



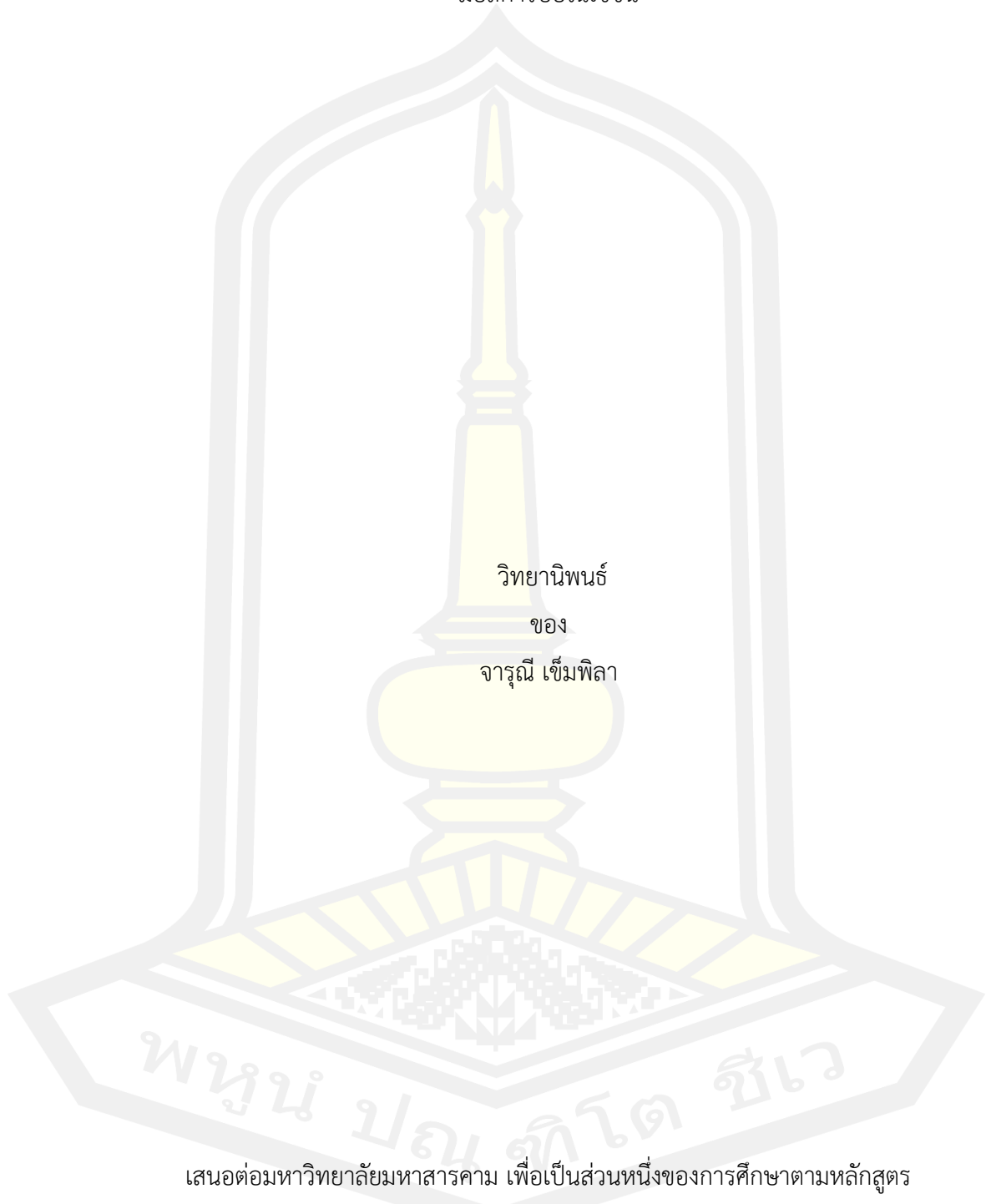
การผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลคุณภาพสูงโดยใช้กระบวนการทอรรีแฟกซ์ร่วมกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน

วิทยานิพนธ์
ของ
จารุณี เข้มพิลา

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
สิงหาคม 2565

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

การผลิตสื่อเพลงซีดีมวลคุณภาพสูงโดยใช้กระบวนการทอรีรีแฟกซ์ร่วมกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน



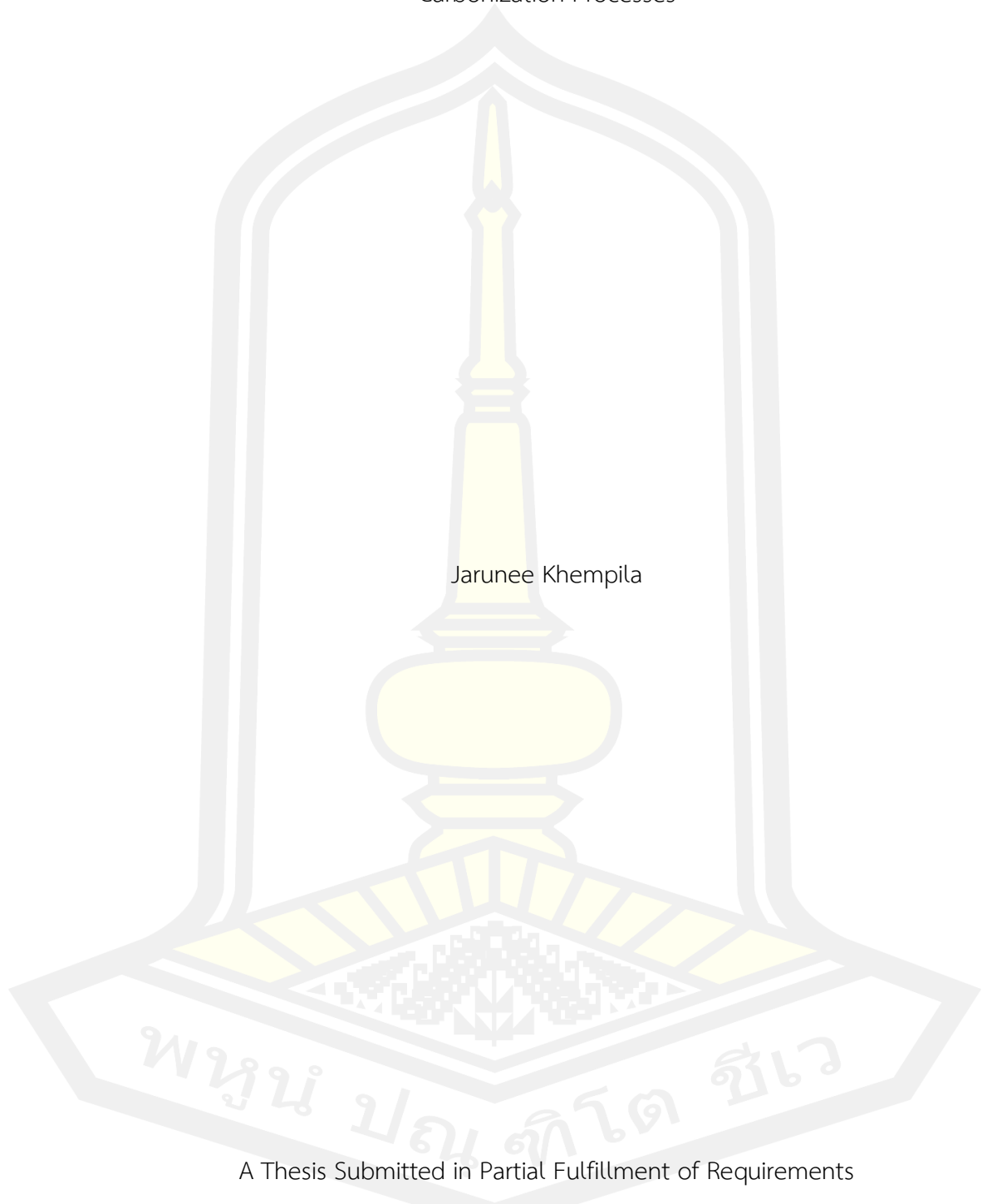
เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

สิงหาคม 2565

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Production of High-Quality Biomass Fuel using Torrefaction and Hydrothermal
Carbonization Processes



Jarunee Khempila

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements
for Doctor of Philosophy (Physics)

August 2022

Copyright of Mahasarakham University



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของนางสาวจารุณี เข้มพिला แล้วเห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชา ฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รศ. ดร. สุนทร สุทธิบาก)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รศ. ดร. พัฒนพล มีนา)

.....กรรมการ

(รศ. ดร. เจษฎา จูรีมาศ)

.....กรรมการ

(รศ. ดร. อรรวรรณ ฤทธิเดช)

.....กรรมการ

(ดร. กฤษณพงศ์ ลิ้มตระกูล)

มหาวิทยาลัยขอนแก่นให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร ปริญญา ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

.....
(ศ. ดร. ไพโรจน์ ประมวล)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

.....
(รศ. ดร. กริสน์ ชัยมูล)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อเรื่อง	การผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลคุณภาพสูงโดยใช้กระบวนการทอรรีแฟกซ์ร่วมกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน		
ผู้วิจัย	จารุณี เข้มพิลา		
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. พัฒนพล มีนา		
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต	สาขาวิชา	ฟิสิกส์
มหาวิทยาลัย	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม	ปีที่พิมพ์	2565

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับสภาพไบอ้อยและชานอ้อยทางความร้อนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันที่สภาวะน้ำกึ่งวิกฤตในช่วงอุณหภูมิ 175–250 องศาเซลเซียส และกระบวนการทอรรีแฟกซ์ในช่วงอุณหภูมิ 225–300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ด้วยระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที โดยวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ องค์ประกอบทางเคมี และสมบัติด้านพลังงานของผลิตภัณฑ์แข็งเพื่อหาเงื่อนไขการปรับสภาพที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ด รวมถึงศึกษาพารามิเตอร์จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลอ้อย

