนสามารถผ่านร่งหมายเลข 60 (ขนาด 60 mesh) ได้

2.4.2.2 วิเคราะห์รายการค่าความร้อนและการวิเคราะห์แบบอัลทิมेट ตามมาตรฐาน ASTM⁽²⁾

• การวิเคราะห์แบบอัลทิมेट

เป็นการวิเคราะห์ปริมาณ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน กำมะถัน และเถ้า ตามวิธี ASTM D 3176 แล้วคำนวณออกซิเจนตามสูตร

ออกซิเจน (Oxygen), % = 100 - (carbon, % + hydrogen, % + nitrogen, % + sulphur, % + ash, %)

• ความชื้น

ความชื้นเป็นการวิเคราะห์น้ำหนักของตัวอย่างส่วนที่หายไปหลังจากอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามวิธี ASTM D 3173 โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. อบขวดชั่ง ที่อุณหภูมิ 105 ± 1 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นใน เดซิเคเตอร์ จนน้ำหนัก
2. ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม (ชั่งละเอียด ± 0.1 มิลลิกรัม) ใส่ในขวดชั่ง ที่ทราบน้ำหนัก
3. อบตัวอย่างโดยเปิดฝาขวดชั่ง ในตู้อบที่ตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากครบกำหนดเวลาเปิดตู้อบ ปิดฝาขวดชั่ง แล้วนำไปไว้ในเดซิเคเตอร์จนตัวอย่างเย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนัก และคำนวณค่าความชื้นตามสูตรดังต่อไปนี้

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

เมื่อ A = น้ำหนักตัวอย่างตั้งต้น, กรัม

B = น้ำหนักตัวอย่างหลังอบ, กรัม

• เถ้า

เถ้าเป็นการวิเคราะห์ส่วนที่เหลือหลังจากเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 700-750 องศาเซลเซียสจนตัวอย่างถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ตามวิธี ASTM D 3174 โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม (ชั่งละเอียด 0.1 มิลลิกรัม) ลงในถ้วยกระเบื้อง ที่อบแห้งและทราบน้ำหนัก
2. นำตัวอย่างใส่ในเตาเผาที่เย็นแล้วค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิโดยให้อุณหภูมิถึง 450 - 500 องศาเซลเซียส ภายใน 1 ชั่วโมง

- เพิ่มอุณหภูมิต่อไปจนกระทั่งถึง 700 - 750 องศาเซลเซียส ภายในชั่วโมงที่สอง เผาต่อที่อุณหภูมิ 700-750 องศาเซลเซียสอีก 2 ชั่วโมง (หรือจนตัวอย่างถูกเผาเป็นเถ้าอย่างสมบูรณ์)
- นำด้วยกระบือออกจากเตาทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก กำหนดปริมาณเถ้าตามสูตรด้านล่าง

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

เมื่อ A = น้ำหนักด้วยกระบือ และเถ้า, กรัม

B = น้ำหนักด้วยกระบือเปล่า, กรัม

C = น้ำหนักตัวอย่างตั้งต้น, กรัม

• ค่าความร้อน

ค่าความร้อนได้จากการเผาตัวอย่างภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนในแคลอรีมิเตอร์ที่ควบคุมด้วยระบบไมโครโพรเซสเซอร์ โดยเครื่องจะทำการวัดอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและคำนวณเป็นค่าความร้อน ตามวิธี ASTM D 1989 โดยมีขั้นตอนดังนี้

- ชั่งตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัม (ซึ่งละเอียด 0.0001 กรัม) ลงในถ้วยโลหะที่ใช้เฉพาะสำหรับเครื่องและวางลงบนฐานรองถ้วย
- ล้างตัวบอมบ์ให้ทั่วด้วยน้ำกลั่น และเติมน้ำกลั่น 1.0 มิลลิลิตร ลงในบอมบ์
- ประกอบลวดนิเกิลที่ทราบความยาวที่ใช้ช่วยในการจุดชนวนกับขั้วทั้งสองของบอมบ์ ประกอบอุปกรณ์ของบอมบ์ทั้งหมดเข้าด้วยกัน แล้วอัดแก๊สออกซิเจนอย่างช้า ๆ โดยใช้ความดันประมาณ 20 ถึง 30 atm
- เติมน้ำกลั่น 2000 ± 0.5 มิลลิลิตร ลงใน bucket ของแคลอรีมิเตอร์ โดยอุณหภูมิของน้ำนี้จะต่ำกว่าอุณหภูมิของ jacket ประมาณ 1-2 องศาเซลเซียส
- นำ bucket และ บอมบ์ ใส่ลงในแคลอรีมิเตอร์ ประกอบอุปกรณ์ทุกชิ้นตามคู่มือ และเริ่มเปิดเครื่อง
- ปล่อยให้เครื่องเข้าสู่สภาวะสมดุล โดยอุณหภูมิของเครื่องคงที่ภายใน 1 นาที หรือต่างกันไม่เกิน ± 0.002 องศาเซลเซียส
- จุดขั้ว (fire) ของบอมบ์ พร้อมกับเริ่มสังเกตและบันทึกอุณหภูมิ (t_c) และเวลา (a) เริ่มต้น อ่านอีกสองครั้งที่ 0.5 และ 1 นาที หลังจากการจุด อ่านและบันทึกต่อไปอีกทุก ๆ 1 นาทีจนกระทั่งอุณหภูมิที่อ่านได้คงที่หรือต่างกันไม่เกิน 0.002 องศาเซลเซียส (กำหนดให้อุณหภูมิสุดท้ายที่คงที่เป็น t_c และเวลาเป็น c)
- เปิดฝา jacket และนำบอมบ์ออกมา ปล่อยให้แก๊สช้า ๆ ด้วยอัตราการคงที่ให้หมดภายในเวลา 1 นาที เปิดฝาบอมบ์ และสังเกตภายในบอมบ์ถ้ามีเขม่าหรือส่วนที่เผาไหม้ไม่หมดให้ทิ้งตัวอย่างนั้นไปเสีย
- ล้างภายในบอมบ์ด้วยน้ำกลั่น เทสารละลายที่ล้างจากบอมบ์ลงในบีกเกอร์ เพื่อไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.0710 นอร์มัล (1 มิลลิลิตร = 1 แคลอรี) โดยใช้เมทิลเรดเป็นอินดิเคเตอร์ จนถึงจุดยุติ (สารละลายกลายเป็นสีเหลือง) บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตไว้
- วัดผลส่วนที่เหลือจากการเผาไหม้เพื่อหาค่าออกจากความยาวตั้งต้น

11. วิเคราะห์ปริมาณกำมะถัน จากนั้นคำนวณค่าความร้อนโดยหักค่าที่มีผลในเชิงบวกต่อค่าความร้อนดังต่อไปนี้

e_1 = ความร้อนจากการเกิดกรดไนตริก (HNO_3) (1 มิลลิลิตรของสารละลายมาตรฐาน โซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.0710 นอร์มัล เท่ากับ 1 แคลอรี)

e_2 = ความร้อนจากลวดจุดชนวน (ignition wire)

e_3 = ผลต่างของค่าความร้อนที่เกิดจากการเกิดกรดซัลฟูริกกับกรดไนตริก (13.17 คูณด้วยร้อยละของกำมะถันและคูณด้วยน้ำหนักของตัวอย่าง)

12. อุณหภูมิที่ใช้ในการคำนวณ

$$t = t_c - t_a$$

เมื่อ t = อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น, องศาเซลเซียส

t_a = อุณหภูมิเริ่มต้นเมื่อจุดชนวน ณ เวลา a

t_c = อุณหภูมิสุดท้ายที่อ่าน ณ เวลา c

13. คำนวณค่าความร้อนโดยใช้สูตร

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

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

t = อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (แสดงในข้อ 12), องศาเซลเซียส

E = พลังงานสมมูลย์ของบอมบ์ (energy equivalent), แคลอรี/องศาเซลเซียส

e_1, e_2, e_3 = ค่าแก้ดังแสดงในข้อ 11, แคลอรี

g = น้ำหนักตัวอย่าง, กรัม

• กำมะถัน

วิธีนี้เป็นวิธีการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันในตัวอย่างถ่านหินจากน้ำล้างที่ได้จากการเผาไหม้ด้วยบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ โดยใช้วิธีตกตะกอนกำมะถันให้อยู่ในรูปแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4) จากนั้นกรอง เผาตะกอนแล้วชั่งน้ำหนัก ตามวิธี ASTM D 3177 โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. หลังจากไทเทรตน้ำล้างบอมบ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ค่าความร้อนตามวิธีในข้อ 9 ด้วยสารละลายมาตรฐาน โซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.0710 นอร์มัล (1 มิลลิลิตร = 1 แคลอรี) โดยใช้ เมทิลเรดเป็นอินดิเคเตอร์ จนถึงจุดยุติ (สารละลายกลายเป็นสีเหลือง) บันทึกปริมาตรสารละลาย โซเดียมคาร์บอเนตไว้
2. นำสารละลายจากข้อ 1 มาเติมสารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 5 มิลลิลิตร จากนั้นให้ความร้อนจนกระทั่งเดือด แล้วกรองตะกอนผ่านกระดาษกรอง หมายเลข 4 ล้างตะกอนบนกระดาษกรองด้วยน้ำร้อน ประมาณ 5 ถึง 6 ครั้ง

- นำสารละลายที่กรองได้จากข้อ 2. มาเติม HCl (1:1) ประมาณ 10 มิลลิลิตร และสารละลายโบรมีนประมาณ 1 มิลลิลิตร ต้มสารละลายจนกระทั่งใสไม่มีสีจึงเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ความเข้มข้นร้อยละ 10 ปริมาณ 10 มิลลิลิตรพร้อมกับคนสารละลายขณะร้อน ทิ้งให้ตกตะกอนบนแท่นให้ความร้อน ประมาณ 2 ชั่วโมง หรือทิ้งค้างคืนที่อุณหภูมิห้อง
- เตรียมกุชครูซิเบล โดยรองด้วยกระดาษกรองใยแก้ว และเผาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก
- กรองตะกอนจากข้อ 2 ด้วยกุชครูซิเบล ที่เตรียมในข้อ 3 แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนหลาย ๆ ครั้งจนหมด คลอไรด์ เผาตะกอนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นใน เดซิเคเตอร์ชั่งน้ำหนัก ตะกอน และคำนวณหาปริมาณกำมะถันจากสูตร

$$\% S = \frac{(\text{weight of BaSO}_4, \text{g})(13.738)}{\text{sample weight, g}}$$

• คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน

คาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจนสามารถวิเคราะห์ได้พร้อมกันโดยใช้เครื่อง CHN Analyzer ตามวิธี ASTM D 5373 ขั้นตอนในการวิเคราะห์เริ่มด้วย ตัวอย่างจะถูกเผาไหม้ในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน ตัวอย่างจะกลายเป็น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) และแก๊ส ซึ่งแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำจะถูกตรวจโดยเซลล์อินฟราเรด แล้วคำนวณเป็นปริมาณคาร์บอนและ ไฮโดรเจนในหน่วยร้อยละตามลำดับ ส่วนออกไซด์ของไนโตรเจนจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทอร์มัลคอนดักติวิตี จากนั้นคำนวณเป็นปริมาณไนโตรเจนในหน่วยร้อยละของตัวอย่างตั้งต้น โดยมีขั้นตอนในการวิเคราะห์ดังนี้

- หลังจากเปิดสวิตช์ ON ของเครื่อง CHN Analyzer แล้ว เลือกวิธีวิเคราะห์ของถ่านหิน โดยตั้งอุณหภูมิที่ 1050 องศาเซลเซียส
- จากนั้นเปิดวาล์วของแก๊สออกซิเจน อากาศ และฮีเลียม ให้มีความดัน 40 psi
- เมื่ออุณหภูมิของเครื่องถึง 1050 องศาเซลเซียสตามที่กำหนด วิเคราะห์ Blank ประมาณ 10 ครั้งหรือจนกระทั่งปริมาณของ คาร์บอนไฮโดรเจนและไนโตรเจน ของ Blank คงที่
- เริ่มสร้างกราฟมาตรฐานโดยใช้ถ่านหินอ้างอิงมาตรฐาน ชั่งน้ำหนักต่าง ๆ กันอย่างน้อย 5 ค่า ใส่ลงในถ้วย tin foil แล้วเผาในเตาเผาเช่นเดียวกับ Blank
- จากนั้นชั่งถ่านหินตัวอย่างโดยพยายามให้น้ำหนัก (หน่วยเป็นกรัม) อยู่ในช่วงเดียวกับกราฟมาตรฐาน แล้วทำการวิเคราะห์เช่นเดียวกับถ่านหินอ้างอิงมาตรฐาน จากนั้นเครื่องจะคำนวณปริมาณ คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนให้ในหน่วยร้อยละ

2.4.2.3 การวิเคราะห์ข้อมูล

โปรแกรมสำเร็จรูปที่ใช้ ได้แก่ Excel เป็นโปรแกรมในการจัดการข้อมูลพื้นฐานและ Minitab ซึ่งใช้ในการศึกษาความสัมพันธ์เชิงสถิติของข้อมูลและการวิเคราะห์แบบถดถอย (regression analysis) โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. รวบรวมข้อมูลโดยคัดเลือกเฉพาะตัวอย่างที่มีรายการวิเคราะห์ทั้งแบบอัลทิมิตและค่าความร้อนในตัวอย่างเดียวกัน คำนวณค่าตัวแปรทุกตัว ยกเว้นไฮโดรเจนและออกซิเจนให้อยู่ในสภาพของตัวอย่างอบแห้ง โดยใช้สมการ

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

เมื่อ P_d = ค่าตัวแปรที่มีสภาพอบแห้ง

P = ค่าตัวแปรที่มีสภาพตัวอย่างตามที่ได้รับ

M = ค่าความชื้น, ร้อยละ โดยน้ำหนัก

สำหรับไฮโดรเจนและออกซิเจนจะใช้สมการสำหรับคำนวณให้อยู่ในสภาพตัวอย่างอบแห้ง ดังนี้

$$H_d = (H_{ad} - 0.1119M) \times \frac{100}{100 - M}$$

$$O_d = (O_{ad} - 0.8881M) \times \frac{100}{100 - M}$$

เมื่อ H_d = ไฮโดรเจนที่มีสภาพอบแห้ง, ร้อยละ โดยน้ำหนัก

H_{ad} = ไฮโดรเจนที่มีสภาพตัวอย่างตามที่ได้รับ, ร้อยละ โดยน้ำหนัก

O_d = ออกซิเจนที่มีสภาพอบแห้ง, ร้อยละ โดยน้ำหนัก

O_{ad} = ออกซิเจนที่มีสภาพตัวอย่างตามที่ได้รับ, ร้อยละ โดยน้ำหนัก

M = ความชื้น, ร้อยละ โดยน้ำหนัก

2. หาความสัมพันธ์ (correlation) ของข้อมูลทุกตัวแปร ได้แก่ ค่าความร้อน คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน กำมะถัน ออกซิเจน และเถ้า (ใช้สภาพของตัวอย่างอบแห้งเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผล) ว่ามีความสัมพันธ์กันมากน้อยเพียงใดและมีนัยสำคัญหรือไม่โดยพิจารณาจากค่า r^1 และค่า P^2 (r มีค่าใกล้เคียง 1 และ P ใกล้เคียง 0.000)

1 คือค่า correlation coefficient หรือความสัมพันธ์กันของตัวแปร

2 คือค่า probability หรือความน่าจะเป็นของโอกาสที่ความไม่สัมพันธ์กันของสองตัวแปรที่พิจารณาจะเกิดขึ้น