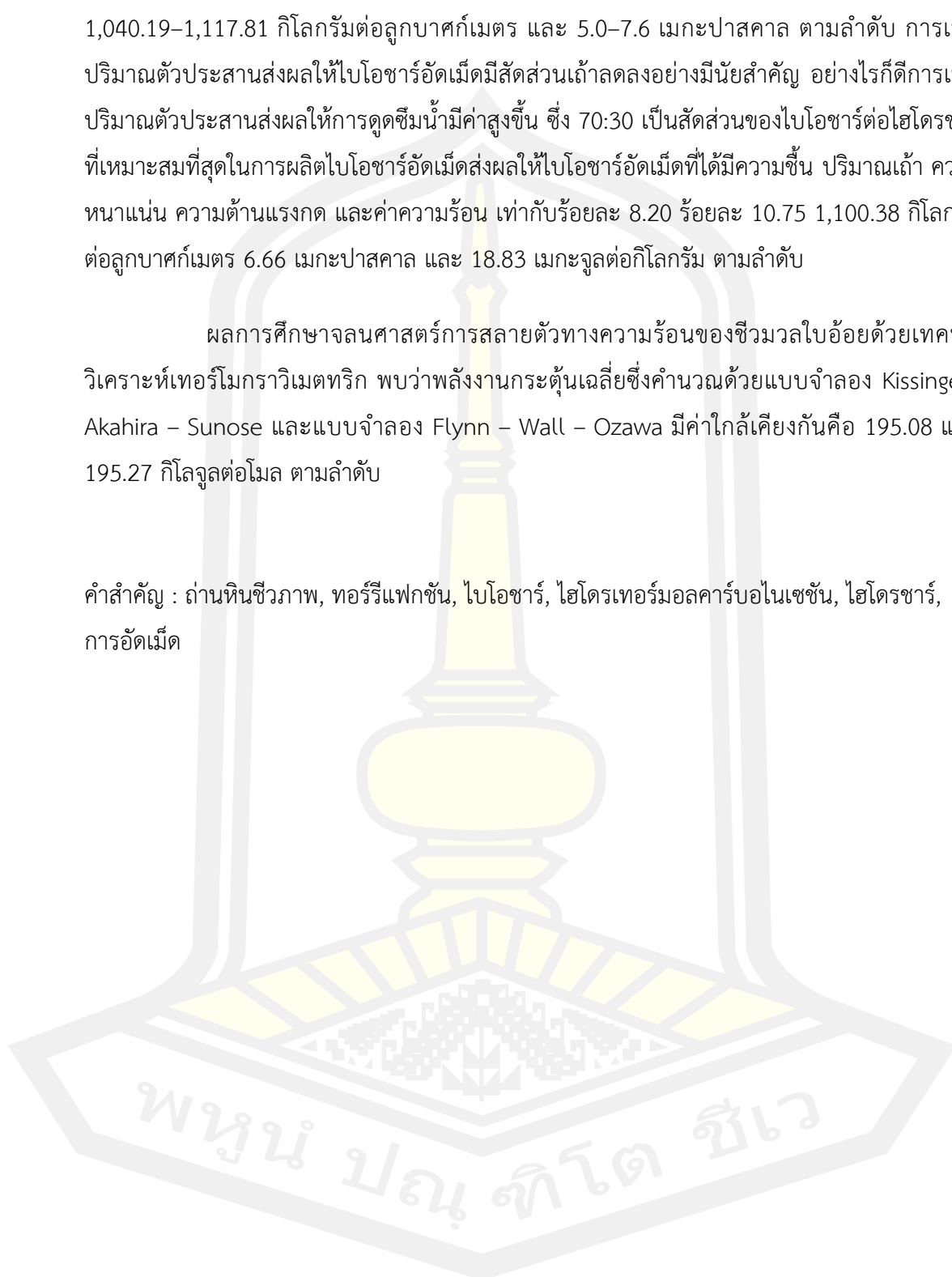
ผลการศึกษาพบว่า ชีวมวลไบและชานอ้อยมีองค์ประกอบเซลลูโลสมากที่สุด รองลงมาคือเฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ตามลำดับ ปริมาณคาร์บอนคงตัวและสารระเหยของชีวมวลอ้อยมีค่าในช่วงร้อยละ 14.53–15.33 และ 74.89–83.33 ตามลำดับ ไบอ้อยมีปริมาณเถ้าสูงกว่าชานอ้อยประมาณ 4.6 เท่า ค่าความร้อนสูงของไบอ้อยและชานอ้อยมีค่าใกล้เคียงกันคือ 17.69 และ 18.43 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ภายหลังจากการปรับสภาพพบว่า ปริมาณสารระเหยและออกซิเจนมีค่าลดลง ขณะที่ปริมาณคาร์บอนและคาร์บอนคงตัวมีค่าสูงขึ้น ผลได้เชิงมวลของไบโอชาร์มีค่าสูงกว่าไฮโดรชาร์ ปริมาณเถ้าของไฮโดรชาร์มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ค่าความร้อนสูงของไฮโดรชาร์และไบโอชาร์จากไบและชานอ้อยมีค่าในช่วง 18.26–24.41 และ 17.97–22.07 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ อัตราส่วนอะตอมของไฮโดรคาร์บอนและไบโอชาร์ใกล้เคียงกับถ่านหินพีทและลิกไนต์ อุณหภูมิที่เหมาะสมของการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกซ์และไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันคือ 275 และ 225 องศาเซลเซียส

ไบโอชาร์อัดเม็ดมีความหนาแน่นและความต้านแรงกดเฉลี่ยเท่ากับ 891.18 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร และ 3.18 เมกะปาสคาล ตามลำดับ และเมื่อใช้ไฮโดรชาร์เป็นตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 10–50 ส่งผลให้ความหนาแน่นและความต้านแรงกดเฉลี่ยมีค่าสูงขึ้นในช่วง

1,040.19–1,117.81 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร และ 5.0–7.6 เมกะปาสคาล ตามลำดับ การเพิ่มปริมาณตัวประสานส่งผลให้ไบโอชาร์อัดเม็ดมีสัดส่วนเถ้าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณตัวประสานส่งผลให้การดูดซึมน้ำมีค่าสูงขึ้น ซึ่ง 70:30 เป็นสัดส่วนของไบโอชาร์ต่อไฮโดรซาร์ที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดส่งผลให้ไบโอชาร์อัดเม็ดที่ได้มีความชื้น ปริมาณเถ้า ความหนาแน่น ความต้านแรงกด และค่าความร้อน เท่ากับร้อยละ 8.20 ร้อยละ 10.75 1,100.38 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร 6.66 เมกะปาสคาล และ 18.83 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ

ผลการศึกษากลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลไบอ้อยด้วยเทคนิควิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก พบว่าพลังงานกระตุ้นเฉลี่ยซึ่งคำนวณด้วยแบบจำลอง Kissinger–Akahira – Sunose และแบบจำลอง Flynn – Wall – Ozawa มีค่าใกล้เคียงกันคือ 195.08 และ 195.27 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ

คำสำคัญ : ถ่านหินชีวภาพ, ทอร์รีแฟกชัน, ไบโอชาร์, ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน, ไฮโดรซาร์, การอัดเม็ด



TITLE	Production of High-Quality Biomass Fuel using Torrefaction and Hydrothermal Carbonization Processes		
AUTHOR	Jarunee Khempila		
ADVISORS	Associate Professor Pattanapol Meena , Ph.D.		
DEGREE	Doctor of Philosophy	MAJOR	Physics
UNIVERSITY	Maharakham University	YEAR	2022

ABSTRACT

This research studied the thermal pretreatment of sugarcane leaves and bagasse by the hydrothermal carbonization process at subcritical water conditions in the temperature range of 175–250 °C and the torrefaction process in the temperature range of 225–300 °C under a nitrogen atmosphere with a reaction time of 30 minutes. Physical properties, chemical components, and energy properties of solid products were analyzed and used to determine the optimum pelletizing conditions of fuel pellets as well as the study of kinetic parameters of the thermal degradation of sugarcane leaves.

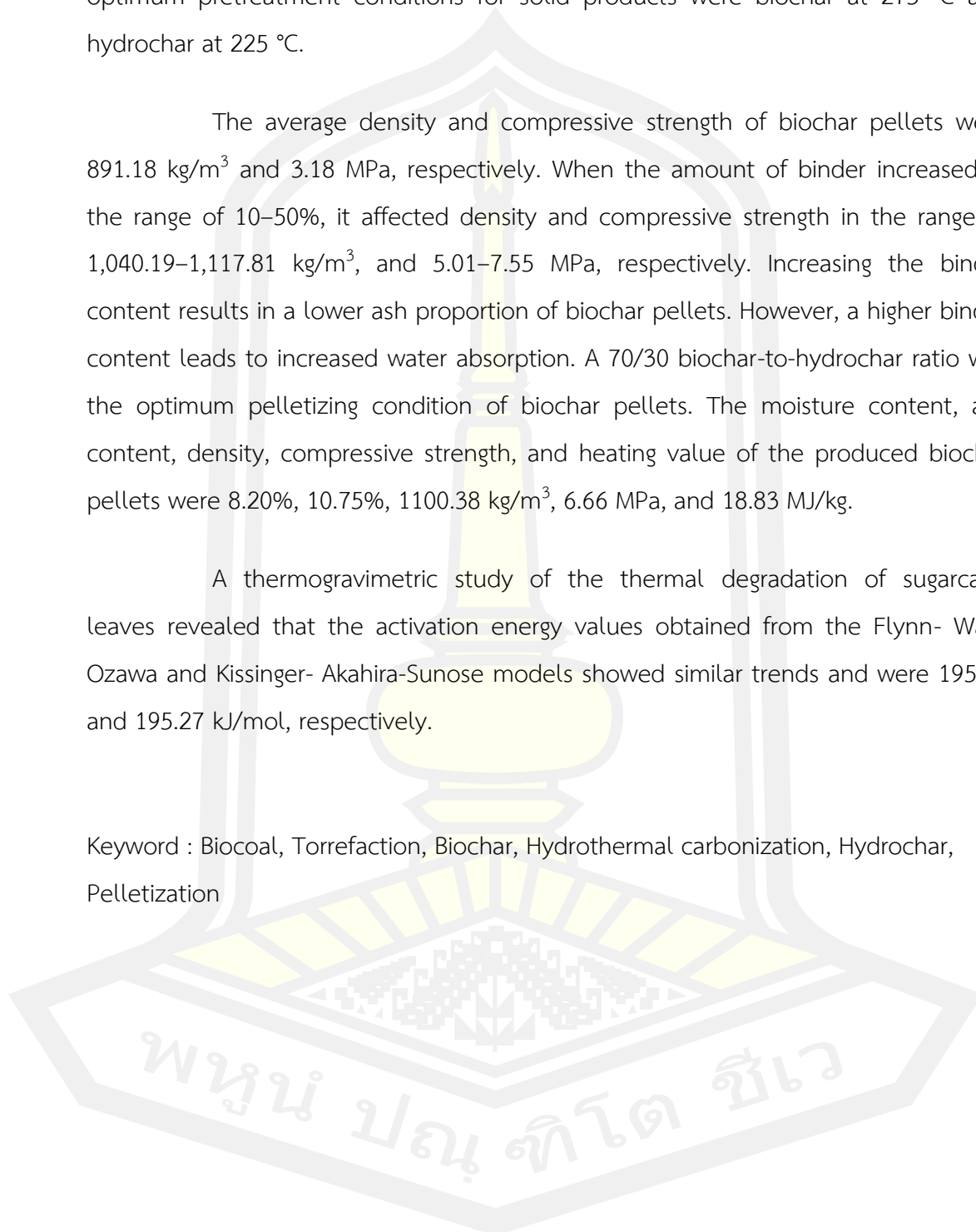
The results showed that sugarcane leaves and bagasse biomass contained the highest cellulose content, followed by hemicellulose and lignin, respectively. The contents of fixed carbon and volatile matter of sugarcane biomass were observed at 14.53–15.33% and 74.89–83.33%, respectively. Sugarcane leaves had higher ash content when compared with bagasse by about 4.6 times. Sugarcane leaves and bagasse had similar values of high heating value at 17.69 and 18.43 MJ/kg, respectively. The process of thermal treatment showed the amount of volatile matter and oxygen was decreased while carbon and fixed carbon were increased. The mass yield of biochar was higher than that of hydrochar. The hydrothermal treatment was found to have significantly lowered the ash content. The heating values of hydrochar and biochar from sugarcane leaves were in the range of 18.26–24.41 MJ/kg, compared to 17.97–22.07 MJ/kg of the bagasse. The atomic ratios of

hydrochar and biochar were similar to those of peat and lignite coal. As a result, the optimum pretreatment conditions for solid products were biochar at 275 °C and hydrochar at 225 °C.

The average density and compressive strength of biochar pellets were 891.18 kg/m³ and 3.18 MPa, respectively. When the amount of binder increased in the range of 10–50%, it affected density and compressive strength in the range of 1,040.19–1,117.81 kg/m³, and 5.01–7.55 MPa, respectively. Increasing the binder content results in a lower ash proportion of biochar pellets. However, a higher binder content leads to increased water absorption. A 70/30 biochar-to-hydrochar ratio was the optimum pelletizing condition of biochar pellets. The moisture content, ash content, density, compressive strength, and heating value of the produced biochar pellets were 8.20%, 10.75%, 1100.38 kg/m³, 6.66 MPa, and 18.83 MJ/kg.

A thermogravimetric study of the thermal degradation of sugarcane leaves revealed that the activation energy values obtained from the Flynn- Wall- Ozawa and Kissinger- Akahira-Sunose models showed similar trends and were 195.08 and 195.27 kJ/mol, respectively.

Keyword : Biocoal, Torrefaction, Biochar, Hydrothermal carbonization, Hydrochar, Pelletization



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยความอนุเคราะห์จาก รองศาสตราจารย์ ดร.พัฒนาพล มีนา ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สุนทร สุทธิบาท ประธานสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.อรรธรณ ฤทธิเดช รองศาสตราจารย์ ดร. เจษฎา จูรีมาศ และ ดร.กฤษณพงศ์ ลิ้มตระกูล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา ตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อาคม ปะหลามานิต และ ดร. ภูมินทร์ คงโต ที่คอยชี้แนะให้ข้อมูลทางการศึกษาค้นคว้า ตลอดจนตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ด้วยความเมตตา ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

I could not have completed my research article without the persistent support from Professor Motoyuki Sumida. I would like to thank Professor Sumida for his kind assistance in getting the article ready for publication. I truly appreciate Eric Loi's efforts to stay by my side. Your support in improving English is greatly appreciated.

ขอขอบพระคุณ มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม ที่สนับสนุนทุนการศึกษาและอนุเคราะห์สถานที่ตลอดจนเครื่องมือในการดำเนินงานวิจัย ขอขอบพระคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่สนับสนุนทุนวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา ขอขอบคุณอาจารย์ พงศธร กองแก้ว และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วสันต์ ปินะเต ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้เป็นอย่างดี และขอขอบคุณ ดร. ณิชฎกานต์ กาญจนะ ซึ่งให้การช่วยเหลือด้านเอกสารประกอบการศึกษาด้วยดีเสมอมา

ขอขอบคุณกัลยาณมิตรที่คอยเป็นกำลังและแรงใจอันได้แก่ Mr. Khai Tun, Mr. Moo Yong, Ms. Wan Wan, Ms. Mom-mam, Ms. Rice, Ms. Angie และ Dr. Pranshu Shrivastava อีกทั้งแนวคิดๆ ในการทำงานซึ่งกล่าวไว้โดย Frank Ocean ว่า “Work hard in silence, let success make the noise.”

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบุพการีที่ให้การอบรมเลี้ยงดูและให้โอกาสในการศึกษา คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูกตเวทิตาแต่บิดา มารดา ครูอาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่าน

จารุณี เข้มพิลา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ฉ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ณ
สารบัญตาราง.....	ท
สารบัญภาพประกอบ.....	ณ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 หลักการและเหตุผล.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.4 สถานที่ทำการวิจัย.....	5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
1.6 นิยามศัพท์เฉพาะ.....	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 นิยามและองค์ประกอบของชีวมวล.....	7
2.1.1 เซลลูโลส (Cellulose).....	8
2.1.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose).....	8
2.1.3 ลิกนิน (Lignin).....	9
2.2 ชีวมวลอ้อย.....	10
2.2.1 ศักยภาพของเศษเหลือวัสดุทางเกษตรจากชีวมวลอ้อย.....	10
2.2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของชีวมวลจากอ้อย.....	13

2.3 เทคโนโลยีการปรับปรุงชีวมวลทางเคมีความร้อน	17
2.4 กระบวนการทอรรีแฟกซ์	18
2.4.1 นิยามและกลไกการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการทอรรีแฟกซ์	18
2.4.2 คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์แข็งภายหลังปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกซ์	20
2.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน	22
2.5.1 นิยามและกลไกการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน	22
2.5.2 คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพด้วย HTC	25
2.6 เชื้อเพลิงชีวมวลอัดเม็ด	26
2.6.1 การใช้ตัวประสานในการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ด	27
2.6.2 การผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดโดยไม่ใช้ตัวประสาน	29
2.7 การศึกษาสมบัติของเชื้อเพลิงชีวมวล	30
2.7.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ	30
2.7.2 การวิเคราะห์แบบละเอียด	31
2.7.3 แผนภาพแวนคลีฟเลน	32
2.7.4 ค่าความร้อน	33
2.7.5 ผลได้เชิงมวล	35
2.7.6 ผลได้พลังงาน	35
2.7.7 ความหนาแน่นพลังงาน	35
2.8 เทคนิคการวิเคราะห์	36
2.8.1 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	36
2.8.2 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี	38
2.8.3 การวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก	45
2.8.4 เทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี	47
2.9 จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล	49

2.9.1	พฤติกรรมกรสลายตัวของชีวมวล	50
2.9.2	วิธีวิเคราะห์จลนพลศาสตร์	53
2.10	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	54
บทที่ 3	วิธีดำเนินการวิจัย	58
3.1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	58
3.2	อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	58
3.3	เครื่องมือในการวิเคราะห์.....	59
3.4	วิธีดำเนินการวิจัย	59
3.4.1	กระบวนการเตรียมชีวมวลตัวอย่าง.....	59
3.4.2	กำหนดเงื่อนไขการปรับสภาพทางความร้อน	60
3.4.3	การปรับปรุงคุณภาพชีวมวลด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชัน	60
3.4.4	การปรับปรุงคุณภาพชีวมวลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน	61
3.4.5	การผลิตชีวมวลอัดเม็ด	62
3.4.6	การผลิตไบโอชาร์อัดเม็ด	65
3.4.7	การศึกษาจลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล	66
3.5	การวิเคราะห์สมบัติของตัวอย่าง.....	66
3.5.1	ผลได้เชิงมวล	66
3.5.2	ปริมาณลิแกโนเซลลูโลส	67
3.5.3	องค์ประกอบแบบประมาณ	67
3.5.4	การวิเคราะห์แบบละเอียดและค่าความร้อน	68
3.5.5	หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์	69
3.5.6	อัตราส่วนอะตอมและสูตรโมเลกุล	69
3.5.7	การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเชื้อเพลิงอัดเม็ด	70
3.5.8	ความต้านทานแรงกด	70

3.5.9 การวิเคราะห์ไฮโดรโปซิตี	70
3.6 การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ.....	71
3.7 การศึกษาจลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของซีวมวลใบอ้อย	71
3.7.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของซีวมวลใบอ้อย	71
3.7.2 การคำนวณพารามิเตอร์จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของซีวมวลใบอ้อย	71
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	73
4.1 สมบัติพื้นฐานของซีวมวลใบอ้อยและชานอ้อย	73
4.2 เงื่อนไขที่เหมาะสมในการปรับสภาพทางความร้อน.....	77
4.3 การปรับสภาพซีวมวลด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน ...	80
4.3.1 ลักษณะทางกายภาพของผลิตภัณฑ์.....	80
4.3.2 ปริมาณลิกโนเซลลูโลส	80
4.3.3 ผลได้เชิงมวล	85
4.3.4 องค์ประกอบแบบประมาณและอัตราส่วนเชื้อเพลิง	87
4.3.5 องค์ประกอบแบบละเอียด.....	91
4.3.6 อัตราส่วนอะตอม	95
4.3.7 สมบัติด้านพลังงาน.....	99
4.3.8 หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์	103
4.4 การผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ด	107
4.4.1 เงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดจากใบอ้อย.....	107
4.4.2 การผลิตไบโอชาร์อัดเม็ด	110
4.4.3 ผลการศึกษาภาคตัดขวางของไบโอชาร์อัดเม็ดด้วยเทคนิค SEM.....	112
4.4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดและค่าความร้อน	116
4.4.5 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณ	119
4.4.6 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นและความต้านทานแรงกด	120