3. พิจารณาเฉพาะตัวแปรที่มีความสัมพันธ์กันอย่างมีนัยสำคัญ ($P = 0.000$ และ 0.001) จากนั้นนำตัวแปรที่มีนัยสำคัญทั้งหลายมาทำการวิเคราะห์แบบถดถอย (regression analysis) โดยกำหนดให้ค่าความร้อนเป็นค่าที่สนใจ (response) และค่าของสมบัติอื่นเป็นตัวแปร (variable) จะได้สมการที่แสดงความสัมพันธ์ต่าง ๆ กัน
4. พิจารณาค่า R square³ (R^2) ของสมการถดถอยแต่ละสมการ เลือกเฉพาะสมการที่ให้ค่า R square ตั้งแต่ร้อยละ 90 ขึ้นไป มาใช้ในการคำนวณเปรียบเทียบ
5. แทนค่าของตัวแปรต่าง ๆ ลงในสมการที่คัดเลือกมาจากข้อ 4 โดยใช้ข้อมูลของตัวอย่างชุดเดียวกันทั้งหมด
6. เปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณและจากการทดลองว่ามีความแตกต่างกันเป็นร้อยละเท่าใด จากนั้นคำนวณหาร้อยละค่าเฉลี่ยของผลต่างและร้อยละของผลต่างต่ำสุดและสูงสุด
7. พล็อตกราฟเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณแต่ละสมการ
8. ทดลองแทนค่าตัวแปรในสมการที่ได้จากเอกสารอ้างอิง (สมการที่ 17 ถึง 20) และเปรียบเทียบความเหมาะสมโดยพิจารณาจากค่า R square

3 คือ coefficient of determination หรือ multiple correlation coefficient

บทที่ 3

ผลการทดลอง

3.1 ผลการวิเคราะห์แบบอัลทิมิตและค่าความร้อน

- 3.1.1 ผลจากการวิเคราะห์แบบอัลทิมิตและค่าความร้อน แสดงในตารางที่ 1 จำนวน 25 ตัวอย่างซึ่งใช้สภาพตัวอย่างอบแห้งเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผลการวิเคราะห์
- 3.1.2 ตารางที่ 2 แสดงค่าความสัมพันธ์ระหว่างข้อมูลทั้งหมด โดยแสดงทั้งค่า correlation coefficient และ P-value ซึ่งค่า correlation coefficient แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญระหว่างค่าความร้อนกับตัวแปรอื่น คือ เถ้า (-0.959) คาร์บอน (0.977) ไฮโดรเจน (0.653) และกำมะถัน (-0.621) นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญระหว่างตัวแปรคู่อื่น ๆ อีกเช่น คาร์บอนกับเถ้า (-0.949) ไฮโดรเจนกับเถ้า (-0.755) กำมะถันกับเถ้า (0.657) คาร์บอนกับกำมะถัน (-0.676) และไฮโดรเจนกับออกซิเจน (0.634)

3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนและผลการวิเคราะห์แบบอัลทิมิต

- 3.2.1 สมการที่ได้จากการวิเคราะห์แบบถดถอย (regression analysis) แสดงในตารางที่ 3 โดยพิจารณาเฉพาะสมการที่ให้ค่า R square ตั้งแต่ร้อยละ 90 ขึ้นไป (ผลการวิเคราะห์ข้อมูลแบบถดถอยแสดงในภาคผนวก ข.)
- 3.2.2 ค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการในตารางที่ 3 แสดงในตารางที่ 4
- 3.2.3 ผลการเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณ โดยดูจากค่าเฉลี่ยของผลต่าง (ร้อยละ) ค่าสูงสุด และค่าต่ำสุดของผลต่าง (ร้อยละ) แสดงในตารางที่ 5
- 3.2.4 กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการและจากการทดลอง แสดงในรูปที่ 1-16

3.3 ผลการทดสอบค่าความร้อนที่คำนวณจากสูตรตามเอกสารอ้างอิง

- 3.3.1 การหาค่าความร้อนโดยใช้ข้อมูลจากการวิเคราะห์แบบอัลทิมิตที่ศึกษาจากเอกสารอ้างอิงมี 4 สมการ ได้แก่

- สมการของคูลองก์

$$\text{Calorific value} = 1/100 [8080 \text{ Carbon} + 34460 (\text{Hydrogen} - \text{Oxygen}/8) + 2250 \text{ Sulphur}]$$

- สมการของพาร์

$$\text{Calorific value} = 8080 \text{ Carbon} + 34500 \text{ Hydrogen} + 2250 \text{ Sulphur}$$

- สมการของเซย์เลอร์

$$\text{Calorific value} = (388 \text{ Hydrogen} + 124 \text{ Carbon} - 4270) + 1/4 \text{ Oxygen}^2$$

- สมการของกรูเมลล์และเควีส์

$$\text{Calorific value} = \{(6.543 \text{ Hydrogen} + 403) (\text{Carbon}/3 + \text{Hydrogen} - [\text{Oxygen} - \text{Sulphur}]/8)\} \times 0.6752$$

แทนค่าตัวแปรของแต่ละสมการด้วยข้อมูลจากตารางที่ 1 จะได้ค่าความร้อนดังแสดงในตารางที่ 4

- 3.3.2 ผลการเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการจากเอกสารอ้างอิงกับผลจากการทดลอง แสดงในรูป R square ค่าเฉลี่ยของผลต่าง (ร้อยละ) ค่าสูงสุดและค่าต่ำสุดของผลต่าง (ร้อยละ) ดังแสดงในตารางที่ 5
- 3.3.3 กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการอ้างอิงและจากการทดลอง แสดงในรูปที่ 17-20

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์แบบอัสทิมเตและค่าความร้อนเมื่อใช้สภาพของตัวอย่างขบแห้งเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผลการวิเคราะห์

ลำดับ	ตัวอย่าง	Lab No.	Ash %	Carbon %	Hydrogen %	Nitrogen %	Sulphur %	Oxygen %	Calorific value (cal/g)
1	Lignite low S	UV 503	52.4	28.9	2.5	0.62	1.1	14.4	2595
2	ถ่านลิกไนต์	RM 479	52.0	32.5	2.7	1.3	3.1	8.4	3096
3	Lignite	WB 532	43.7	39.4	3.1	0.91	1.1	11.8	3291
4	ถ่านหินลิกไนต์	RM 478	50.3	33.7	2.7	1.3	3.6	8.6	3442
5	ถ่านหินลิกไนต์	RM 477	47.8	35.9	2.6	1.3	4.6	7.9	3474
6	ถ่านลิกไนต์	RM 883	46.2	34.9	3.3	0.45	1.6	13.6	3483
7	Lignite Hi S	UV 504	39.9	38.3	3.5	0.87	1.3	16.1	3543
8	ถ่านลิกไนต์	RM 884	40.3	39.6	3.5	0.39	1.5	14.7	3898
9	ถ่านลิกไนต์	RM 481	40.1	43.4	3.5	1.6	3.8	7.6	4085
10	ลิกไนต์ BP-1	SF 403	35.0	44.5	3.0	0.57	2.2	14.7	4130
11	ถ่านลิกไนต์	RM 480	35.5	46.9	3.6	1.7	3.4	8.8	4435
12	ถ่านหิน	VD 871	39.3	59.5	0.4	0.40	0.30	0.07	4460
13	ถ่านหินลิกไนต์	RO 875	31.2	47.6	4.5	0.79	1.4	14.4	4734
14	ถ่านหิน 1	WD 815	21.1	58.2	4.3	0.92	1.5	13.9	4962
15	ถ่านหิน 3	WD 817	9.5	68.4	4.8	1.1	0.62	15.6	5951
16	Coal	SZ 406	9.7	70.3	4.9	1.4	0.91	12.8	6425
17	ถ่านหิน 2	WD 816	3.0	73.1	5.3	1.0	0.28	17.3	6439

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์แบบอัติโนมัติและค่าความร้อน เมื่อใช้สภาพของตัวอย่างแห้งเป็นเกณฑ์ในการคำนวณผลการวิเคราะห์ (ต่อ)

ลำดับ	ตัวอย่าง	Lab No.	Ash %	Carbon %	Hydrogen %	Nitrogen %	Sulphur %	Oxygen %	Calorific value (cal/g)
18	Coal	SY 42	7.6	70.9	4.7	1.7	0.91	14.2	6546
19	ถ่านหิน	QV 779	11.9	66.3	6.0	1.2	0.70	13.9	6759
20	ถ่านหิน No.1	SU 33	2.9	72.5	5.1	1.4	1.2	16.9	6979
21	ถ่านหิน	QV 778	8.0	72.5	5.9	0.92	0.48	12.2	7119
22	ถ่านหิน No.2	SU 44	1.1	74.7	5.2	0.83	0.21	18.0	7160
23	ถ่านหิน	QV 780	7.5	74.6	5.5	1.40	0.64	10.3	7279
24	Coal	UH 630	13.8	79.9	3.0	0.89	0.53	1.9	7299
25	Coal	UH 631	13.1	80.7	2.9	0.83	0.54	1.9	7360

ตารางที่ 2 ความสัมพันธ์ของข้อมูล (Pearson Correlation)

	Ash	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulphur	Oxygen
Carbon	-0.949 0.000					
Hydrogen	-0.755 0.000	0.547 0.005				
Nitrogen	-0.241 0.246	0.178 0.396	0.365 0.073			
Sulphur	0.657 0.000	-0.676 0.000	-0.367 0.071	0.394 0.051		
Oxygen	-0.253 0.222	-0.052 0.807	0.634 0.001	-0.018 0.931	-0.198 0.344	
Calorific value	-0.959 0.000	0.977 0.000	0.653 0.000	0.234 0.260	-0.621 0.001	0.018 0.931

หมายเหตุ: ค่าในบรรทัดแรกคือค่า correlation coefficient และบรรทัดที่สองคือค่า P

ตารางที่ 3 สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนกับค่าจากการวิเคราะห์แบบอัลทิเมต

สมการที่	สมการ	ค่า R ² (%)
1	Calorific value = 7447 - 86.3 Ash	91.9
2	Calorific value = 96 + 91.2 Carbon	95.5
3	Calorific value = 2382 - 28.2 Ash + 63.5 Carbon	96.5
4	Calorific value = 8515 - 97.4 Ash - 201 Hydrogen	93.0
5	Calorific value = 7441 - 87.3 Ash + 21 Sulphur	91.9
6	Calorific value = 8520 - 91.8 Ash - 80.0 Oxygen	97.3
7	Calorific value = - 3854 + 41.0 Ash + 115 Carbon + 399 Hydrogen	98.0
8	Calorific value = - 3793 + 36.5 Ash + 115 Carbon + 378 Hydrogen + 79.9 Sulphur	98.2
9	Calorific value = - 307 + 95.9 Carbon + 97.1 Sulphur	95.8
10	Calorific value = - 631 + 87.1 Carbon + 210 Hydrogen + 95.9 Sulphur	97.8
11	Calorific value = - 780 + 90.5 Carbon + 238 Hydrogen - 249 Nitrogen + 170 Sulphur	98.0
12	Calorific value = - 294 + 82.3 Carbon + 371 Hydrogen - 298 Nitrogen + 121 Sulphur - 36.7 Oxygen	98.3
13	Calorific value = - 164 + 79.1 Carbon + 326 Hydrogen - 33.2 Oxygen + 38.9 Sulphur	98.1
14	Calorific value = - 93986 + 938 Ash + 1019 Carbon + 1316 Hydrogen + 656 Nitrogen + 1031 Sulphur + 900 Oxygen	98.4
15	Calorific value = 7330.41 - 70.4360 Ash - 0.299391 Ash ²	92.0
16	Calorific value = 1069.28 + 52.1761 Carbon + 0.353815 Carbon ²	95.7
Dulong's formula	Calorific value = [8080 Carbon + 34460 (Hydrogen - Oxygen / 8) + 2250 Sulphur] / 100	98.1
Parr's formula	Calorific value = 8080 Carbon + 34500 Hydrogen + 2250 Sulphur	97.1
Seyler's formula	Calorific value = (388 Hydrogen + 124 Carbon - 4270) + 1/4 Oxygen ²	97.3
E.S. Grumell และ I.A. Davies's formula	Calorific value = {(6.543 Hydrogen + 403) (Carbon / 3 + Hydrogen - [Oxygen - Sulphur] / 8)} × 0.6752	96.9

ตารางที่ 4 แสดงค่าความร้อน (cal/g) ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการในตารางที่ 3

ลำดับ	Lab No.	Calorific value	สมการที่ 1	สมการที่ 2	สมการที่ 3	สมการที่ 4	สมการที่ 5	สมการที่ 6	สมการที่ 7	สมการที่ 8	สมการที่ 9	สมการที่ 10
1	UV 503	2595	2925	2732	2739	2909	2890	2558	2615	2476	2571	2517
2	RM 479	3096	2959	3060	2979	2908	2967	3074	3093	3111	3111	3064
3	WB 532	3291	3676	3689	3652	3636	3649	3564	3706	3593	3578	3557
4	RM 478	3442	3106	3169	3103	3073	3125	3214	3161	3227	3274	3217
5	RM 477	3474	3322	3370	3314	3337	3365	3500	3272	3431	3582	3483
6	RM 883	3483	3460	3279	3295	3352	3441	3191	3370	3282	3195	3255
7	UV 504	3543	4004	3589	3689	3925	3985	3569	3583	3495	3492	3565
8	RM 884	3898	3969	3708	3760	3886	3954	3644	3749	3675	3636	3697
9	RM 481	4085	3986	4054	4007	3906	4020	4231	4178	4288	4224	4249
10	SF 403	4130	4427	4154	4221	4503	4432	4131	3896	3912	4174	4086
11	RM 480	4435	4383	4373	4359	4334	4413	4557	4431	4529	4521	4536
12	VD 871	4460	4055	5522	5052	4601	4016	4907	4771	4670	5428	4671
13	RO 875	4734	4754	4437	4525	4572	4747	4504	4695	4633	4394	4594
14	WD 815	4962	5626	5404	5483	5596	5630	5471	5420	5415	5420	5485
15	WD 817	5951	6627	6334	6458	6625	6625	6400	6317	6284	6313	6394
16	SZ 406	6425	6610	6507	6573	6585	6613	6606	6583	6570	6523	6608
17	WD 816	6439	7188	6763	6939	7158	7185	6861	6790	6749	6730	6876

ตารางที่ 4 แสดงค่าความร้อน (cal/g) ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการในตารางที่ 3 (ต่อ)

หมายเลข	Lab No.	Calorific value	สมการที่ 1	สมการที่ 2	สมการที่ 3	สมการที่ 4	สมการที่ 5	สมการที่ 6	สมการที่ 7	สมการที่ 8	สมการที่ 9	สมการที่ 10
18	SY 42	6546	6791	6562	6670	6830	6797	6686	6486	6487	6581	6619
19	QV 779	6759	6420	6143	6256	6150	6417	6316	6652	6590	6119	6471
20	SU 33	6979	7197	6708	6904	7207	7213	6902	6637	6674	6762	6870
21	QV 778	7119	6757	6708	6760	6550	6753	6810	7166	7105	6692	6969
22	SU 44	7160	7352	6909	7094	7363	7349	6979	6856	6820	6877	6988
23	QV 780	7279	6800	6900	6908	6679	6800	7008	7227	7190	6909	7083
24	UH 630	7299	6256	7383	7066	6568	6247	7101	7097	7076	7407	7009
25	UH 631	7360	6316	7456	7137	6656	6309	7165	7121	7105	7485	7059

ตารางที่ 4 แสดงค่าความร้อน (cal/g) ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการในตารางที่ 3 (ต่อ)

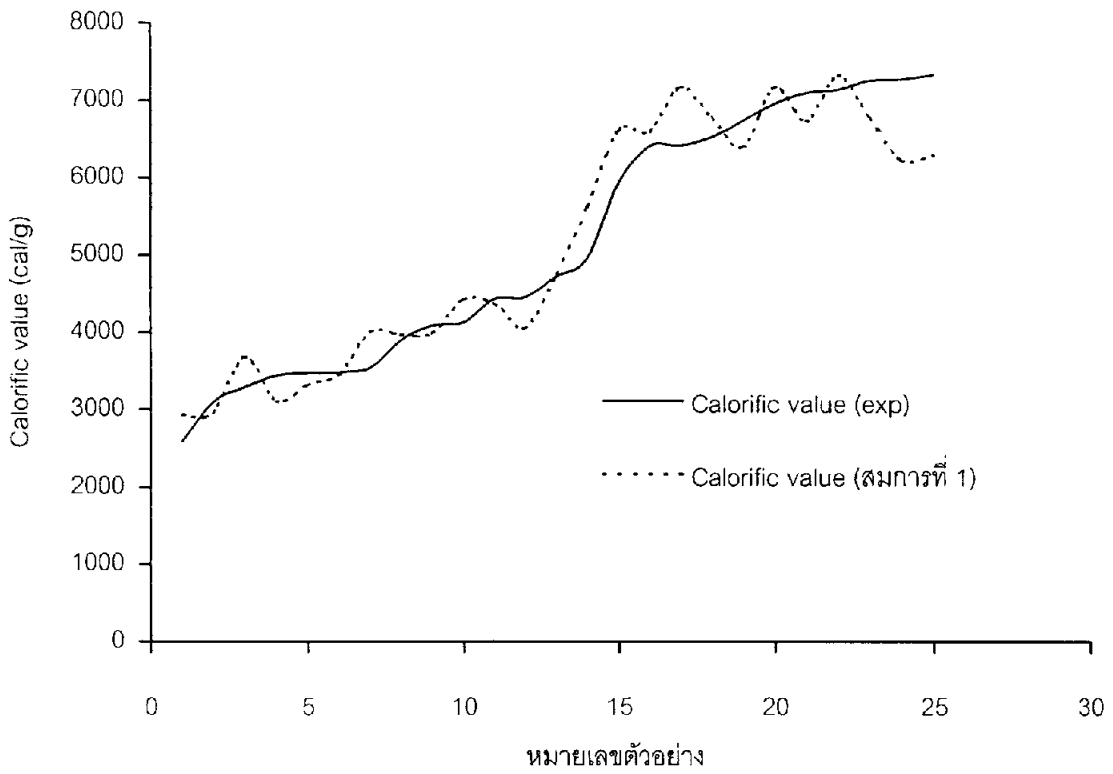
ลำดับ	Lab No.	Calorific value	สมการที่ 11	สมการที่ 12	สมการที่ 13	สมการที่ 14	สมการที่ 15	สมการที่ 16	สมการของ Dulong	สมการของ Parr	สมการของ Seyler	สมการของ Grumell & Davies
1	UV 503	2595	2463	2432	2502	2405	2818	2873	2601	3222	335	2728
2	RM 479	3096	3007	3062	3129	3070	3067	3139	3264	3627	825	3078
3	WB 532	3291	3484	3528	3614	3584	3560	3674	3768	4278	1853	3755
4	RM 478	3442	3201	3214	3236	3393	3220	3229	3364	3735	975	3192
5	RM 477	3474	3546	3504	3440	3559	3488	3398	3560	3901	1206	3395
6	RM 883	3483	3324	3363	3283	3440	3258	3321	3407	3994	1384	3336
7	UV 504	3543	3524	3464	3523	3475	3567	3587	3636	4331	1902	3672
8	RM 884	3898	3795	3789	3680	3806	3700	3690	3806	4441	2052	3797
9	RM 481	4085	4228	4280	4305	4266	4254	4000	4471	4800	2484	4162
10	SF 403	4130	4193	4038	3931	4010	4090	4092	4046	4680	2466	4234
11	RM 480	4435	4476	4483	4559	4382	4541	4295	4728	5108	2962	4505
12	VD 871	4460	4658	4677	4692	4708	4675	5426	4960	4963	3275	5435
13	RO 875	4734	4640	4698	4645	4628	4598	4355	4808	5430	3430	4635
14	WD 815	4962	5536	5488	5438	5430	5490	5304	5619	6220	4664	5649
15	WD 817	5951	6384	6291	6317	6342	6399	6293	6523	7197	6135	6689
16	SZ 406	6425	6554	6533	6605	6573	6614	6486	6838	7391	6389	6886

ตารางที่ 4 แสดงค่าความร้อน (cal/g) ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการในตารางที่ 3 (ต่อ)

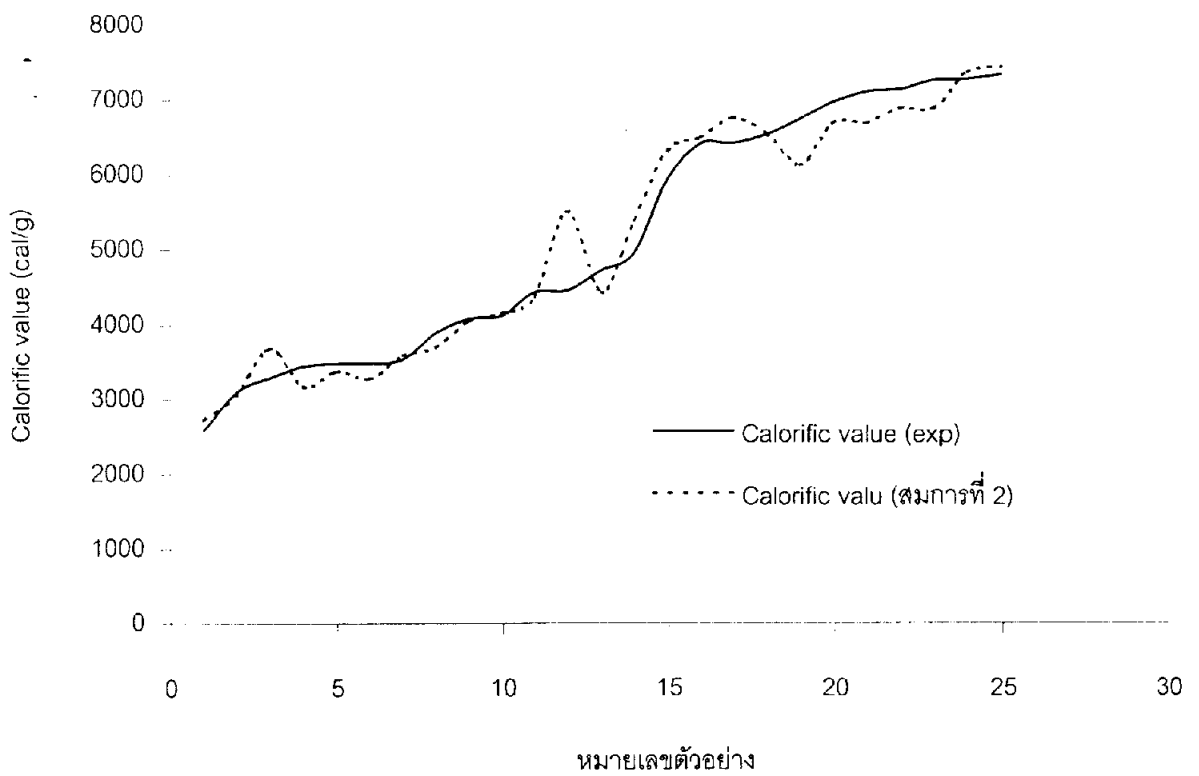
ลำดับ	Lab No.	Calorific value	สมการที่ 11	สมการที่ 12	สมการที่ 13	สมการที่ 14	สมการที่ 15	สมการที่ 16	สมการของ Dulong	สมการของ Parr	สมการของ Seyler	สมการของ Grumell & Davies
17	WD 816	6439	6896	6789	6783	6806	6881	6774	6994	7741	6926	7203
18	SY 42	6546	6486	6367	6540	6409	6624	6547	6757	7371	6396	6924
19	QV 779	6759	6468	6605	6602	6651	6476	6084	6842	7443	6328	6602
20	SU 33	6979	6850	6673	6719	6689	6876	6712	6914	7645	6770	7123
21	QV 778	7119	7038	7198	7108	7238	6974	6712	7376	7904	7046	7209
22	SU 44	7160	7047	6900	6851	6969	6993	6941	7057	7834	7091	7349
23	QV 780	7279	7041	7168	7213	7153	7089	6931	7494	7940	7141	7373
24	UH 630	7299	7033	7124	7092	7165	7015	7497	7420	7503	6803	7602
25	UH 631	7360	7099	7172	7123	7163	7065	7584	7450	7533	6863	7666

ตารางที่ 5 ผลเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สูตรกับค่าที่ได้จากการทดลอง

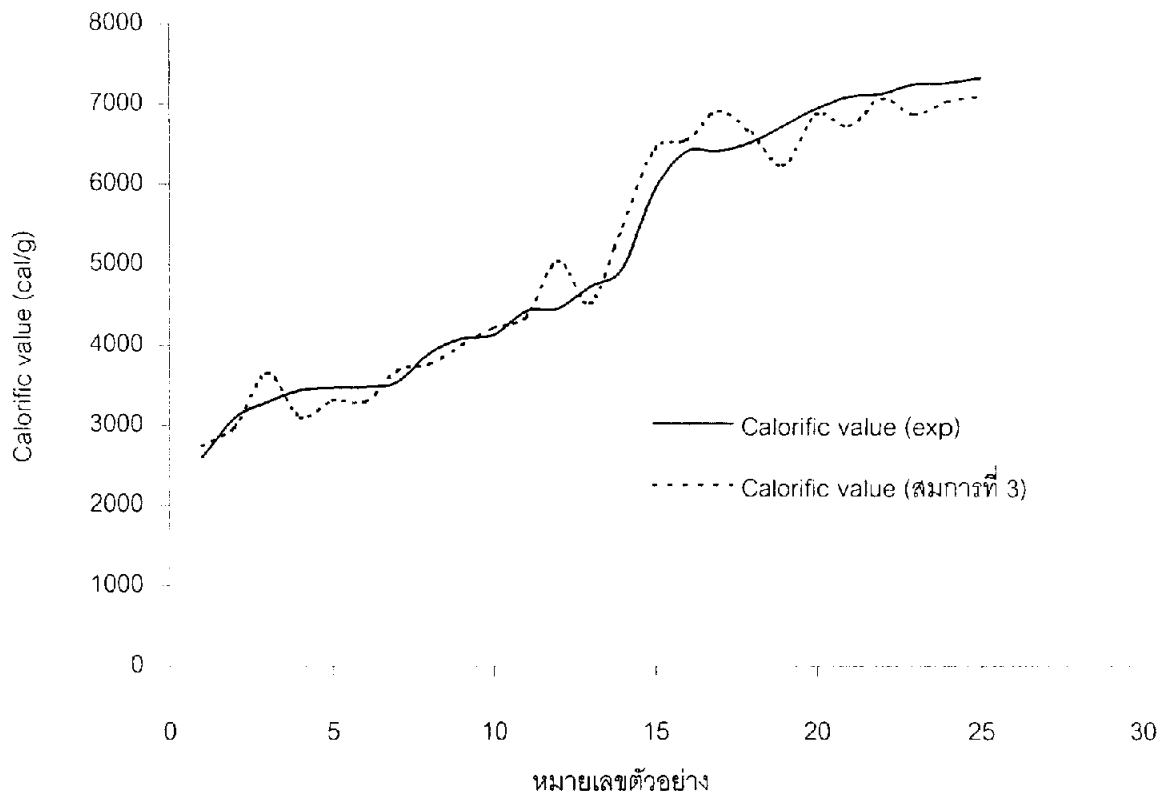
สมการที่	ค่า R square (%)	Mean different (%)	Min different (%)	Max different (%)
1	91.9	6.9	0.4	14.3
2	95.5	5.0	0.2	23.8
3	96.5	5.1	0.9	13.3
4	93.0	6.9	0.3	12.8
5	91.9	6.7	0.3	14.4
6	97.3	4.3	0.0	10.3
7	98.0	3.8	0.1	12.6
8	98.2	3.8	0.2	9.2
9	95.8	4.9	0.5	21.7
10	97.8	3.8	0.3	10.5
11	98.0	3.7	0.5	11.6
12	98.3	3.5	0.8	10.6
13	98.1	3.8	0.1	9.8
14	98.4	3.4	0.9	9.4
15	97.8	4.1	0.4	10.6
16	95.7	5.2	0.0	21.7
Dulong's	98.1	4.7	0.2	14.5
Parr's	97.0	14.5	2.4	30.0
Seyler's	97.3	28.3	0.6	87.1
Grumell & Davies's	96.9	5.5	0.6	21.9



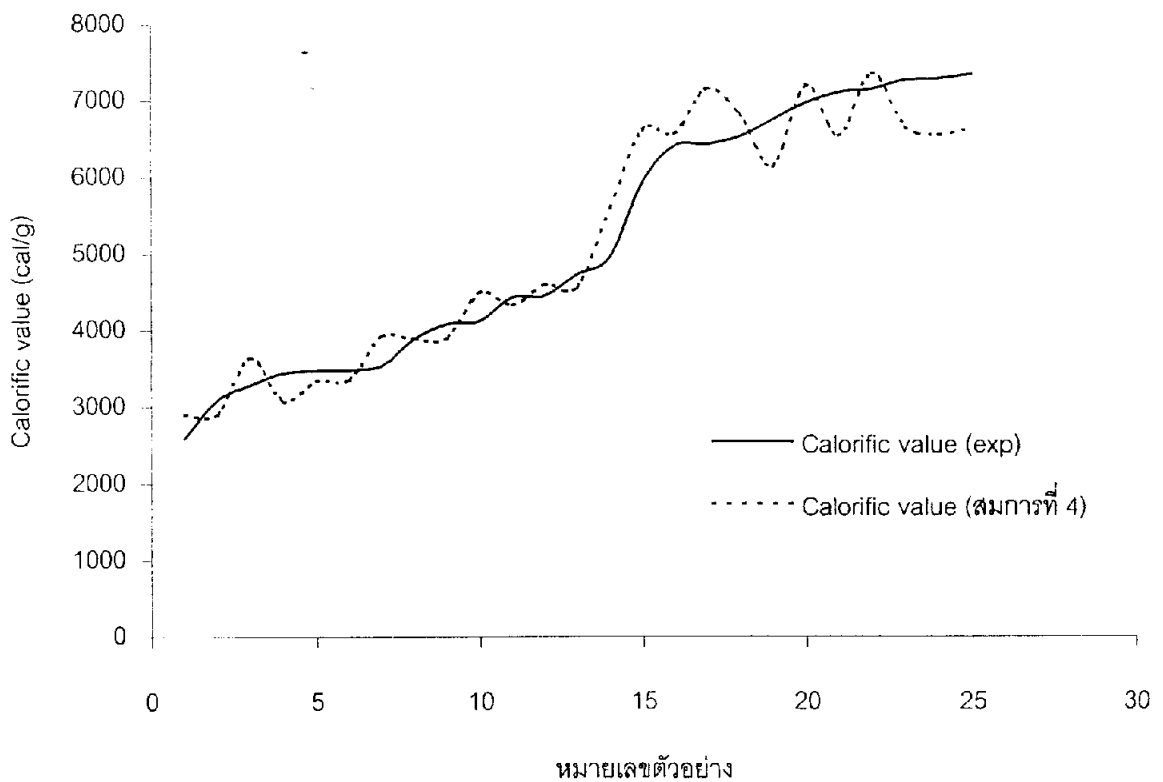
รูปที่ 1 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 1