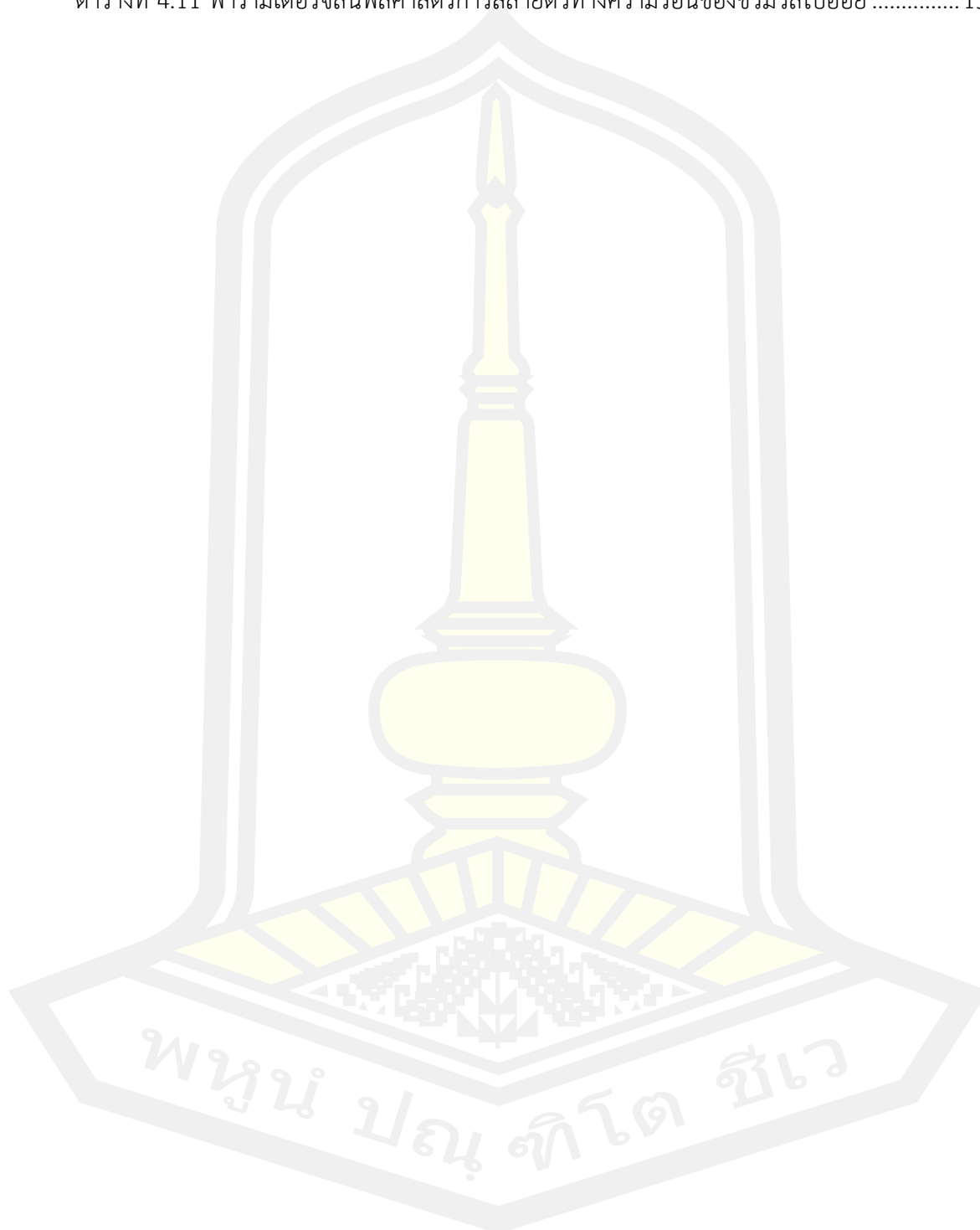
4.4.7 ผลการวิเคราะห์ไฮโดรโปบิซิติของไบโอชาร์อัดเม็ด	122
4.4.8 ผลการวิเคราะห์สัดส่วนตัวประสานที่เหมาะสมในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ด	125
4.5 ผลวิเคราะห์จลนศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อย.....	126
4.5.1 ผลการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อย	126
4.5.2 ผลการคำนวณพารามิเตอร์จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของใบอ้อย	128
บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	133
5.1 สรุปผล	133
5.1.1 การปรับสภาพทางความร้อนของชีวมวลจากอ้อย.....	133
5.1.2 การผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดคุณภาพสูง.....	133
5.1.3 พารามิเตอร์จลนศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลอ้อย	134
5.2 ข้อเสนอแนะ	134
บรรณานุกรม.....	135
ภาคผนวก ก.....	159
ภาคผนวก ข.....	165
ภาคผนวก ค.....	169
ภาคผนวก ง.....	172
ภาคผนวก จ.....	175
ประวัติผู้เขียน.....	180

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ศักยภาพวัสดุเหลือทิ้งทางเกษตรกรรมในประเทศไทย (2017–2018) [29].....	12
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบลิกโนเซลลูโลสิกของชีวมวลประเภทต่างๆ	13
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบแบบละเอียดและแบบประมาณของชีวมวลประเภทต่างๆ.....	15
ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบการปรับสภาพชีวมวลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน ...	25
ตารางที่ 2.5 สมบัติของชีวมวล ชีวมวลอัดเม็ด ชีวมวลทอร์รีไฟด์อัดเม็ดและถ่านหิน [92]	26
ตารางที่ 2.6 เปรียบเทียบการใช้ตัวประสานในการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ด	28
ตารางที่ 2.7 ความยาวคลื่น ความถี่ และพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า.....	39
ตารางที่ 2.8 FTIR สเปกตรัมของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน [106]	42
ตารางที่ 2.9 สมบัติของผลึกที่ใช้เป็นเซลล์	45
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการปรับปรุงคุณภาพชีวมวลด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชัน	61
ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขการปรับปรุงคุณภาพชีวมวลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน .	62
ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดจากใบอ้อย	65
ตารางที่ 4.1 สมบัติบางประการของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อย	74
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลดิบ ไบโอชาร์ และไฮโดรชาร์จากอ้อย	84
ตารางที่ 4.3 ผลได้เชิงมวลของชีวมวลจากอ้อยภายหลังการปรับสภาพทางความร้อน	86
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบแบบประมาณและอัตราส่วนเชื้อเพลิงของชีวมวลที่ผ่านการปรับสภาพ ...	88
ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบแบบละเอียดและค่าความร้อนของชีวมวลอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพ	92
ตารางที่ 4.6 ค่าความร้อนของชีวมวลใบและชานอ้อยทั้งก่อนและหลังการปรับสภาพ	99
ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบความชื้นของไบโอชาร์ก่อนและหลังการอัดเม็ด	110
ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบแบบละเอียดและค่าความร้อนของไบโอชาร์อัดเม็ด.....	118
ตารางที่ 4.9 องค์ประกอบแบบประมาณของชีวมวลและไบโอชาร์อัดเม็ดจากใบอ้อย	119

ตารางที่ 4.10 ขนาด ความหนาแน่น และความต้านแรงกดของเชื้อเพลิงอัดเม็ดจากใบอ้อย 122

ตารางที่ 4.11 พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์การสลายตัวของชีวมวลใบอ้อย 131



สารบัญภาพประกอบ

	หน้า
ภาพประกอบที่ 2.1 โครงสร้างผนังเซลล์ชีวมวลและองค์ประกอบลิกโนเซลลูโลสของชีวมวล [25].....	7
ภาพประกอบที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส [26].....	8
ภาพประกอบที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส [27].....	9
ภาพประกอบที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลของลิกนิน [28].....	10
ภาพประกอบที่ 2.5 การใช้ประโยชน์จากอ้อย [30].....	12
ภาพประกอบที่ 2.6 ไดอะแกรมแสดงกระบวนการปรับปรุงชีวมวลทางเคมีความร้อน [73]	18
ภาพประกอบที่ 2.7 ขั้นตอนของกระบวนการทอรรีแฟกชัน [74]	20
ภาพประกอบที่ 2.8 พลังงานที่ใช้ในการบดชีวมวลทอรรีไฟด์ที่อุณหภูมิต่างๆ [75]	21
ภาพประกอบที่ 2.9 กราฟ Van krevelen ของเชื้อเพลิงอัดเม็ดจากเปลือกและกากคาโนล่า [6]	22
ภาพประกอบที่ 2.10 สถานะและสมบัติของน้ำที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ	23
ภาพประกอบที่ 2.11 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน [80]	24
ภาพประกอบที่ 2.12 การแตกหักของเชื้อเพลิงอัดเม็ดเมื่อปรับสภาพที่อุณหภูมิสูง [20].....	27
ภาพประกอบที่ 2.13 แผนภาพแวนคลีฟเลนของเชื้อเพลิงแข็งประเภทต่างๆ [101]	33
ภาพประกอบที่ 2.14 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราด [103]	37
ภาพประกอบที่ 2.15 อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อลำอิเล็กตรอนกระทบผิวชิ้นงาน.....	38
ภาพประกอบที่ 2.16 ภาพไม้สนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 500 เท่า [104].....	38
ภาพประกอบที่ 2.17 การสั่นของพันธะเคมีในโมเลกุลแบบต่างๆ [105]	40
ภาพประกอบที่ 2.18 หลักการทำงานของเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ [107]	43
ภาพประกอบที่ 2.19 สเปกตรัมของการส่งผ่านและดูดกลืนรังสีอินฟราเรด [108].....	44
ภาพประกอบที่ 2.20 ไดอะแกรมการทำงานของเทอร์โมกราวิเมตริก [109].....	47
ภาพประกอบที่ 2.21 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรจำเพาะของพอลิเมอร์ตามอุณหภูมิ	48