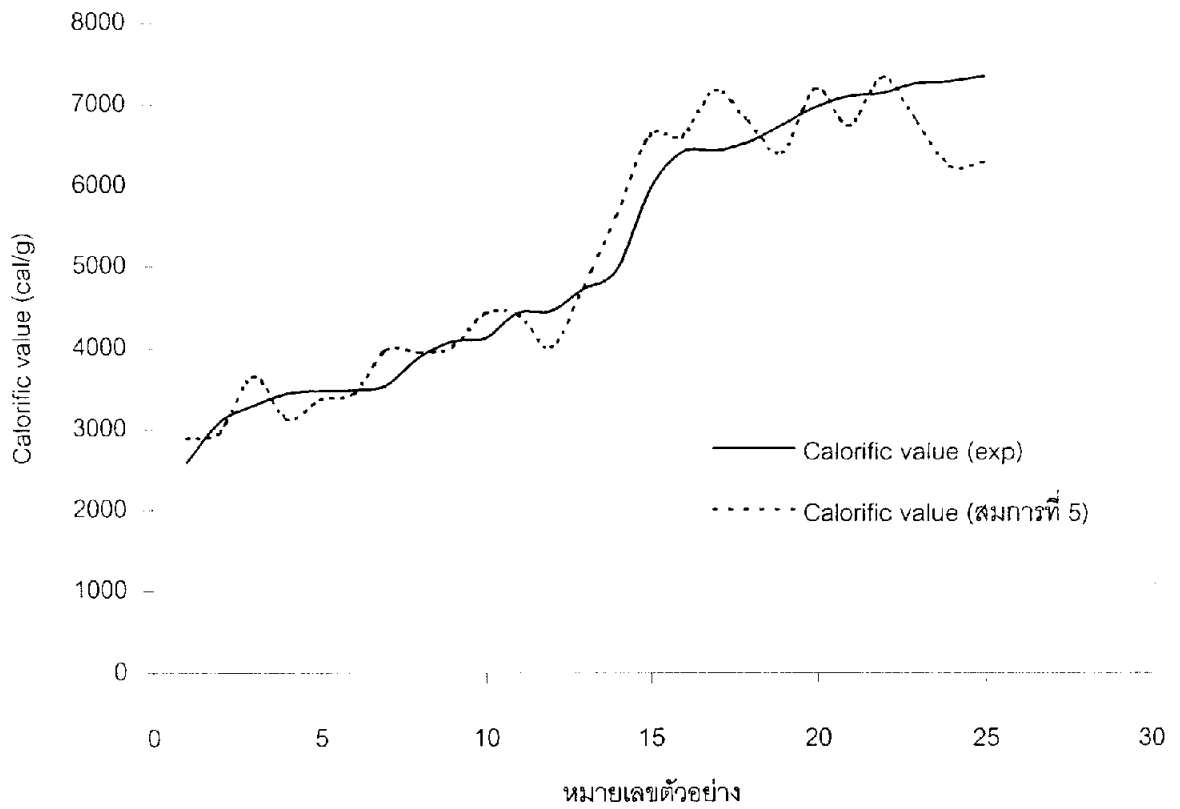
รูปที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 2



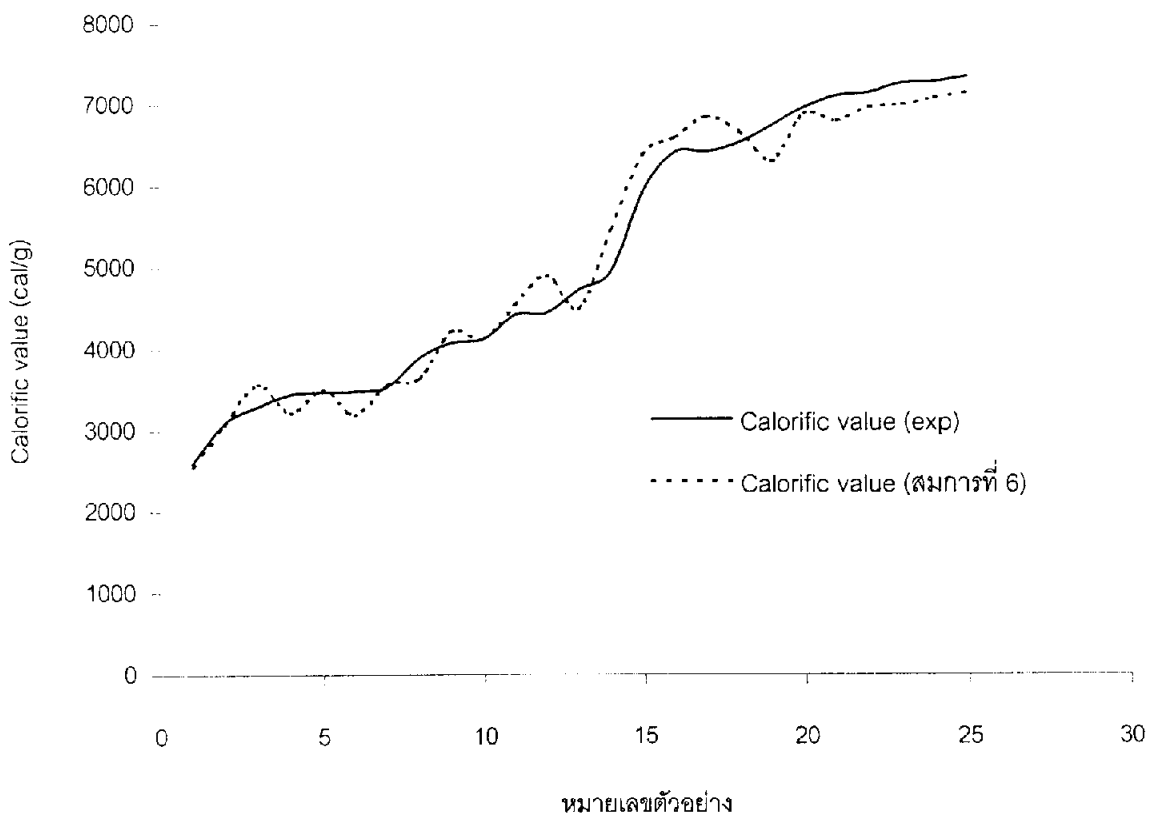
รูปที่ 3 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 3



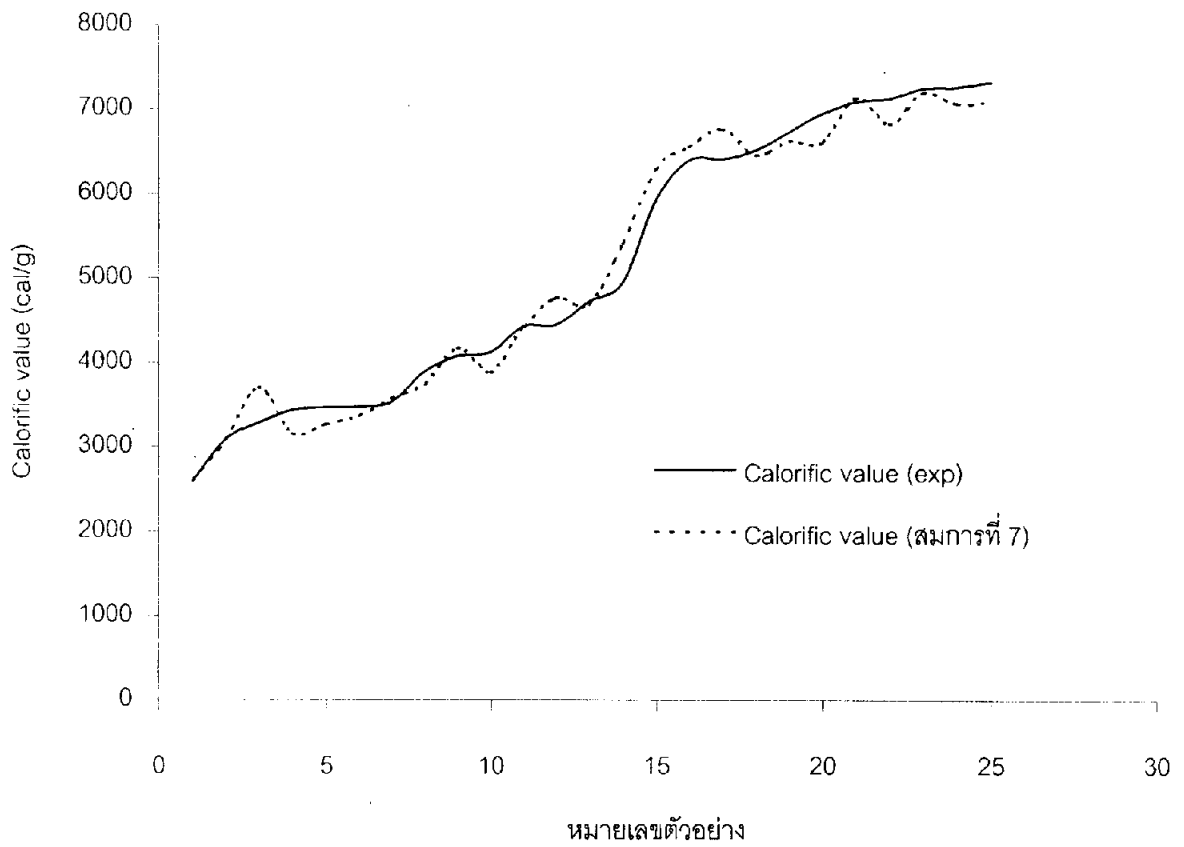
รูปที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 4



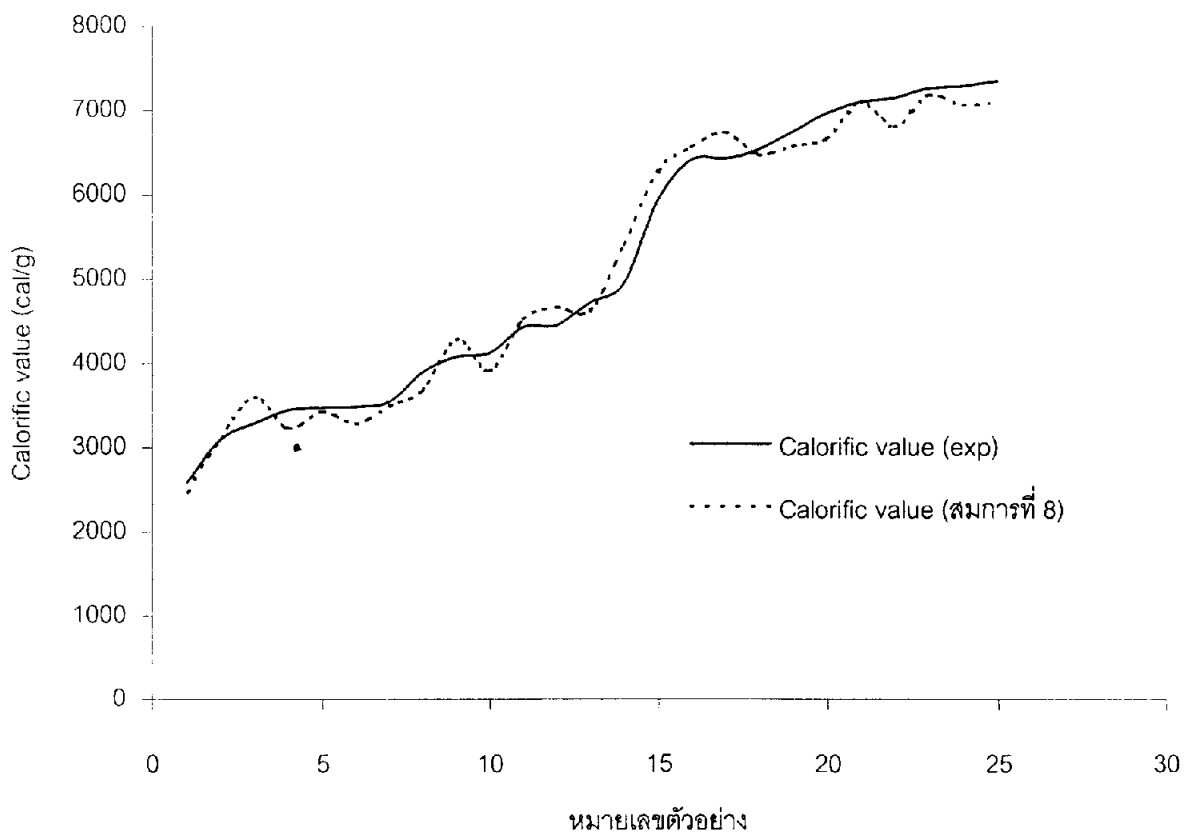
รูปที่ 5 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 5



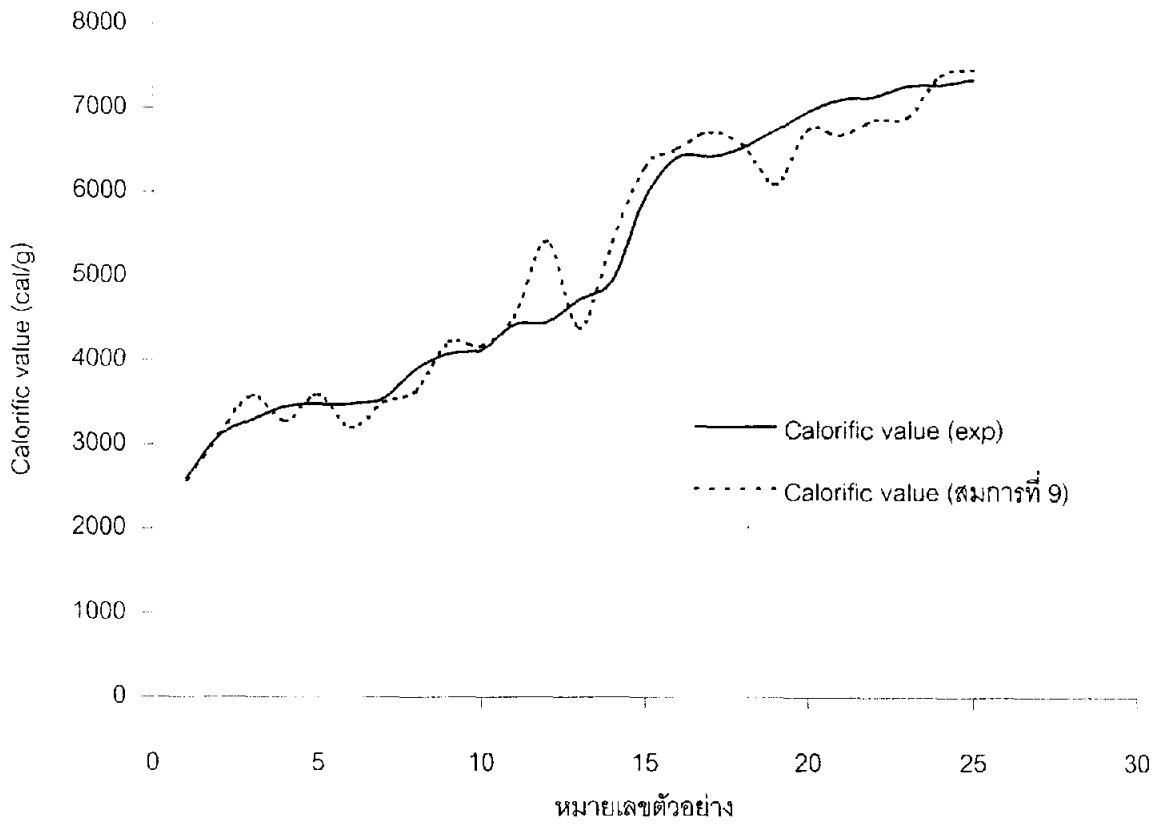
รูปที่ 6 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 6



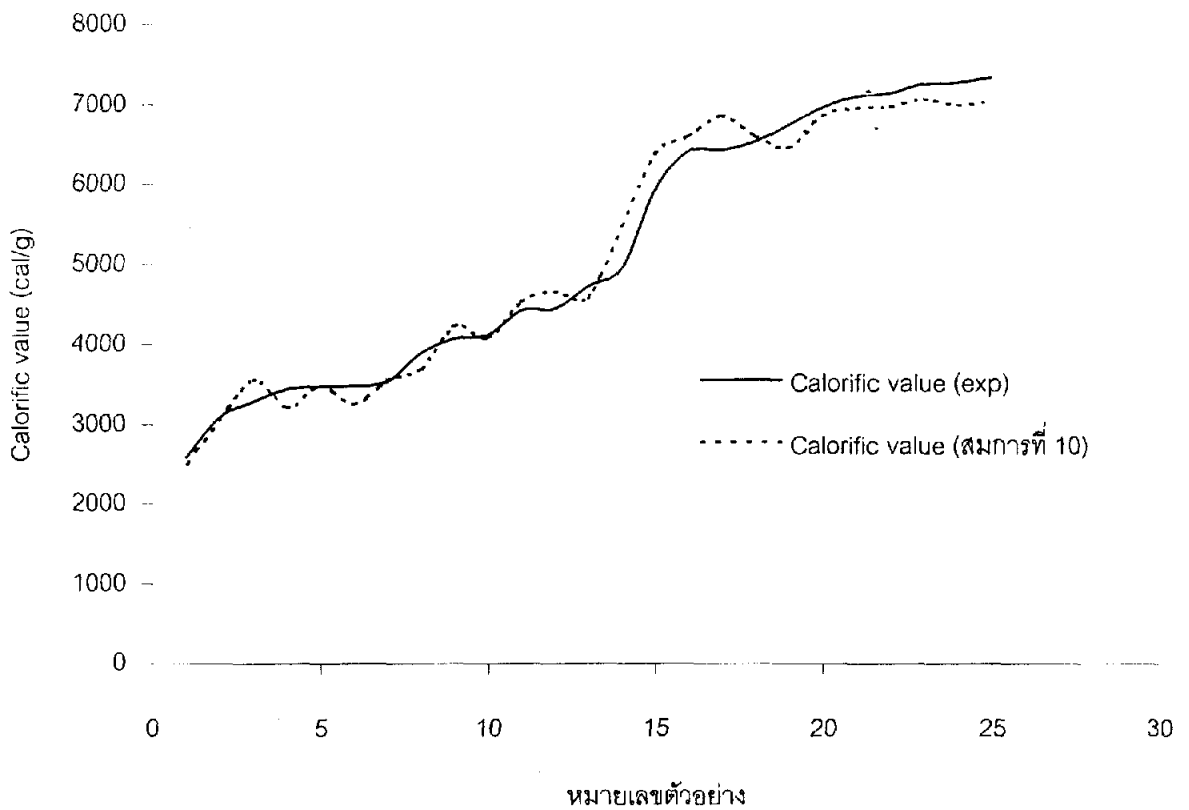
รูปที่ 7 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 7



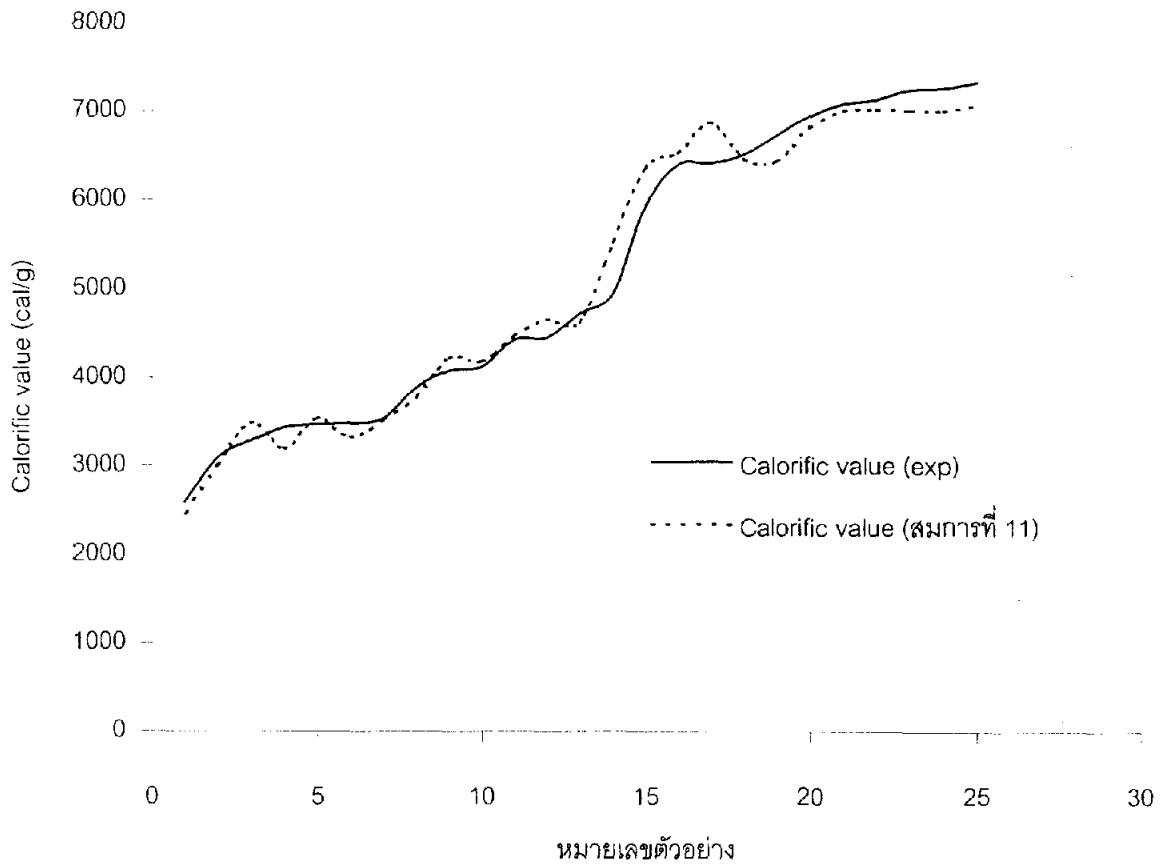
รูปที่ 8 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 8



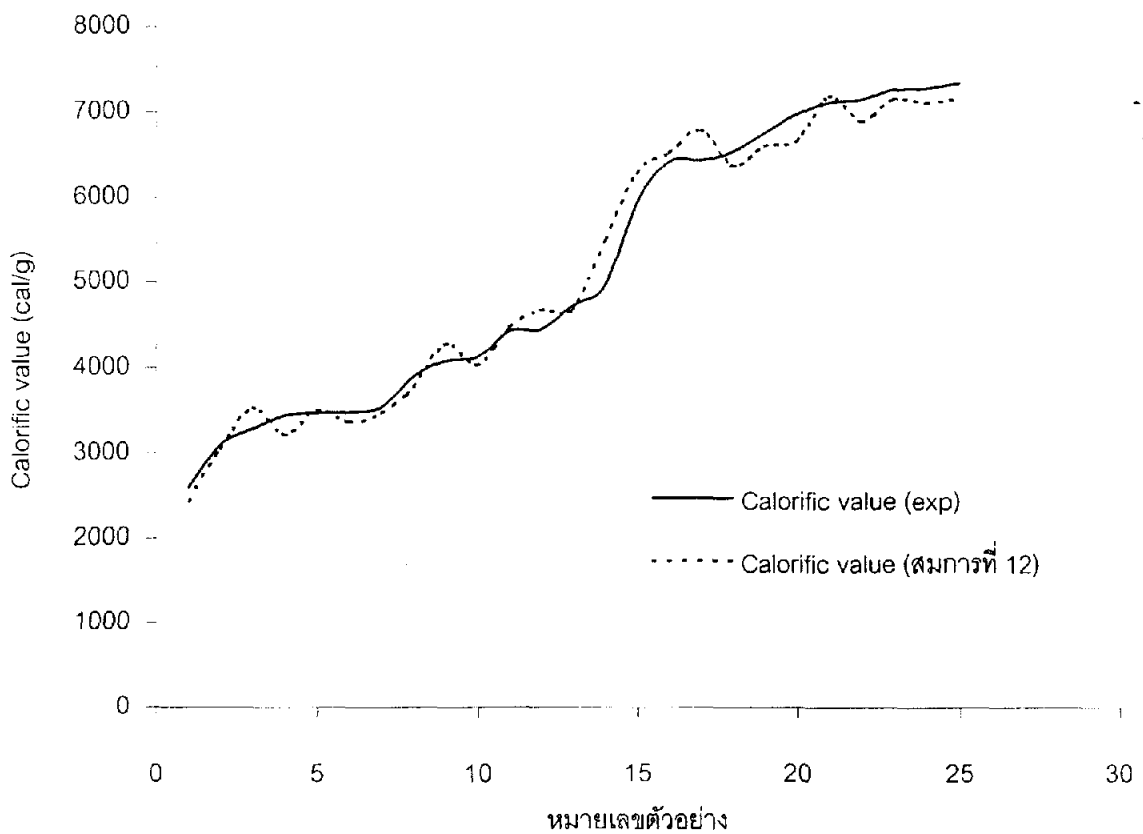
รูปที่ 9 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 9



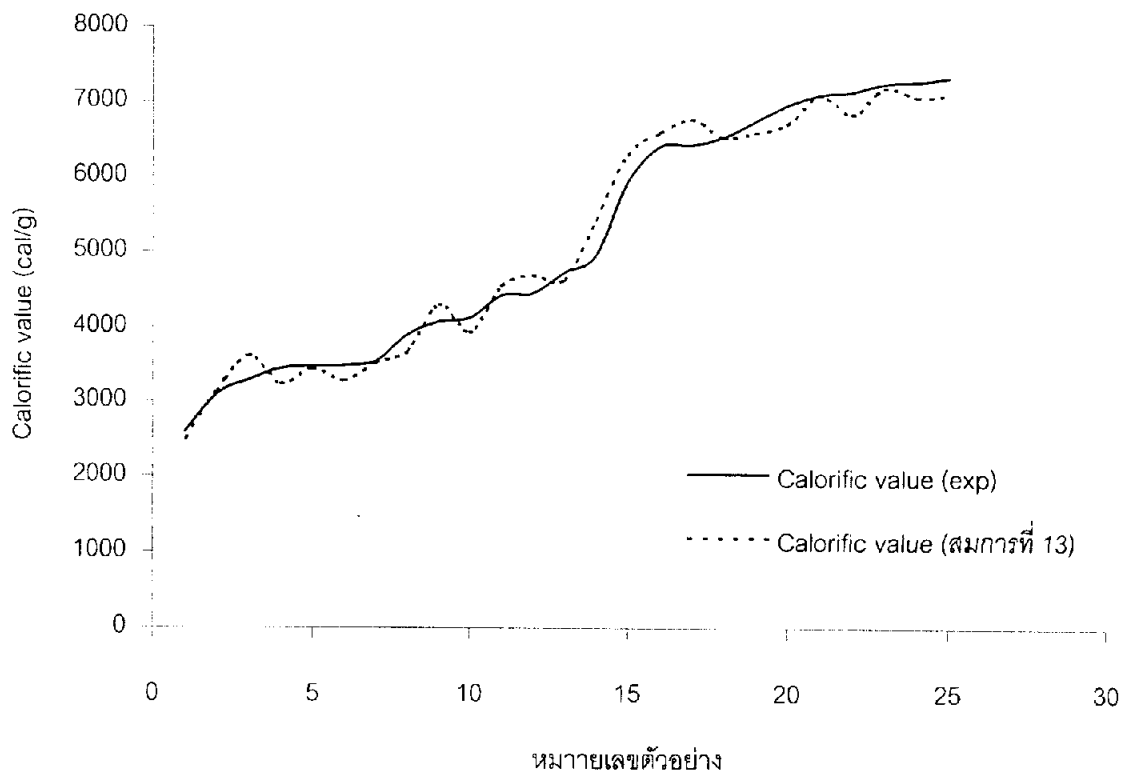
รูปที่ 10 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 10



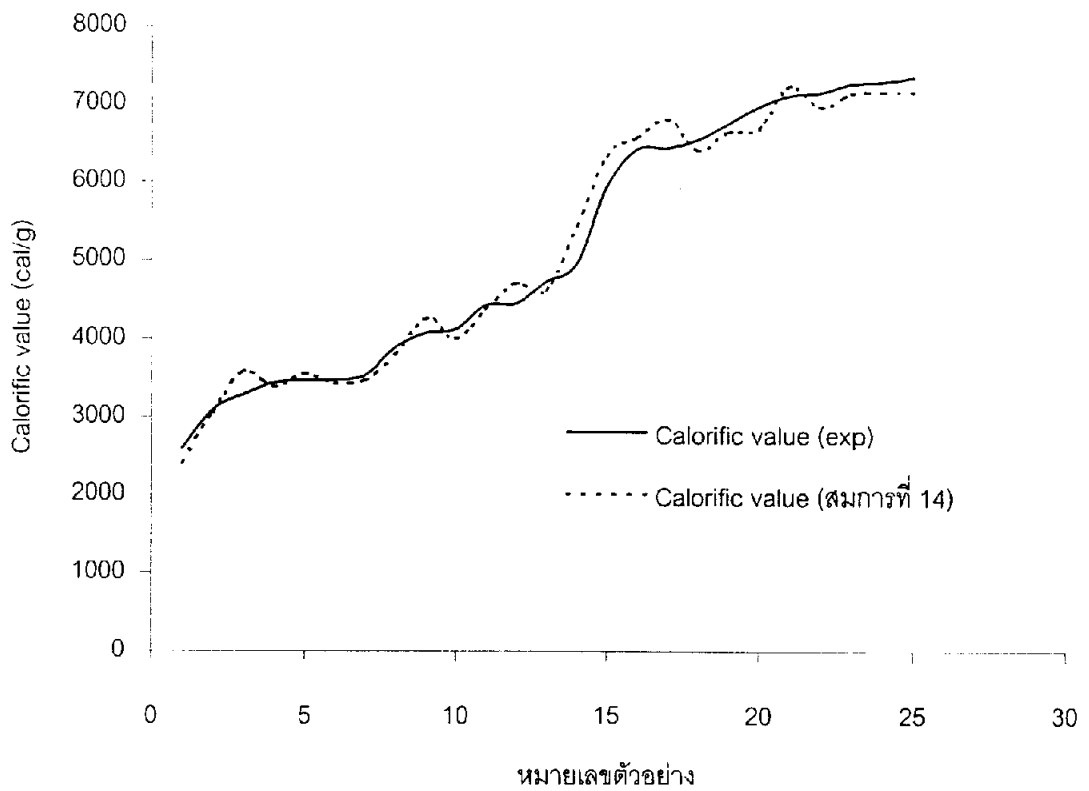
รูปที่ 11 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 11



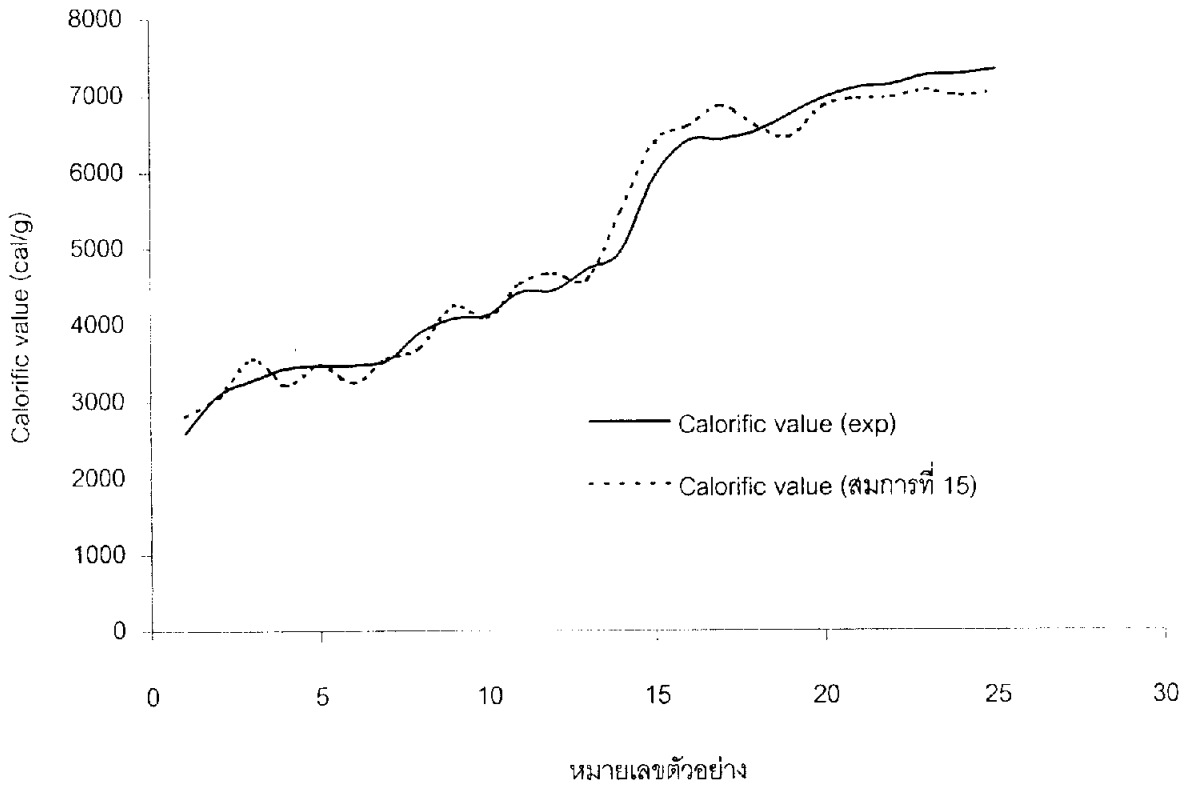
รูปที่ 12 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 12