ภาพประกอบที่ 2.22 ความสัมพันธ์ของผลได้ผลิตภัณฑ์แข็งและอุณหภูมิในกระบวนการ [91].....	56
ภาพประกอบที่ 3.1 การเตรียมตัวอย่างชีวมวล (a) ใบอ้อย (b) ชานอ้อย	59
ภาพประกอบที่ 3.2 (a) เต้าเผาอุณหภูมิสูง (b) เครื่องปฏิกรณ์แบบไฮโดรเทอร์มอล	62
ภาพประกอบที่ 3.3 ชุดอัดเชื้อเพลิงชีวมวลแบบเม็ดเดี่ยว	64
ภาพประกอบที่ 3.4 เครื่องบันทึกค่ากำลังไฟฟ้า.....	64
ภาพประกอบที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อย	77
ภาพประกอบที่ 4.2 การสลายตัวทางความร้อนของชานอ้อยและใบอ้อย.....	79
ภาพประกอบที่ 4.3 ตัวอย่างของชีวมวลใบอ้อย ไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากใบอ้อยที่อุณหภูมิต่างๆ	81
ภาพประกอบที่ 4.4 ร้อยละปริมาณลิกโนเซลลูโลสของชีวมวลใบอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพ	83
ภาพประกอบที่ 4.5 ร้อยละองค์ประกอบแบบประมาณของใบอ้อยและใบอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพ	90
ภาพประกอบที่ 4.6 ร้อยละองค์ประกอบแบบละเอียดของใบอ้อยและใบอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพ.	93
ภาพประกอบที่ 4.7 แผนภาพ van Krevelen ของชีวมวลดิบ ไบโอชาร์ และไฮโดรชาร์จากอ้อย	97
ภาพประกอบที่ 4.8 ความสัมพันธ์ของผลได้ชีวมวล ผลได้พลังงาน และความหนาแน่นพลังงาน ...	102
ภาพประกอบที่ 4.9 สเปกตรัมการส่งผ่านของชีวมวลใบอ้อย ไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากใบอ้อย..	105
ภาพประกอบที่ 4.10 สเปกตรัมการส่งผ่านของชานอ้อย ไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากชานอ้อย	106
ภาพประกอบที่ 4.11 ชีวมวลใบอ้อยอัดเม็ดที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	108
ภาพประกอบที่ 4.12 ความหนาแน่นเฉลี่ยของชีวมวลใบอ้อยอัดเม็ดที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ.....	109
ภาพประกอบที่ 4.13 ตัวอย่างรอยแตก (Crack) บนผิวชีวมวลใบอ้อยอัดเม็ด	110
ภาพประกอบที่ 4.14 ลักษณะพื้นผิวภายนอกของชีวมวลใบอ้อย ไฮโดรชาร์และไบโอชาร์อัดเม็ด ..	111
ภาพประกอบที่ 4.15 ไบโอชาร์อัดเม็ดที่ใช้ตัวประสานในสัดส่วนต่างๆ.....	112
ภาพประกอบที่ 4.16 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของไบโอชาร์อัดเม็ดที่กำลังขยาย 100 เท่า.....	114
ภาพประกอบที่ 4.17 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของไบโอชาร์อัดเม็ดหลังขยาย 100 เท่า (ต่อ).....	115
ภาพประกอบที่ 4.18 การทดสอบการดูดซึมน้ำของไบโอชาร์อัดเม็ดที่อัตราส่วนต่างๆ	123
ภาพประกอบที่ 4.19 ร้อยละการดูดซึมน้ำของไบโอชาร์อัดเม็ดที่อัตราส่วนต่างๆ.....	125

ภาพประกอบที่ 4.20 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน (TGA) ของซีวมวลใบอ้อย..... 127

ภาพประกอบที่ 4.21 ผลอนุพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (DTG) ของซีวมวลใบอ้อย 128

ภาพประกอบที่ 4.22 กราฟอัตราการให้ความร้อนและการเปลี่ยนแปลงมวลโดยวิธี FWO..... 129

ภาพประกอบที่ 4.23 กราฟอัตราการให้ความร้อนและการเปลี่ยนแปลงมวลโดยวิธี KAS 129

ภาพประกอบที่ 4.24 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกระตุ้นที่ได้จากวิธี FWO และ KAS..... 132



บทที่ 1

บทนำ

1.1 หลักการและเหตุผล

ภาวะโลกร้อนที่เกิดจากการปล่อยก๊าซเรือนกระจกเป็นปัญหาที่ทั่วโลกกำลังให้ความสนใจและเร่งหามาตรการเพื่อควบคุม โดยมาตรการกีดกันทางการค้าเป็นมาตรการหนึ่งที่มีแนวโน้มจะนำไปใช้อย่างแพร่หลายในอนาคต และแม้ว่าประเทศไทยยังไม่ถูกบังคับใช้ตามมาตรการดังกล่าวในปัจจุบัน แต่เห็นควรต้องดำเนินการพัฒนาและส่งเสริมพลังงานทดแทนซึ่งเป็นหนึ่งในแนวทางลดปริมาณการปล่อยก๊าซเรือนกระจก จุดเริ่มต้นให้ประเทศไทยเริ่มก้าวสู่เส้นทางของการเป็นสังคมคาร์บอนต่ำ (Low carbon society) และแสดงจุดยืนในการผลักดันพลังงานทดแทนคือ การตั้งเป้าหมายลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจกร้อยละ 7-20 ภายใน พ.ศ. 2563 อีกทั้งมีแผนแม่บทการพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก พ.ศ. 2558-2579 [1] (Alternative Energy Development Plan : AEDP2015) ที่กำหนดเป้าหมายการใช้พลังงานทดแทนจากชีวมวลเพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้าและความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 7,414.82 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ ใน ปี พ.ศ. 2558 เป็น 25,010.68 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ ในปี พ.ศ. 2579 เช่นนี้แล้วประกอบกับประเทศไทยมีแหล่งเชื้อเพลิงชีวมวลจำนวนมากสำหรับใช้เป็นพลังงานทดแทน โดยชีวมวลที่มีศักยภาพได้แก่ แกลบ พางข้าว ชานอ้อย ใบอ้อย/ยอดอ้อย ชังข้าวโพด ใบ/ลำต้นข้าวโพด ยางพารา เหง้ามันสำปะหลัง ทะลายปาล์ม และ ทางปาล์ม เป็นต้น ซึ่งวัสดุเหลือทิ้งหลังการเก็บเกี่ยวพืชเศรษฐกิจชนิดหนึ่งที่ยังคงมีการนำมาเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานในปริมาณน้อยอีกทั้งเกษตรกรกำจัดด้วยการเผาในที่โล่งก่อให้เกิดปัญหาฝุ่นควันนั้นคือชีวมวลจากอ้อย ในปี 2564 ประเทศไทยมีผลผลิตอ้อย ประมาณ 66.84 ล้านตัน คิดเป็นวัสดุเหลือทิ้งประเภทใบอ้อยและชานอ้อยรวมกันประมาณ 39.64 ล้านตัน โดยแยกเป็นใบ/ยอดอ้อย ประมาณ 20.19 ล้านตัน ชานอ้อยประมาณ 19.45 ล้านตัน โดยพิจารณาจากค่าสัดส่วนการเกิดวัสดุเหลือใช้ (Residue to Product Ratio, RPR) ของชานอ้อยเท่ากับ 0.291 ใบและยอดอ้อยเท่ากับ 0.302 [2] ซึ่งในส่วนของใบและยอดอ้อยสูญเสียไปกับการเผาทำลายของเกษตรกรเพื่อให้ง่ายต่อการเก็บเกี่ยวให้ทันต่อระยะเวลาการตัดอ้อยส่งโรงงานน้ำตาลในช่วงเวลาประมาณ 4-5 เดือน (ธันวาคม-เมษายน) การเผาในที่โล่งของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นสาเหตุหนึ่งของปัญหาหมอกควันและฝุ่นละอองในอากาศที่วิกฤตในหลายจังหวัด ทั้งนี้มาตรการแก้ไขปัญหการเผาอ้อยก่อนการตัดแนวทางหนึ่งคือภาครัฐให้การสนับสนุนเครื่องจักรกลการเกษตร เช่น เครื่องสางใบอ้อย เครื่องตัดอ้อย ซึ่งคณะรัฐมนตรีมีมติรับทราบและเห็นชอบโครงการส่งเสริมสินเชื่อเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตอ้อย

อย่างครบวงจร ปี 2562–2564 ส่งผลให้การเก็บรวบรวมใบและยอดอ้อยมีศักยภาพในการนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลมากยิ่งขึ้นแต่อุปสรรคของชีวมวลจำพวกนี้คือ เป็นวัสดุมวลเบา ส่งผลต่อต้นทุนในการเก็บรวบรวมและขนส่งที่เพิ่มสูงขึ้น จึงจำเป็นต้องเพิ่มความหนาแน่นให้กับชีวมวล ทำให้ต้นทุนการขนส่งเชื้อเพลิงลดลง เช่นการแปรรูปให้เป็นชีวมวลอัดแท่ง (Biomass briquette) ชีวมวลอัดเม็ด (Biomass pellet) [3]–[5]

เทคโนโลยีที่ใช้ในการแปรรูปชีวมวลด้วยกระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อน (Thermochemical conversion process) ซึ่งได้รับความนิยมในปัจจุบันเพื่อปรับปรุงคุณภาพให้มีคุณค่ามากขึ้นคือ กระบวนการทอรรีแฟกชัน (Torrefaction) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 225–300 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะกักเก็บออกซิเจน หรือเป็นกระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่รุนแรง (Mild pyrolysis) ซึ่งมีผลให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ซึ่งเรียกว่า ไบโอชาร์ (Biochar) มีปริมาณคาร์บอนสูงขึ้น สัดส่วนอะตอมออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) และไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) มีค่าลดลง การจัดเรียงตัวของโครงสร้างคาร์บอนมีความเป็นระเบียบมากขึ้นจึงแปรสภาพได้ง่าย ใช้พลังงานในการบดลดลง และค่าความร้อนสูงขึ้น นั่นคือมีค่าความหนาแน่นพลังงานสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ [6], [7]