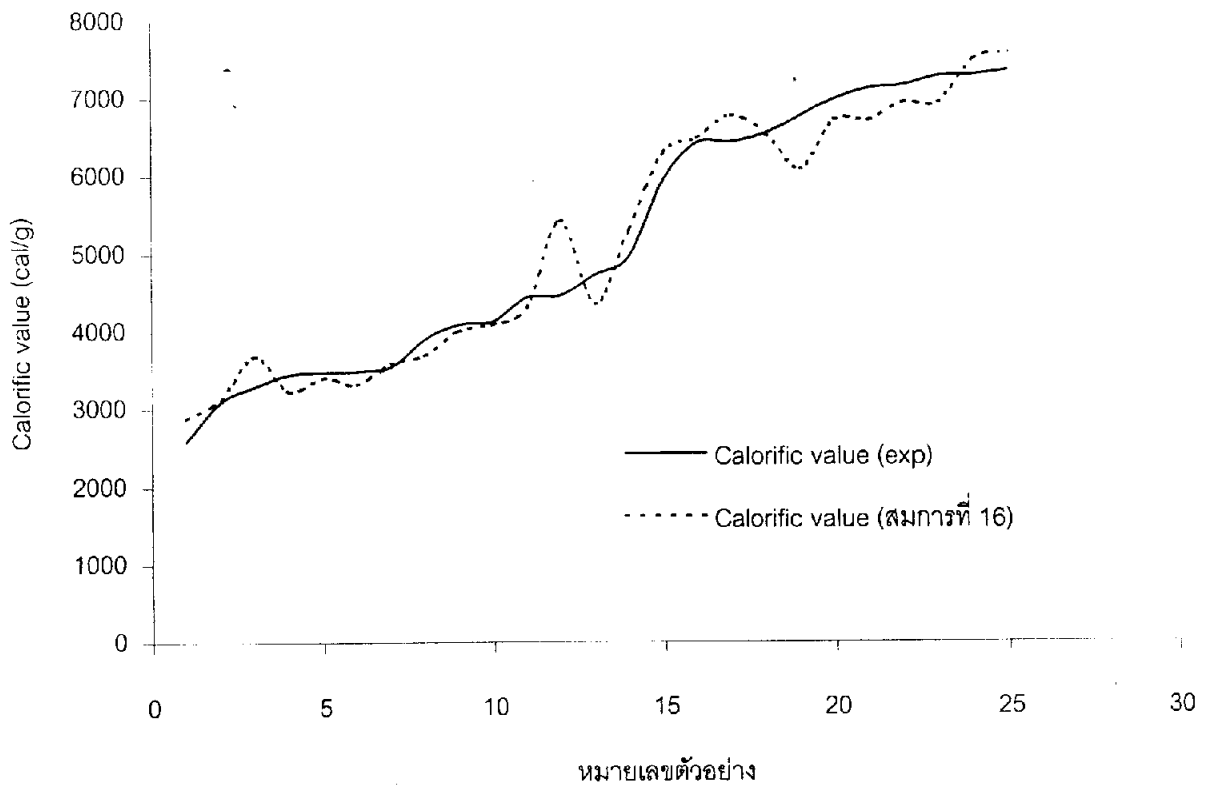
รูปที่ 13 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 13



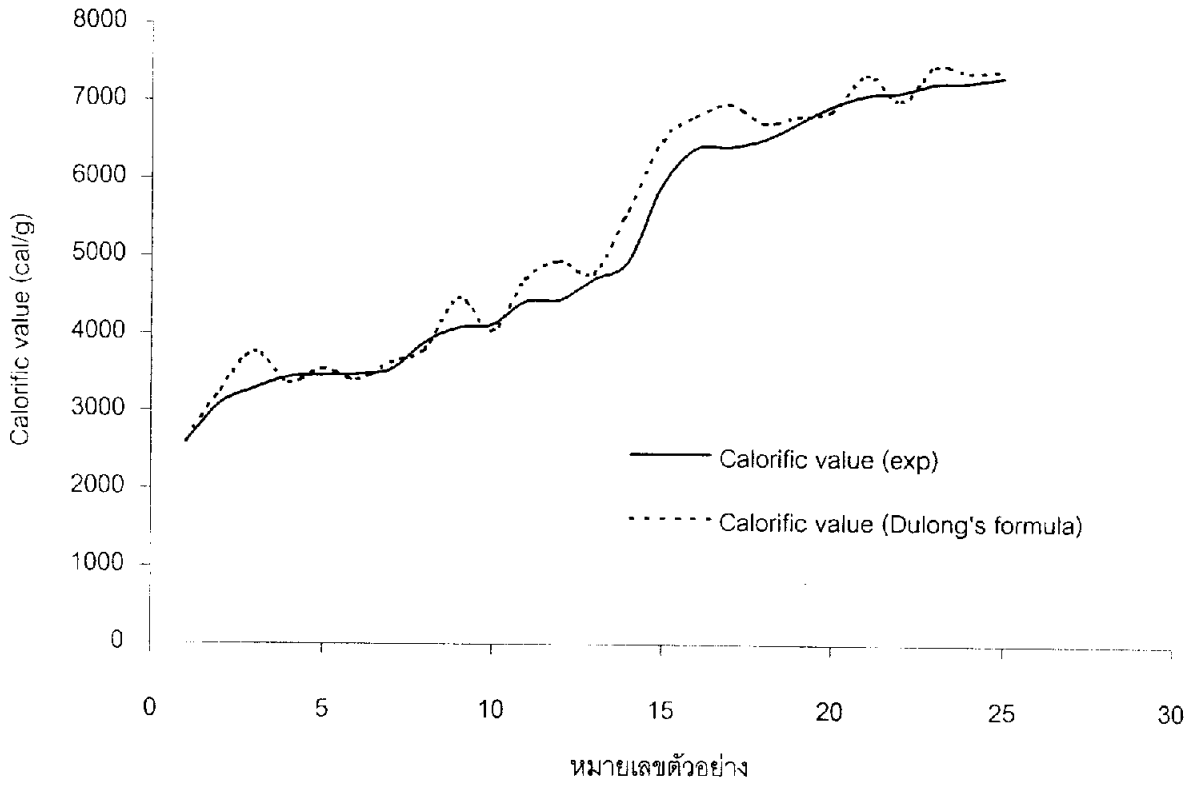
รูปที่ 14 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 14



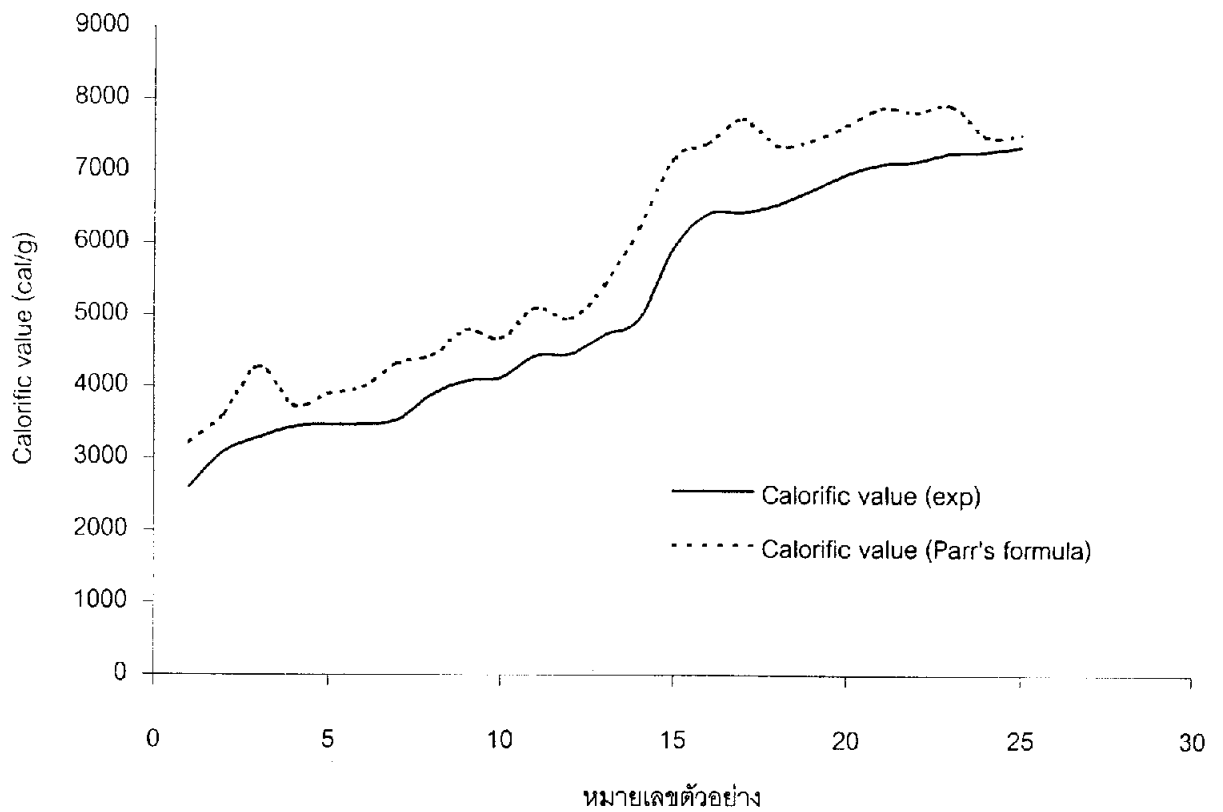
รูปที่ 15 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 15



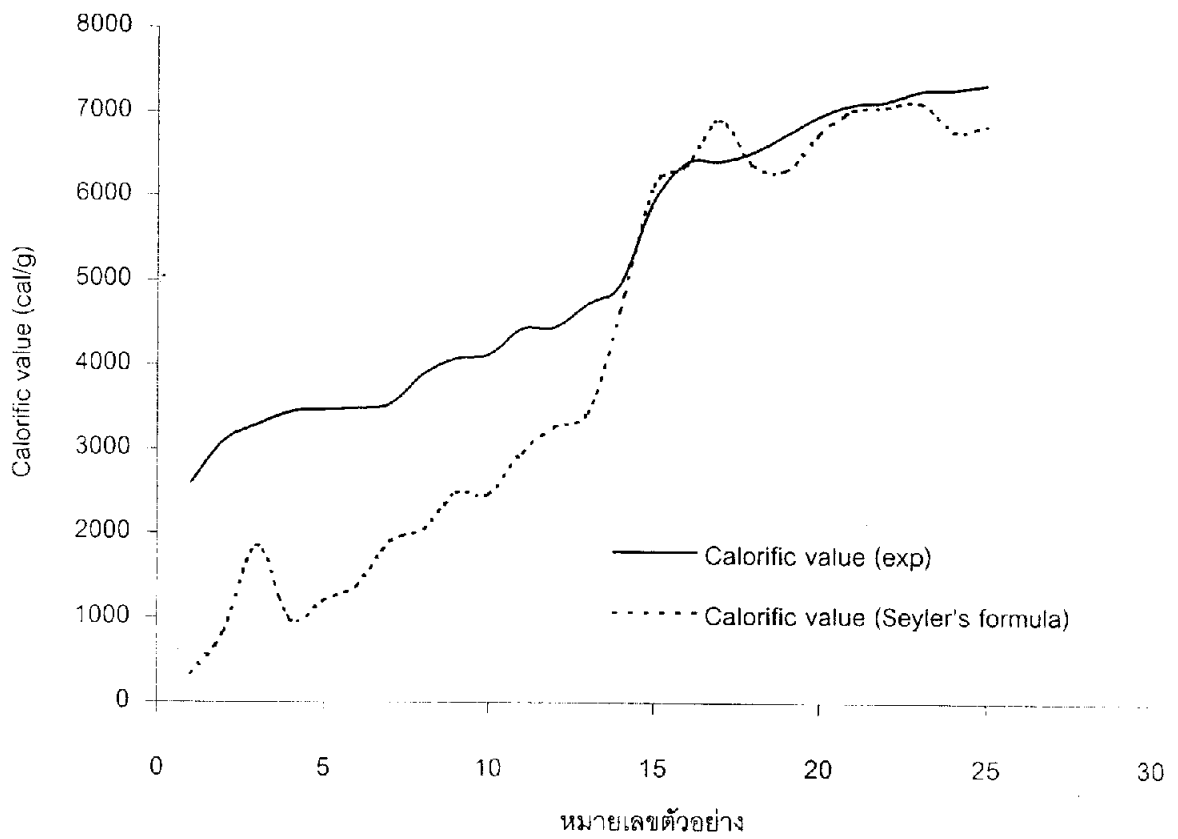
รูปที่ 16 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการที่ 16



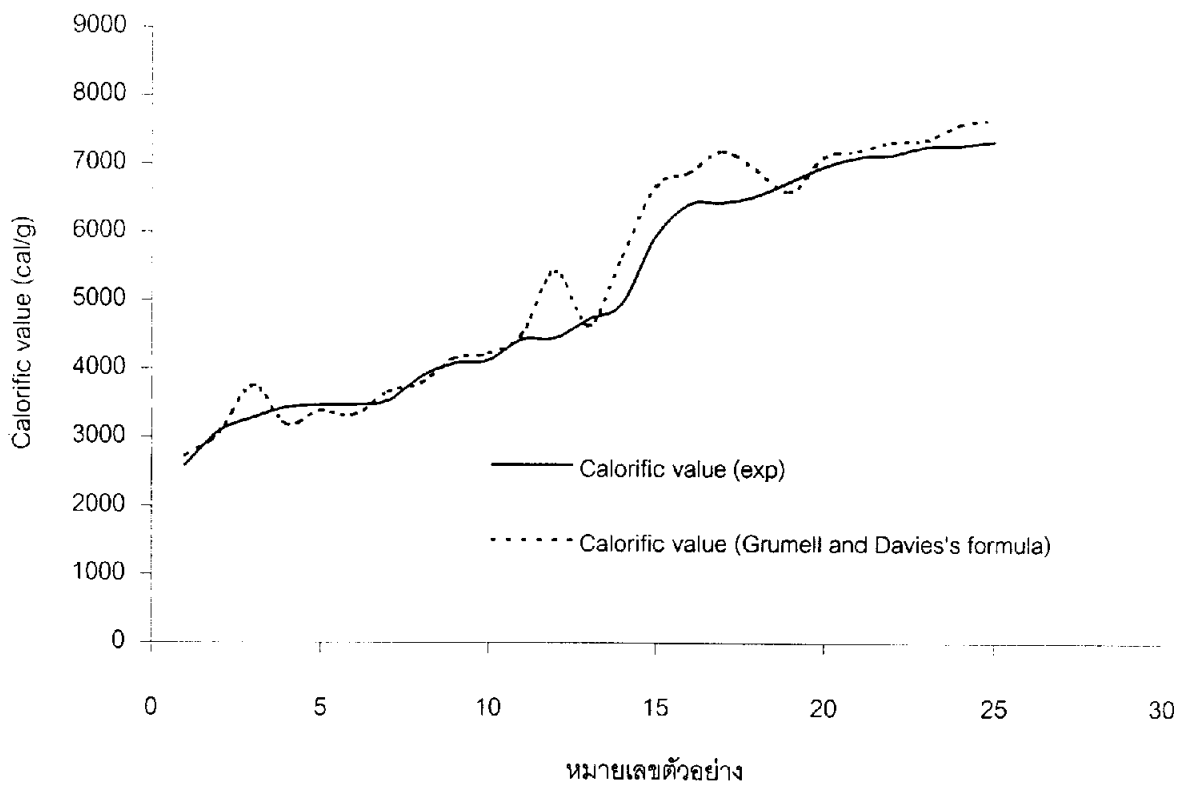
รูปที่ 17 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการของดูลอง



รูปที่ 18 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการของพาร์



รูปที่ 19 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการของเซย์เลอร์



รูปที่ 20 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนระหว่างการทดลองกับสมการของกรูเมลล์และเดวิส

บทที่ 4

วิจารณ์ผลการทดลอง

- 4.1 การศึกษานี้เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนกับผลการวิเคราะห์แบบอัลทิมेटจากชุดตัวอย่าง ซึ่งเป็นถ่านหินจำนวน 25 ตัวอย่าง มีค่าความร้อนอยู่ในช่วง 2595 ถึง 7360 แคลอรีต่อกรัม และมีปริมาณเถ้าคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน กำมะถันและออกซิเจน ดังแสดงในตารางที่ 1
- 4.2 ค่าความสัมพันธ์ระหว่างผลการวิเคราะห์แบบอัลทิมेटกับค่าความร้อนดังแสดงในตารางที่ 2 จะเห็นว่าค่าความร้อนมีความสัมพันธ์กับเถ้า คาร์บอน ไฮโดรเจน และกำมะถัน นอกจากนี้ยังพบความสัมพันธ์ระหว่างเถ้ากับคาร์บอน ไฮโดรเจนและกำมะถัน (มีค่าเข้าใกล้ 1) โดยสังเกตจากค่า P มีค่าเข้าใกล้ 0.000 จากค่าความสัมพันธ์ดังกล่าว สามารถสรุปได้ว่าข้อมูลชุดที่ใช้ศึกษามีค่าความร้อนที่สัมพันธ์โดยตรงกับผลการวิเคราะห์แบบอัลทิมेट ดังนั้นจึงสามารถใช้ข้อมูลชุดนี้ในการศึกษาความสัมพันธ์เพื่อใช้เป็นแนวทางในการประมาณค่าความร้อนจากผลการวิเคราะห์แบบอัลทิมेट
- 4.3 หลังจากใช้วิธีวิเคราะห์แบบถดถอย กับข้อมูลชุดที่ใช้ศึกษาพบว่าได้ความสัมพันธ์ในรูปแบบสมการดังแสดงในตารางที่ 3 สมการทั้งหมดในตารางที่ 3 พิจารณาจากสมการที่ให้ค่า R square ตั้งแต่ร้อยละ 90 (หรือ 0.9) โดยสมการที่ได้ทั้งหมดเป็นไปตามค่าความสัมพันธ์ที่พิจารณาจาก Pearson correlation ในตารางที่ 2 จะเห็นว่าสมการที่ 1 และ 2 เป็นสมการเส้นตรง นอกนั้นเป็นสมการแบบไม่ใช้เส้นตรง
- 4.4 เนื่องจากสมการที่ 1 และ 2 เป็นสมการกำลังหนึ่งที่ตัวแปรอยู่ในเทอมเดียวกันทำให้กราฟที่ได้เป็นเส้นตรง ส่วนสมการอื่นถึงแม้ว่าจะอยู่ในรูปกำลังหนึ่งเหมือนกัน (สมการที่ 3-14) แต่มีหลายตัวแปร ดังนั้นผลของตัวแปรแต่ละตัวจะมีผลซึ่งกันและกันนอกเหนือจากผลต่อค่าความร้อนแต่เพียงอย่างเดียวจึงทำให้กราฟที่ได้ไม่เป็นเส้นตรง
- 4.5 เมื่อแทนค่าตัวแปรที่เป็นผลจากการวิเคราะห์แบบอัลทิมेटลงในสมการที่ได้ในตารางที่ 3 จะให้ผลดังแสดงในตารางที่ 4 และเพื่อแสดงให้เห็นถึงการเปรียบเทียบค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณกับผลที่ได้จากการทดลองได้ชัดเจนยิ่งขึ้นจึงแสดงในรูปกราฟ (รูปที่ 1 ถึง 20) จะเห็นว่า สมการที่ให้ค่า R square สูง (ตั้งแต่ร้อยละ 98 ขึ้นไป) จะให้ผลของค่าความร้อนที่คำนวณได้โดยสมการนั้นๆ ใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการทดลอง
- 4.6 เพื่อเป็นการเปรียบเทียบค่าความร้อนจากการคำนวณโดยใช้สมการ (ทั้ง 20 สมการ) กับค่าความร้อนที่ได้จากการทดลองจึงใช้ค่าร้อยละของผลต่างเฉลี่ย ผลต่างต่ำสุด และผลต่างสูงสุดเป็นเกณฑ์ในการเปรียบเทียบ พบว่า ร้อยละของผลต่างเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 3.4-28.3 ร้อยละของผลต่างต่ำสุดอยู่ในช่วง 0.0-2.4 และร้อยละของผลต่างสูงสุดอยู่ในช่วง 9.2-87.1
- 4.7 พบว่าร้อยละของผลต่างเฉลี่ยให้ค่าต่ำกว่าเมื่อค่า R square สูง ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ที่เป็นไปตามความคาดหมายและสามารถใช้ในการพิจารณาเลือกสมการที่จะทำการศึกษา

- 4.8 นอกจากค่า R square และค่าร้อยละของผลต่างเฉลี่ยแล้ว ค่าของร้อยละผลต่างต่ำสุดและผลต่างสูงสุดก็เป็นอีกข้อมูลหนึ่งที่สามารถใช้ในการพิจารณาประกอบ เพื่อเลือกสมการที่เหมาะสมมาใช้ เพราะค่าร้อยละผลต่างต่ำสุดและสูงสุดเป็นค่าที่บอกถึงความเบี่ยงเบนของค่าจากการคำนวณ ไปจากการทดลองมากน้อยเพียงใด
- 4.9 เป็นที่น่าสังเกตว่าถึงแม้สมการของพาร์จะให้ค่า R square ที่สูง (97.0) แต่ค่าของร้อยละผลต่างเฉลี่ย ค่าร้อยละผลต่างต่ำสุดและสูงสุด ให้ผลที่ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับสมการอื่น ๆ และเมื่อพิจารณาดารางที่ 4 และรูปที่ 19 ประกอบจะพบว่าผลของค่าความร้อนที่คำนวณโดยใช้สมการของพาร์ให้ค่าที่สูงกว่าค่าจากการทดลองทั้งสิ้น ซึ่งอาจจะสรุปได้ว่าสมการของพาร์ไม่เหมาะสมกับชุดตัวอย่างที่ใช้ศึกษาเนื่องจากมีแนวโน้มที่จะให้ผลที่สูงกว่าความเป็นจริง
- 4.10 สำหรับสมการของเซย์เลอร์ซึ่งให้ค่า R square สูง (97.3) แต่ปรากฏว่าค่าร้อยละของผลต่างเฉลี่ย และร้อยละของผลต่างสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับสมการอื่นที่มีค่า R square ใกล้เคียงกัน (เช่นสมการที่ 6, 10, 15 และสมการของพาร์) ให้ค่าที่สูงมาก แสดงว่าค่าความร้อนที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สูตรกับค่าที่ได้จากการทดลองจริงมีความแตกต่างกันค่อนข้างมาก แต่เมื่อพิจารณาจากดารางที่ 4 และรูปที่ 20 พบว่าที่ค่าความร้อนสูง ๆ (ตั้งแต่ตัวอย่างที่ 14 ขึ้นไป) ค่าที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณให้ผลที่ค่อนข้างสอดคล้องกันจึงทำให้ค่า R square ของสมการโดยรวมสูง จากงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่าสมการของเซย์เลอร์จะให้ผลค่อนข้างแม่นยำเมื่อตัวอย่างมีปริมาณคาร์บอนค่อนข้างสูง (มากกว่าร้อยละ 50 ขึ้นไป)
- 4.11 เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างสมการของคูลอง กับสมการของกรูเมลล์และเควีส์ พบว่าสมการของคูลองให้ผลที่ค่อนข้างแม่นยำกว่าเมื่อใช้กับชุดตัวอย่างที่ทำการศึกษา ถึงแม้ว่าตัวแปรของทั้งสองสมการจะใช้เหมือนกันก็ตาม
- 4.12 เมื่อนำสมการของคูลองและสมการของกรูเมลล์และเควีส์เปรียบเทียบกับสมการที่ 13 ซึ่งได้จากการวิเคราะห์แบบถดถอย พบว่าถึงแม้จะใช้ตัวแปรเหมือนกันแต่ผลของสมการที่ 13 ให้ค่าที่แม่นยำกว่าอีกสองสมการ ทั้งนี้เนื่องจากสมการที่ 13 ได้จากความสัมพันธ์ของข้อมูลของชุดตัวอย่างที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้โดยตรง แต่อีกสองสมการได้จากการเอกสารอ้างอิงซึ่งเป็นการศึกษาจากตัวอย่างที่แตกต่างกัน
- 4.13 สำหรับสมการที่ 1-6 และสมการที่ 15-16 ถึงแม้ว่าค่า R square จะไม่ค่อยสูงนักเมื่อเทียบกับสมการที่ 7-8 และ 10-15 แต่เมื่อพิจารณาตัวแปรในสมการแล้วจะพบว่าใช้ตัวแปรน้อยเพียง 1 ถึง 2 ตัวเท่านั้นแต่ก็ให้ผลเป็นที่น่าพอใจในระดับหนึ่งเมื่อพิจารณารูปที่ 1-6 ประกอบ จะเห็นว่าช่วงที่มีความแตกต่างน้อยคือประมาณตัวอย่างที่ 5-10 ซึ่งสมการที่มีตัวแปรน้อยเหล่านี้มีประโยชน์ในการประหยัดค่าใช้จ่ายและเวลาในการวิเคราะห์ เพราะสามารถประมาณค่าความร้อนของตัวอย่างถ่านหินได้อย่างคร่าว ๆ โดยไม่จำเป็นต้องทราบข้อมูล (ตัวแปร) จากการวิเคราะห์แบบอัลทิมेटทั้งหมด
- 4.14 ในกรณีที่ต้องการทราบค่าความร้อนที่ถูกต้องหรือความแม่นยำสูง ควรจะเลือกใช้สมการที่มีตัวแปรหลาย ๆ ตัว เช่นสมการที่ 7-8 หรือสมการที่ 10-14 ซึ่งจะเห็นว่าสมการเหล่านี้ให้ค่า R square ค่อนข้างสูง (ประมาณ 98) และมีความเบี่ยงเบนต่ำ (สังเกตจากค่าร้อยละของผลต่างเฉลี่ย ร้อยละของผลต่างต่ำสุดและสูงสุด) ทั้งนี้เนื่องจากสมการเหล่านี้ได้จากการนำข้อมูลอัลทิมेटที่มีความสัมพันธ์กันระหว่างแต่ละตัวแปรกับค่าความร้อนของ

ชุดตัวอย่างถ่านหินที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ ดังนั้นหากเลือกใช้สมการดังกล่าวในการประมาณค่าความร้อนของถ่านหินก็จะได้ผลที่ค่อนข้างแม่นยำ

- 4.15 ดังนั้นถึงแม้ว่าสมการที่ได้ส่วนใหญ่จะมีความเหมาะสมกับข้อมูลทั้งหมดที่ใช้ศึกษาเมื่อพิจารณาจากค่า R square อย่างไรก็ตามควรจะพิจารณาช่วงที่เหมาะสมของตัวแปรที่จะใช้กับสมการนั้น ๆ ควบคู่กันด้วยเพราะบางสมการสามารถใช้ได้ดีในบางช่วงของตัวแปรเท่านั้น ไม่สามารถใช้ได้กับตัวแปรทุกค่า ซึ่งการพิจารณาประกอบกันดังกล่าวจะช่วยเพิ่มความแม่นยำให้กับสูตรที่พัฒนาขึ้น
- 4.16 การจะเลือกใช้สมการใดในการใช้งานนั้นขึ้นอยู่กับข้อมูลที่มีอยู่ เช่นสมการที่ 1 และ 2 เป็นสมการในรูปของตัวแปรเดียว จึงเป็นการสะดวกสำหรับผู้ที่มิตัวอย่างถ่านหินที่ทราบปริมาณของถ่านหรือคาร์บอนคงตัวเพียงค่าใดค่าหนึ่งก็สามารถคำนวณหาค่าความร้อนอย่างคร่าว ๆ จากสมการที่ 1 หรือ 2 ในกรณีที่มีข้อมูลการวิเคราะห์แบบอัลทิมेटทั้งชุดก็สามารถเลือกใช้สมการที่ 11-14 ในการคำนวณหาค่าความร้อนซึ่งจะให้ความถูกต้องที่มากกว่าการใช้สมการตัวแปรเดียว
- 4.17 อย่างไรก็ตามในการใช้ค่าความร้อนเป็นเกณฑ์กำหนดในการซื้อขายมักจะกำหนดเป็นช่วงหรือค่าเฉลี่ย ดังนั้นค่าทำนายที่ได้จากการแทนค่าในสมการที่พัฒนาได้ดังกล่าวจึงสามารถใช้เป็นค่าประมาณที่มีความถูกต้องในระดับหนึ่งแม้ว่าตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาชุดนี้ค่อนข้างมีความหลากหลาย
- 4.18 การศึกษานี้เป็นเพียงแนวทางหนึ่งที่สามารถประยุกต์ใช้กับข้อมูลอื่น ๆ ของถ่านหินที่มีลักษณะเดียวกันเพื่อหาความสัมพันธ์ของข้อมูลแต่ละชุด มีประโยชน์ในการประมาณค่าที่ต้องการศึกษาโดยอาศัยข้อมูลที่มีความสัมพันธ์กัน ข้อที่ควรคำนึงถึงคือจำนวนข้อมูลที่ใช้ต้องมีมากพอสมควรที่จะเป็นตัวแทนของชุดความสัมพันธ์ที่ต้องการศึกษา เพื่อที่จะได้ผลที่ดีที่มีความแม่นยำสูง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการประมาณค่าความร้อน โดยวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์แบบอัลทิมิตแบบดลอย พบว่าได้ 16 สมการที่มีความสัมพันธ์กัน โดยพิจารณาค่า R square เป็นเกณฑ์ (ตั้งแต่ร้อยละ 90) ซึ่งมีทั้งสมการเส้นตรงตัวแปรเดียวและหลายตัวแปร รวมถึงสมการแบบ polynomial

ผลการเปรียบเทียบค่าความร้อนที่คำนวณจาก 16 สมการที่ได้จากการศึกษานี้กับค่าความร้อนที่ได้จากการทดลองจริงให้ค่าของร้อยละผลต่างเฉลี่ยอยู่ระหว่างร้อยละ 3.4-6.9 ค่าร้อยละของผลต่างต่ำสุดอยู่ระหว่างร้อยละ 0.0-0.9 และ ค่าร้อยละผลต่างสูงสุดอยู่ระหว่างร้อยละ 9.2-23.8

อย่างไรก็ตามการศึกษานี้เป็นเพียงแนวทางหนึ่งที่จะใช้ในการประมาณค่าความร้อนของถ่านหินโดยไม่ต้องการทดลองจริงในห้องปฏิบัติการ เพื่อเป็นการประหยัดเวลาและค่าใช้จ่าย และยังสามารถประยุกต์ใช้กับข้อมูลชุดอื่น ๆ หรือตัวอย่างประเภทอื่นที่พบว่ามีความสัมพันธ์กัน โดยต้องมีจำนวนของข้อมูลที่มากพอจะสังเกตความสัมพันธ์ได้ และเพื่อให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความถูกต้องน่าเชื่อถือ สามารถนำไปใช้อ้างอิงได้

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ คุณศิริวรรณ สิลปีสกุลสุข นักวิทยาศาสตร์ 7 ว กลุ่มงานเคมีวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์ โครงการเคมี ที่ให้การสนับสนุน แก้ไขปัญหา รวมทั้งเป็นที่ปรึกษาและให้คำแนะนำ ที่เป็นประโยชน์ตลอดระยะเวลาที่ศึกษา งานวิจัยชิ้นนี้

เอกสารอ้างอิง

1. เกริกชัย สุกาญจน์จที. **ไอน้ำและพลังงานจากถ่านหิน**. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2529. หน้า 2-4, 8-14, 28-29.
2. 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.
3. Brame, JSS. and King, JG. **Fuel solid, liquid and gaseous**. 6th ed. London: Edward Arnold Ltd., 1967. p. 467-468.
4. Francis, W. **Fuels and fuel technology**. 1 ed. London: Pergamon Press, 1965. p. 44-47.
5. Himus, GW. **Fuel testing laboratory methods in fuel technology**. 3 rd ed. London: Leonard Hill Ltd., 1954. p. 67-70.
6. Miller, JC. and Miller, JN. **Statistics for analytical chemistry**. 3rd ed. London: Ellis Horwood, 1993. p. 133-135.
7. Moore, ES. **Coal**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1940. p. 28-91.