เนื่องด้วยเทคโนโลยีทอรรีแฟกชันมีข้อจำกัดคือ เหมาะสมกับชีวมวลที่มีปริมาณความชื้นต่ำซึ่งหากนำมาใช้กับชีวมวลที่มีความชื้นสูงหรืออยู่ในรูปสารแขวนลอยจะต้องใช้พลังงานในการลดความชื้นทำให้ระบบซับซ้อนมากขึ้น [8] อีกทั้งส่งผลต่อการลดลงของค่าความหนาแน่น ความแข็ง (Hardness) และความคงทน (Durability) ของไบโอชาร์ภายหลังการอัดเม็ดเมื่อเทียบกับชีวมวลดิบ เนื่องจากการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันส่งผลให้ไบโอชาร์มีตัวประสานที่มีอยู่ในชีวมวลตามธรรมชาติในปริมาณที่ลดลง ทำให้เกิดปัญหาการแตกหัก และฝุ่นผงในขณะขนส่งหรือกักเก็บ [9] เป็นที่ทราบกันดีว่าการอัดเม็ดเชื้อเพลิงชีวมวลที่ผ่านการทอรรีไฟด์ทำได้ยากกว่าการอัดเม็ดเชื้อเพลิงชีวมวลดิบ เนื่องจากต้องทำการอัดที่แรงอัดและอุณหภูมิสูงเพื่อลดการขยายตัวของเม็ดเชื้อเพลิงที่เรียกว่า การดีดตัวกลับ (Spring-back) [10] ทำให้มีความจำเป็นต้องเพิ่มตัวประสาน (Binder) เพื่อให้มีคุณสมบัติตามประสงค์ [11] การใช้ตัวประสานช่วยให้เกิดการเชื่อมประสานกันระหว่างอนุภาคของไบโอชาร์ ช่วยเพิ่มสมบัติด้านความร้อน ความคงทนของเม็ดเชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้น อีกทั้งช่วยลดพลังงานในการอัดเม็ด เพิ่มกำลังการผลิต แต่มีผลต่อต้นทุนที่เพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน ตัวประสานที่เคยพบการศึกษาวิจัย ได้แก่ แป้งมัน แป้งข้าวโพด กากน้ำตาล น้ำมันเครื่อง น้ำมันจากพืช โปรตีน กลีเซอริน ลิกนิน และเซลลูโลส ในส่วนของการใช้แป้งและลิกนินนั้น มีแนวโน้มใช้มากในด้านอุตสาหกรรมอาหาร [12] ส่วนการเติมกลีเซอรอลช่วยให้อนุภาคชีวมวลจับตัวกันเป็นเม็ดได้ง่ายมากขึ้น แต่เนื่องด้วยกลีเซอรอลมีบทบาทเป็นสารหล่อลื่นส่งผลให้การเกาะกันระหว่างอนุภาคชีวมวลมีค่าลดลง [13]–[15] Jianghong และคณะ [16] ศึกษาการใช้ขี้เลื่อยไม้สนผสมกับไบโอชาร์ที่ได้จากกระบวนการ

ทอรรีแฟกชันโดยมุ่งหวังใช้ประโยชน์จากลิกนินซึ่งเป็นตัวประสานตามธรรมชาติที่มีอยู่ในไม้สนเป็นตัวประสาน แต่กลับพบข้อด้อยคือค่าความร้อนของซีเลื่อยไม้สนมีค่าต่ำกว่าไบโอชาร์ เมื่อนำมาเป็นส่วนผสมจึงส่งผลต่อค่าความร้อนสุทธิที่ต่ำลง อีกทั้งในไม้สนมีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) ทำให้การดูดซึมน้ำมีค่าสูงขึ้นได้ [17] ซึ่งปัญหานี้แก้ไขได้ด้วยการเติมตัวประสานที่มีค่าความร้อนใกล้เคียงกัน แต่ยังไม่พบจุดด้อยในเรื่องของปริมาณเถ้าของตัวประสานที่มีค่าสูง ดังนั้นการวิจัยเพื่อหาตัวประสานที่เหมาะสมยังคงเป็นประเด็นสำคัญที่ควรจะได้รับการศึกษในปัจจุบัน

อีกหนึ่งกระบวนการที่กำลังได้รับความสนใจในปัจจุบันเพื่อการปรับสภาพชีวมวลคือกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal carbonization, HTC) เหมาะกับชีวมวลที่มีความชื้นสูงเนื่องจากเป็นการปรับสภาพในน้ำที่มีอุณหภูมิในช่วง 180–250 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์หลักเรียกว่า ไฮโดรชาร์ (Hydrochar) ซึ่งความหนาแน่นพลังงานและค่าความร้อนของชีวมวลมีค่าสูงขึ้น [18] สมบัติของเชื้อเพลิงอัดเม็ดที่ปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC มีคุณภาพสูงกว่ากระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิเดียวกัน [19] และที่สำคัญการปรับสภาพด้วยวิธี HTC ให้สมบัติความคงทนของเม็ดเชื้อเพลิงสูงกว่ากระบวนการทอรรีแฟกชันเนื่องจากการอัดเม็ดด้วยแรงอัดและอุณหภูมิสูงส่งผลให้เกิดสะพานของแข็ง (Solid Bridge) ระหว่างอนุภาค ซึ่งเกิดขึ้นภายหลังการเย็นตัวของกระบวนการอัดเม็ดและเชื่อได้ว่า การเกิดสะพานของแข็งดังกล่าวเกิดจากการสลายตัวของลิกนินซึ่งเป็นตัวประสานตามธรรมชาติในชีวมวล [20] เนื่องจากลิกนินเป็นสารประกอบพีนอลิกเชิงซ้อนที่ให้สมบัติเชิงกลเพิ่มความแข็งแรงให้กับผนังเซลล์ของพืชจึงมีความสัมพันธ์กันอย่างชัดเจนกับความคงทน [13] จากภาพพื้นผิวของเชื้อเพลิงชีวมวลที่ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) พบว่าการปรับสภาพชีวมวลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที อนุภาคสามารถประสานและเชื่อมติดกันได้เนื่องจากอาศัยการสลายของลิกนินโดยไม่ต้องเติมตัวประสาน [21] อีกทั้งช่วยให้อุณหภูมิตดไฟ (Ignition temperature) มีค่าลดลง [22] Toufiq และคณะ [23] ทำการทอรรีไฟต์ไม้ด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลพบว่า การทอรรีไฟต์ที่อุณหภูมิสูงส่งผลต่อการลดลงของหมู่ฟังก์ชัน-OH อีกทั้งไม่พบพฤติกรรมเปลี่ยนสภาพแก้ว (Glass transition) เนื่องจากการสลายตัวของลิกนิน ซึ่งแตกต่างจากกรณีของชีวมวลดิบและไบโอชาร์ อีกทั้งที่อุณหภูมิการปรับสภาพ 260–270 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ค่าความร้อนสูงถึง 26.5 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ในขณะที่เถ้ามีเพียงร้อยละ 0.6 อีกทั้งลิกนินสูงถึงร้อยละ 33.8 จึงมีความเป็นไปได้ในการใช้ไฮโดรชาร์จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันซึ่งมีค่าความร้อนใกล้เคียงกับไบโอชาร์จากกระบวนการทอรรีแฟกชัน อีกทั้งมีปริมาณเถ้าที่น้อยกว่าและยังเหลือปริมาณลิกนินมากพอเพื่อใช้ประโยชน์ในการเป็นตัวประสานตามธรรมชาติโดยไม่พึ่งพาการเติมตัวประสานจากภายนอก

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาและพัฒนาเชื้อเพลิงชีวมวลจากอ้อย โดยการปรับปรุงให้มีคุณภาพสูงเทียบเคียงกับเชื้อเพลิงจากฟอสซิลเช่น ถ่านหิน ด้วยเทคโนโลยีทอร์รีแฟกชัน ร่วมกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน เพื่อผลิตชีวมวลทอร์รีไฟต์อัดเม็ดคุณภาพสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นแนวทางในการส่งเสริมและสนับสนุนการใช้ชีวมวลจากอ้อยหรือชีวมวลประเภทอื่นๆ ซึ่งสอดคล้องกับยุทธศาสตร์ชาติในการใช้เพิ่มสัดส่วนการใช้พลังงานทดแทนจากชีวมวลและช่วยลดการพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศควบคู่กับการใช้ทรัพยากรที่มีอยู่อย่างคุ้มค่า อีกทั้งสอดคล้องกับโมเดลเศรษฐกิจใหม่ BCG ด้านเศรษฐกิจชีวภาพ (Bioeconomy) ที่มุ่งเน้นการใช้ทรัพยากรชีวภาพเพื่อสร้างมูลค่าเพิ่มและยังเป็นการแก้ปัญหาขยะที่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมได้อีกทางหนึ่งด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี และพลังงานของชีวมวลอ้อยที่ผ่านกระบวนการทอร์รีแฟกชันและกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน

1.2.2 ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี ทางกลและพลังงานของเชื้อเพลิงชีวมวลอ้อยอัดเม็ดและเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลอัดเม็ดคุณภาพสูง

1.2.3 ศึกษาพารามิเตอร์จลนศาสตร์และพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลอ้อย

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ชีวมวลที่ใช้ในงานวิจัยมี 2 ชนิด คือ (1) ใบอ้อยรวมยอดอ้อย และ (2) ชานอ้อย

1.3.2 กระบวนการทางความร้อนที่ใช้เปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล คือ กระบวนการทอร์รีแฟกชัน และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน ภายใต้สภาวะจำกัดอากาศ

1.3.3 อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการทอร์รีแฟกชันมีค่าอยู่ระหว่าง 200–300 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน มีค่าอยู่ระหว่าง 150–250 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ในกระบวนการปรับสภาพมีค่า 30 นาที

1.3.4 ใช้ใบอ้อยรวมยอดอ้อยเป็นชีวมวลในการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดรูปทรงกระบอกแบบเม็ดเดี่ยว (Single pellet) ตามมาตรฐาน ISO/TS 17225-8:2016 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเชื้อเพลิง