ภาคผนวก ก.

สูตรคำนวณค่า R square

ภาคผนวก ก. สูตรคำนวณค่า R square

ค่า R square (R^2) หรือค่า coefficient of determination เป็นค่าที่บอกถึงความใกล้เคียงของค่าที่ได้จากการคำนวณกับค่าที่ได้จริงจากการทดลอง จะมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 (0-100%) ถ้าค่าเข้าใกล้ 1 (100%) มากเท่าไรแสดงว่าผลจากการคำนวณ ใกล้เคียงกับค่าจริงมากเท่านั้น

การคำนวณค่า R square สามารถคำนวณ โดยใช้สูตรดังต่อไปนี้⁽⁶⁾

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

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

โดยที่ \hat{Y}_i คือค่าที่ได้จากการคำนวณ

\bar{Y} คือค่าเฉลี่ยของค่าที่ได้จากการทดลองทั้งหมด

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

โดยที่ Y_i คือค่าจริงที่ได้จากการทดลอง

ภาคผนวก ข.

ผลการวิเคราะห์ข้อมูลแบบถดถอย

ภาคผนวก ข. ผลการวิเคราะห์ข้อมูลแบบถดถอย

ผลการวิเคราะห์ข้อมูลแบบถดถอยของข้อมูลทั้งหมดซึ่งให้ผลดังแสดงในบทที่ 3 ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Minitab

Correlations: Ash, Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulphur, Oxygen, Calorific value

	Ash	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulphur	Oxygen
Carbon	-0.949 0.000					
Hydrogen	-0.755 0.000	0.547 0.005				
Nitrogen	-0.241 0.246	0.178 0.396	0.365 0.073			
Sulphur	0.657 0.000	-0.676 0.000	-0.367 0.071	0.394 0.051		
Oxygen	-0.253 0.222	-0.052 0.807	0.634 0.001	-0.018 0.931	-0.198 0.344	
Calorifi	-0.959 0.000	0.977 0.000	0.653 0.000	0.234 0.260	-0.621 0.001	0.018 0.931

Cell Contents: Pearson correlation
P-Value

1. Regression Analysis: Calorific value versus Ash

The regression equation is
Calorific value = 7447 - 86.3 Ash

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	7447.2	170.6	43.65	0.000
Ash	-86.341	5.345	-16.15	0.000

S = 474.8 R-Sq = 91.9% R-Sq(adj) = 91.5%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	58806370	58806370	260.90	0.000
Residual Error	23	5184067	225394		
Total	24	63990437			

Unusual Observations

Obs	Ash	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
24	13.8	7299.0	6255.7	116.8	1043.3	2.27R
25	13.1	7360.0	6316.1	119.0	1043.9	2.27R

R denotes an observation with a large standardized residual

2. Regression Analysis: Calorific value versus Carbon

The regression equation is
Calorific value = 96 + 91.2 Carbon

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	96.3	239.2	0.40	0.691
Carbon	91.218	4.118	22.15	0.000

S = 353.0 R-Sq = 95.5% R-Sq(adj) = 95.3%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	61124956	61124956	490.62	0.000
Residual Error	23	2865481	124586		
Total	24	63990437			

Unusual Observations

Obs	Carbon	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
12	59.5	4460.0	5523.7	72.5	-1063.7	-3.08R

R denotes an observation with a large standardized residual

3. Regression Analysis: Calorific value versus Ash, Carbon

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = 2382 - 28.2 \text{ Ash} + 63.5 \text{ Carbon}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	2382.5	949.8	2.51	0.020
Ash	-28.20	11.41	-2.47	0.022
Carbon	63.49	11.82	5.37	0.000

S = 319.3 R-Sq = 96.5% R-Sq(adj) = 96.2%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	61747901	30873951	302.88	0.000
Residual Error	22	2242535	101933		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS
Ash	1	58806370
Carbon	1	2941531

Unusual Observations

Obs	Ash	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
12	39.3	4460.0	5052.0	201.8	-592.0	-2.39RX

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

4. Regression Analysis: Calorific value versus Ash, Hydrogen

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = 8515 - 97.4 \text{ Ash} - 201 \text{ Hydrogen}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	8514.6	586.1	14.53	0.000
Ash	-97.386	7.723	-12.61	0.000
Hydrogen	-200.7	105.9	-1.89	0.071

S = 450.1 R-Sq = 93.0% R-Sq(adj) = 92.4%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	59533793	29766897	146.94	0.000

Residual Error	22	4456644	202575
Total	24	63990437	

Source	DF	Seq SS
Ash	1	58806370
Hydrogen	1	727423

Unusual Observations

Obs	Ash	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
12	39.3	4460.0	4607.1	312.3	-147.1	-0.45 X

X denotes an observation whose X value gives it large influence.

5. Regression Analysis: Calorific value versus Ash, Sulphur

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = 7441 - 87.3 \text{ Ash} + 21 \text{ Sulphur}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	7440.7	177.4	41.95	0.000
Ash	-87.271	7.244	-12.05	0.000
Sulphur	20.7	106.1	0.20	0.847

S = 485.0 R-Sq = 91.9% R-Sq(adj) = 91.2%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	58815360	29407680	125.02	0.000
Residual Error	22	5175077	235231		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS
Ash	1	58806370
Sulphur	1	8990

Unusual Observations

Obs	Ash	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
24	13.8	7299.0	6247.4	126.6	1051.6	2.25R
25	13.1	7360.0	6308.7	127.4	1051.3	2.25R

R denotes an observation with a large standardized residual

6. Regression Analysis: Calorific value versus Ash, Oxygen

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = 8520 - 91.8 \text{ Ash} - 80.0 \text{ Oxygen}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	8519.5	191.4	44.51	0.000
Ash	-91.806	3.273	-28.05	0.000
Oxygen	-79.96	12.12	-6.60	0.000

S = 281.3 R-Sq = 97.3% R-Sq(adj) = 97.0%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	62250015	31125007	393.44	0.000
Residual Error	22	1740422	79110		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS
Ash	1	58806370
Oxygen	1	3443645

7. Regression Analysis: Calorific value versus Ash, Carbon, Hydrogen

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = -3854 + 41.0 \text{ Ash} + 115 \text{ Carbon} + 399 \text{ Hydrogen}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-3854	1764	-2.19	0.040
Ash	41.00	19.86	2.06	0.052
Carbon	115.04	16.12	7.13	0.000
Hydrogen	399.3	102.5	3.90	0.001

S = 249.0 R-Sq = 98.0% R-Sq(adj) = 97.7%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	3	62688913	20896304	337.16	0.000
Residual Error	21	1301523	61977		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS
Ash	1	58806370
Carbon	1	2941531
Hydrogen	1	941012

Unusual Observations

Obs	Ash	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
12	39.3	4460.0	4761.7	174.1	-301.7	-1.70 X

X denotes an observation whose X value gives it large influence.

8. Regression Analysis: Calorific value versus Ash, Carbon, Hydrogen, Sulphur

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = -3793 + 36.5 \text{ Ash} + 115 \text{ Carbon} + 378 \text{ Hydrogen} + 79.9 \text{ Sulphur}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-3793	1719	-2.21	0.039
Ash	36.55	19.60	1.87	0.077
Carbon	115.35	15.71	7.34	0.000
Hydrogen	378.5	100.9	3.75	0.001
Sulphur	79.90	54.98	1.45	0.162

S = 242.6 R-Sq = 98.2% R-Sq(adj) = 97.8%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	4	62813231	15703308	266.79	0.000
Residual Error	20	1177206	58860		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS
Ash	1	58806370
Carbon	1	2941531
Hydrogen	1	941012
Sulphur	1	124318

Unusual Observations

Obs	Ash	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
14	21.1	4962.0	5439.1	57.6	-477.1	-2.02R

R denotes an observation with a large standardized residual

9. Regression Analysis: Calorific value versus Carbon, Sulphur

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = -307 + 95.9 \text{ Carbon} + 97.1 \text{ Sulphur}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-307.2	401.5	-0.77	0.452
Carbon	95.863	5.525	17.35	0.000
Sulphur	97.06	78.08	1.24	0.227

S = 348.9 R-Sq = 95.8% R-Sq(adj) = 95.4%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	61313042	30656521	251.90	0.000
Residual Error	22	2677394	121700		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS
Carbon	1	61124956
Sulphur	1	188086

Unusual Observations

Obs	Carbon	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
12	59.5	4460.0	5425.8	106.5	-965.8	-2.91R

R denotes an observation with a large standardized residual

10. Regression Analysis: Calorific value versus Carbon, Hydrogen, Sulphur

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = -631 + 87.1 \text{ Carbon} + 210 \text{ Hydrogen} + 95.9 \text{ Sulphur}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-631.4	304.1	-2.08	0.050
Carbon	87.142	4.513	19.31	0.000
Hydrogen	209.81	47.29	4.44	0.000
Sulphur	95.93	57.41	1.67	0.110

S = 256.5 R-Sq = 97.8% R-Sq(adj) = 97.5%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	3	62608486	20869495	317.13	0.000
Residual Error	21	1381951	65807		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS
Carbon	1	61124956
Hydrogen	1	1299835
Sulphur	1	183695

Unusual Observations

Obs	Carbon	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
12	59.5	4460.0	4666.2	188.3	-206.2	-1.18 X
14	58.2	4962.0	5486.3	54.7	-524.3	-2.09R

R denotes an observation with a large standardized residual

X denotes an observation whose X value gives it large influence.

11. Regression Analysis: Calorific value versus Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulphur

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = -780 + 90.5 \text{ Carbon} + 238 \text{ Hydrogen} - 249 \text{ Nitrogen} + 170 \text{ Sulphur}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-780.4	328.4	-2.38	0.028
Carbon	90.524	5.358	16.89	0.000
Hydrogen	237.58	52.78	4.50	0.000
Nitrogen	-249.2	216.7	-1.15	0.264
Sulphur	170.00	86.00	1.98	0.062

S = 254.6 R-Sq = 98.0% R-Sq(adj) = 97.6%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	4	62694192	15673548	241.83	0.000
Residual Error	20	1296244	64812		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS
Carbon	1	61124956
Hydrogen	1	1299835
Nitrogen	1	16146
Sulphur	1	253255

Unusual Observations

Obs	Carbon	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
14	58.2	4962.0	5535.5	69.1	-573.5	-2.34R

R denotes an observation with a large standardized residual

12. Regression Analysis: Calorific value versus Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulphur, Oxygen

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = -294 + 82.3 \text{ Carbon} + 371 \text{ Hydrogen} - 298 \text{ Nitrogen} + 121 \text{ Sulphur} - 36.7 \text{ Oxygen}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-294.5	401.1	-0.73	0.472
Carbon	82.338	6.632	12.41	0.000
Hydrogen	371.38	86.20	4.31	0.000
Nitrogen	-297.5	205.4	-1.45	0.164
Sulphur	121.50	84.83	1.43	0.168
Oxygen	-36.69	19.32	-1.90	0.073

S = 239.5 R-Sq = 98.3% R-Sq(adj) = 97.8%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	5	62900914	12580183	219.38	0.000
Residual Error	19	1089522	57343		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS
Carbon	1	61124956
Hydrogen	1	1299835
Nitrogen	1	16146
Sulphur	1	253255
Oxygen	1	206722

Unusual Observations						
Obs	Carbon	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
14	58.2	4962.0	5493.2	68.7	-531.2	-2.32R

R denotes an observation with a large standardized residual

13. Regression Analysis: Calorific value versus Carbon, Hydrogen, Oxygen, Sulphur

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = -164 + 79.1 \text{ Carbon} + 326 \text{ Hydrogen} - 33.2 \text{ Oxygen} + 38.9 \text{ Sulphur}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-164.3	403.5	-0.41	0.688
Carbon	79.132	6.447	12.27	0.000
Hydrogen	326.03	82.63	3.95	0.001
Oxygen	-33.24	19.75	-1.68	0.108
Sulphur	38.92	65.04	0.60	0.556

S = 245.9 R-Sq = 98.1% R-Sq(adj) = 97.7%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	4	62780829	15695207	259.51	0.000
Residual Error	20	1209608	60480		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS
Carbon	1	61124956
Hydrogen	1	1299835
Oxygen	1	334382
Sulphur	1	21656
Carbon	1	61124956
Hydrogen	1	1299835
Nitrogen	1	16146
Sulphur	1	253255

Unusual Observations						
Obs	Carbon	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
14	58.2	4962.0	5535.5	69.1	-573.5	-2.34R

R denotes an observation with a large standardized residual

14. Regression Analysis: Calorific value versus Ash, Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulphur, Oxygen

The regression equation is

$$\text{Calorific value} = -93986 + 938 \text{ Ash} + 1019 \text{ Carbon} + 1316 \text{ Hydrogen} + 656 \text{ Nitrogen} + 1031 \text{ Sulphur} + 900 \text{ Oxygen}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-93986	81686	-1.15	0.265
Ash	937.9	817.7	1.15	0.266
Carbon	1018.9	816.6	1.25	0.228
Hydrogen	1316.4	828.3	1.59	0.129
Nitrogen	656.0	855.9	0.77	0.453
Sulphur	1031.0	797.4	1.29	0.212
Oxygen	899.6	816.5	1.10	0.285

S = 237.5 R-Sq = 98.4% R-Sq(adj) = 97.9%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	6	62975121	10495854	186.08	0.000
Residual Error	18	1015315	56406		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS
Ash	1	58806370
Carbon	1	2941531
Hydrogen	1	941012
Nitrogen	1	3356
Sulphur	1	214384
Oxygen	1	68468

Unusual Observations

Obs	Ash	Calorifi	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
14	21.1	4962.0	5416.9	95.2	-454.9	-2.09R

R denotes an observation with a large standardized residual

Macro is running ... please wait

15. Polynomial Regression Analysis: Calorific value versus Ash

The regression equation is

$$\text{Calorific va} = 7330.41 - 70.4360 \text{ Ash} - 0.299391 \text{ Ash}^2$$

S = 481.363 R-Sq = 92.0 % R-Sq(adj) = 91.3 %
Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	58892815	29446407	127.083	0.000
Error	22	5097622	231710		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS	F	P
Linear	1	58806370	260.905	0.000
Quadratic	1	86445	0.373	0.548

Macro is running ... please wait

16. Polynomial Regression Analysis: Calorific value versus Carbon

The regression equation is

$$\text{Calorific va} = 1069.28 + 52.1761 \text{ Carbon} + 0.353815 \text{ Carbon}^2$$

S = 353.961 R-Sq = 95.7 % R-Sq(adj) = 95.3 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	61234097	30617048	244.373	0.000
Error	22	2756340	125288		
Total	24	63990437			

Source	DF	Seq SS	F	P
Linear	1	61124956	490.624	0.000
Quadratic	1	109141	0.871	0.361