อัดเม็ดเท่ากับ 6–8 มิลลิเมตร และยาว 3.15–40 มิลลิเมตร ด้วยชุดโม่ลต์ (Mold) ต้นแบบในระดับห้องปฏิบัติการ ซึ่งควบคุมการอัดโดยใช้เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal testing machine)

1.3.5 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเชื้อเพลิงชีวมวล ได้แก่ ปริมาณลิกโน-เซลลูโลส (Lignocellulose content) การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) การวิเคราะห์แบบละเอียด (Ultimate analysis) ผลได้เชิงมวล (Mass yield) ผลได้พลังงาน (Energy yield) ความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) ค่าความร้อนสูง (High heating value)

1.3.6 ศึกษาสมบัติทางกลของเชื้อเพลิงอัดเม็ด ได้แก่ ความต้านแรงกด (Compressive strength)

1.3.7 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ในชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านการปรับสภาพ โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform Infrared (FTIR) Spectroscopy)

1.3.8 ศึกษาการสลายตัวเชิงความร้อนโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน (Thermogravimetry/Differential thermal analyzer, TG/DTA)

1.3.9 ศึกษาพื้นผิวของเชื้อเพลิงอัดเม็ดด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

1.3.10 เปรียบเทียบและวิเคราะห์ผลความแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยสมบัติต่างๆ ของแต่ละเงื่อนไขการทดลองในการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ด โดยใช้สถิติการวิเคราะห์ความแปรปรวนแบบทางเดียว

1.4 สถานที่ทำการวิจัย

1.4.1 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

1.4.2 สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ทราบสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี และพลังงานของชีวมวลอ้อยที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน

1.5.2 ทราบสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี ทางกลและพลังงานของเชื้อเพลิงชีวมวลอ้อยอัดเม็ด และเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลอัดเม็ดคุณภาพสูง

1.5.3 ทราบพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ ได้แก่ ค่าพลังงานกระตุ้นและแฟกเตอร์ความถี่ของการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลจากอ้อย

1.6 นิยามศัพท์เฉพาะ

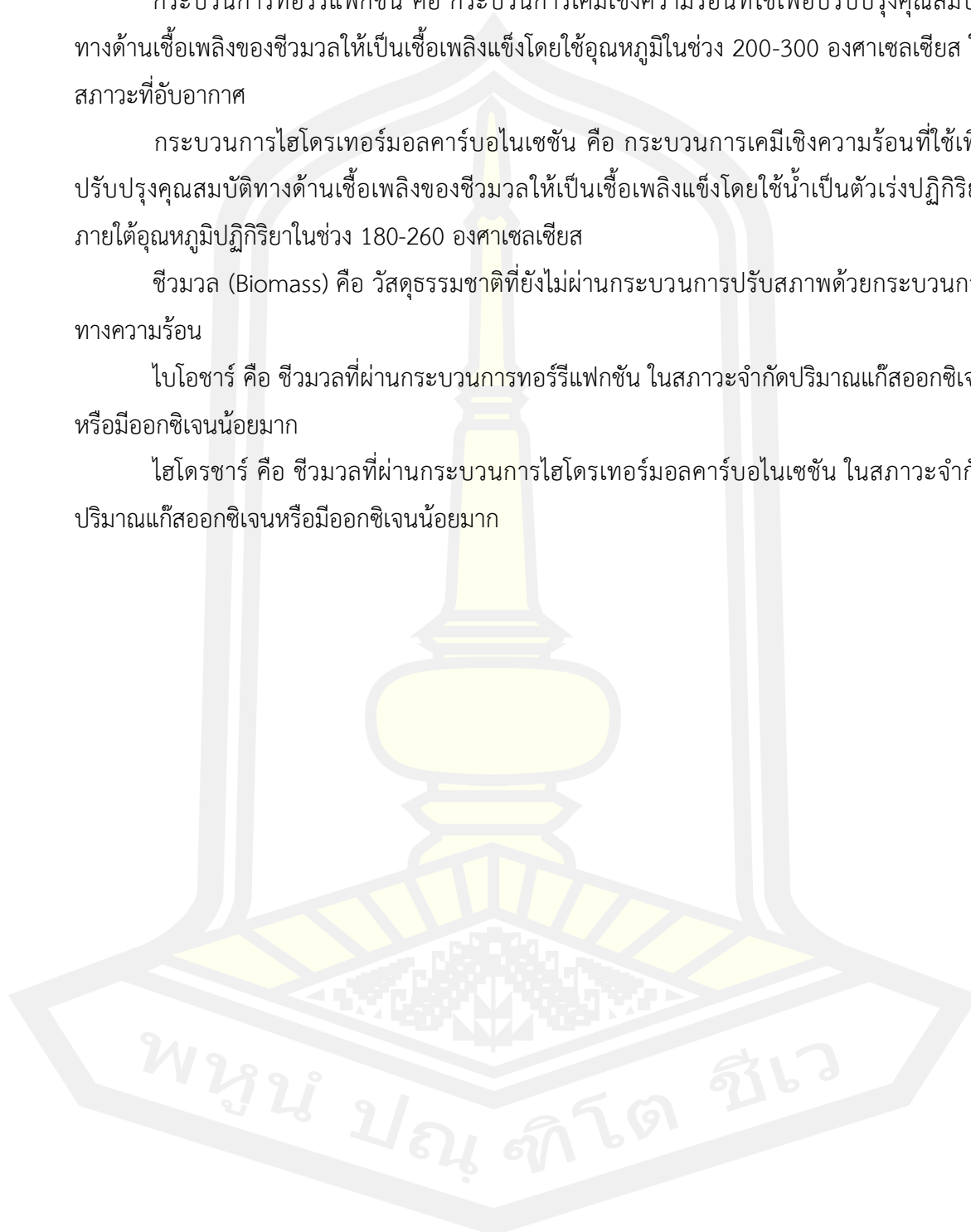
กระบวนการเทอร์รีแฟกชัน คือ กระบวนการเคมีเชิงความร้อนที่ใช้เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงของชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงแข็งโดยใช้อุณหภูมิในช่วง 200-300 องศาเซลเซียส ในสภาวะที่อับอากาศ

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน คือ กระบวนการเคมีเชิงความร้อนที่ใช้เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงของชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงแข็งโดยใช้น้ำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิปฏิกิริยาในช่วง 180-260 องศาเซลเซียส

ชีวมวล (Biomass) คือ วัสดุธรรมชาติที่ยังไม่ผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางความร้อน

ไบโอชาร์ คือ ชีวมวลที่ผ่านกระบวนการเทอร์รีแฟกชัน ในสภาวะจำกัดปริมาณแก๊สออกซิเจนหรือมีออกซิเจนน้อยมาก

ไฮโดรชาร์ คือ ชีวมวลที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน ในสภาวะจำกัดปริมาณแก๊สออกซิเจนหรือมีออกซิเจนน้อยมาก



บทที่ 2

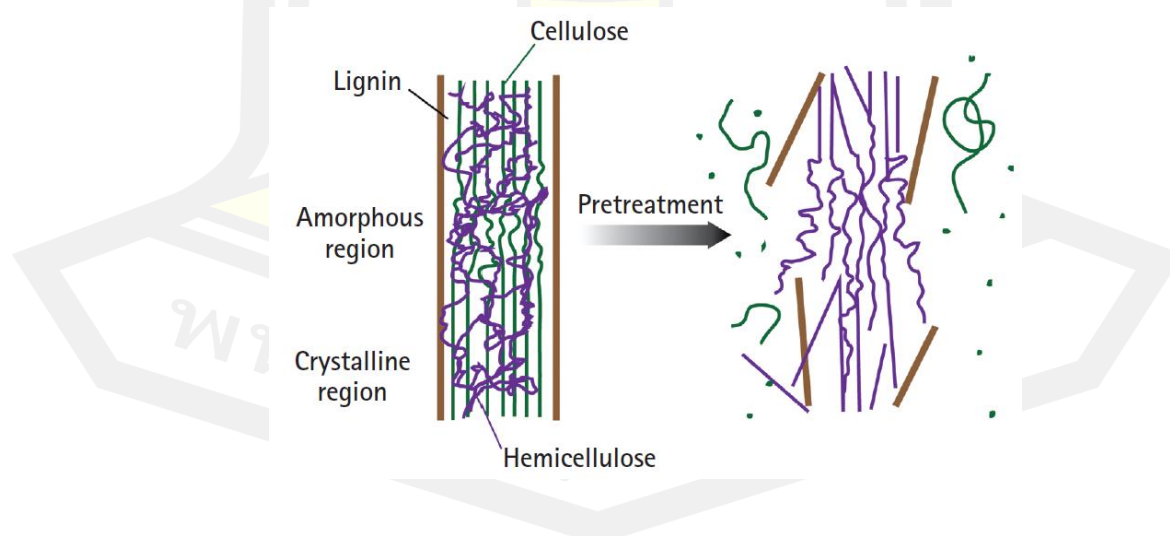
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับชีวมวล เทคโนโลยีการปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงชีวมวลเชิงความร้อน จลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อน สมบัติที่สำคัญของเชื้อเพลิงชีวมวลตามมาตรฐาน รวมถึงเทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการศึกษาสมบัติของเชื้อเพลิงชีวมวลและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 นิยามและองค์ประกอบของชีวมวล

ชีวมวลคือ สารอินทรีย์ที่เกิดจากสิ่งมีชีวิตซึ่งอาจจะมาจากพืช สัตว์ และมนุษย์ หรือเกิดจากกระบวนการทางชีวภาพที่มีความหลากหลายทางชีววิทยา การย่อยสลายทางชีวภาพที่เกิดจากพืช สัตว์ และจุลินทรีย์ รวมทั้งผลิตภัณฑ์และของเสียจากอุตสาหกรรมเกษตร และสารอินทรีย์ที่เกิดจากการย่อยสลายของขยะอุตสาหกรรมและชุมชน ชีวมวลเป็นสารอินทรีย์ที่ไม่รวมถึงเชื้อเพลิงฟอสซิลหรือผลิตภัณฑ์จากเชื้อเพลิงฟอสซิล [24]

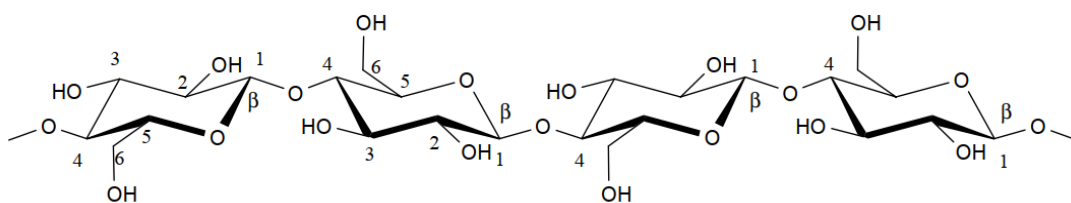
ส่วนประกอบของผนังเซลล์และองค์ประกอบอื่นๆ ของชีวมวลที่แตกต่างกัน มี 3 ส่วนหลัก ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ดังภาพประกอบที่ 2.1



ภาพประกอบที่ 2.1 โครงสร้างผนังเซลล์ชีวมวลและองค์ประกอบลิกนินเซลลูโลสของชีวมวล [25]

2.1.1 เซลลูโลส (Cellulose)

มีสูตรเคมีทั่วไป คือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ เป็นส่วนประกอบที่สำคัญและเป็นองค์ประกอบหลักในผนังและเซลล์พืช มีหน้าที่ช่วยเสริมโครงสร้างความแข็งแรงให้แก่พืช โดยธรรมชาติจะไม่พบเซลลูโลสในรูปอิสระแต่มักจะพบรวมกับลิกนิน (Lignin) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) เพนโตแซน (Pentosan) กัม (Gum) แทนนิน (Tannin) ไขมัน (Lipid) และสารเกิดสี (Colouring matter) เป็นต้น เซลลูโลสมีคุณสมบัติไม่ละลายในน้ำ สารอินทรีย์ใดๆ และสารละลายต่างอ่อนๆ หรือกรดอ่อนๆ แต่สามารถละลายได้ดีในกรดแก่หรือต่างแก่ แต่ละโมเลกุลในสายเซลลูโลสจะเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, $-OH$) ดังภาพประกอบที่ 2.2 ภายในผนังเซลล์ของพืชจะมีเซลลูโลสจัดเรียงตัวเป็นแถบๆ ไม่ติดต่อกันโดยตลอด เมื่อเซลล์แก่เต็มที่จะเกิดช่องว่างที่เต็มไปด้วยลิกนิน นอกจากนี้ยังมีโพลีแซคคาไรด์อื่นๆ ที่ปะปนอยู่กับเซลลูโลสในผนังเซลล์พืช ได้แก่ ไคแลน (Xylan) แมนแนน (Mannan) โพลียูโรไนด์ (Polyuronide) อะราแบน (Araban) และกาแลคแตน (Galactan) โดยมักพบในปริมาณที่น้อยกว่าเซลลูโลส



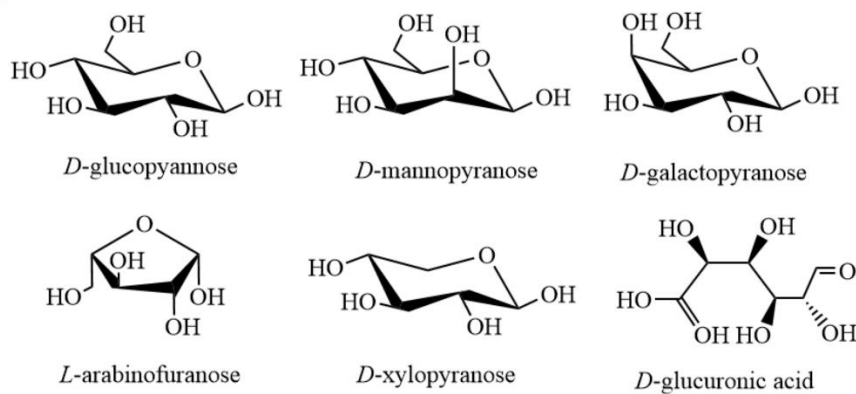
ภาพประกอบที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส [26]

2.1.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

มีสูตรโมเลกุลคือ $(C_5H_8O_4)_n$ เป็นอินทรีย์สารในเนื้อเยื่อของพืช ที่พบมากเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลสและมักรวมอยู่กับลิกนิน มีลักษณะเป็นโพลีเมอร์ของน้ำตาลเพนโตส (Pentose) ในเฮมิเซลลูโลสจะมีการกระจายตัวอย่างอิสระเป็นโครงสร้างอะมอฟัสที่มีความแข็งแรงน้อย โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นกิ่งก้านสาขามากกว่าเซลลูโลสแต่มีความยาวของสายโพลีเมอร์สั้นกว่า ดังภาพประกอบที่ 2.3 โดยมีไคแลนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของเฮมิเซลลูโลสซึ่งจะมีปริมาณที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล ละลายได้ในสารละลายแอลกอฮอล์อ่อนและถูกไฮโดรไลส์ (Hydrolyzed) ง่ายๆ ด้วยกรดหรือเบสเจือจาง

ปริมาณของเฮมิเซลลูโลสมีประมาณร้อยละ 25–35 ขององค์ประกอบในชีวมวลทั้งหมด เกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิในช่วง 220–280 องศาเซลเซียส ส่งผลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ควบแน่นได้และควบแน่นไม่ได้ การสลายตัวทางความร้อนของเฮมิเซลลูโลสเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 150

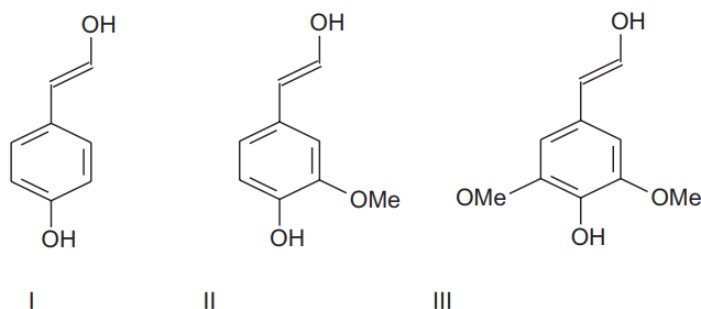
องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 200 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดการสูญเสียมวลในปริมาณมาก เฮมิเซลลูโลสแปรสภาพเป็นสารระเหยในปริมาณน้อย ผลิตภัณฑ์และชาร์ได้น้อยกว่าเซลลูโลส



ภาพประกอบที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส [27]

2.1.3 ลิกนิน (Lignin)

มีสูตรโมเลกุลคือ $C_{10}H_{12}O_4$ ลิกนินเป็นสารประกอบที่มีอยู่ในเซลล์พืชประมาณร้อยละ 20–30 ซึ่งมีปริมาณรองลงมาจากเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลโดยทั่วไปของ ลิกนินคือ โพลีเมอร์ของสารประกอบอะโรมาติก (Aromatic compound) ที่มีโครงสร้างซับซ้อน ประกอบด้วย คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน รวมตัวกันเป็นหน่วยย่อย เรียกว่า ฟีนอลิกโพลีเมอร์ (Phenolic polymer) ดังภาพประกอบที่ 2.4 โดยหน่วยย่อยของโครงสร้างนี้คือ ฟีนิลโพรเพน (Phenylpropane unit) ซึ่งมีลักษณะเป็นโมโนเมอร์ (Monomer) ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ C—O—C หรือ C—C สานต่อกันจนกลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยที่ตำแหน่งแอลฟา และเบต้าของโมเลกุลลิกนิน อาจเกิดการเชื่อมกันระหว่างโมเลกุล หรือคาร์บอนในหน่วยฟีนอลอาจ เกิดพันธะกับคาร์บอนในอีกหน่วยหนึ่งภายในสายโพลีเมอร์ที่ประกอบกันเป็นโมเลกุลลิกนิน จึงทำให้ ลิกนินมีโครงสร้างที่แข็งแรง ไม่มีสมบัติทางการยืดหยุ่น และไม่ละลายน้ำ ลิกนินมีความคล้ายคลึงกับ ถ่านหินคือ ให้ค่าพลังงานสูงระดับเดียวกับถ่านหินแต่การเผาไหม้ลิกนินมีข้อดีคือ ไม่เกิดซัลเฟอร์



ภาพประกอบที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลของลิกนิน [28]

2.2 ชีวมวลอ้อย

อ้อย (ชื่อวิทยาศาสตร์: *Saccharum officinarum*) เป็นพืชวงศ์ POACEAE เป็นพืชใบเลี้ยงเดี่ยววงศ์เดียวกับ ไม้ หญ้า และธัญพืช เช่น ข้าวสาลี ข้าว ข้าวโพด และ ข้าวบาร์เลย์ มีถิ่นกำเนิดในเขตร้อนของทวีปเอเชีย เป็นพืชที่ปลูกง่ายในเขตอากาศร้อนและชุ่มชื้น ดังนั้นประเทศที่ปลูกอ้อยซึ่งมีประมาณ 70 ประเทศจึงอยู่ในแถบร้อนและชุ่มชื้นในระหว่างเส้นรุ้งที่ 35 องศาเหนือ และ 35 องศาใต้ ประเทศผู้ปลูกอ้อยที่สำคัญ ได้แก่ บราซิล คิวบา อินเดีย ชีวมวลจากอ้อยที่สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงด้านพลังงาน ได้แก่ ชานอ้อย ใบและยอดอ้อย ซึ่งชานอ้อยเป็นเศษเหลือของลำต้นอ้อยภายหลังจากการหีบน้ำตาลออกจากท่อนอ้อย เป็นวัสดุเศษเหลือทางการเกษตรจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำตาล ส่วนใบและยอดอ้อยเป็นเศษเหลือทางการเกษตรซึ่งเกิดขึ้นในกระบวนการเก็บเกี่ยวอ้อย

2.2.1 ศักยภาพของเศษเหลือวัสดุทางเกษตรจากชีวมวลอ้อย

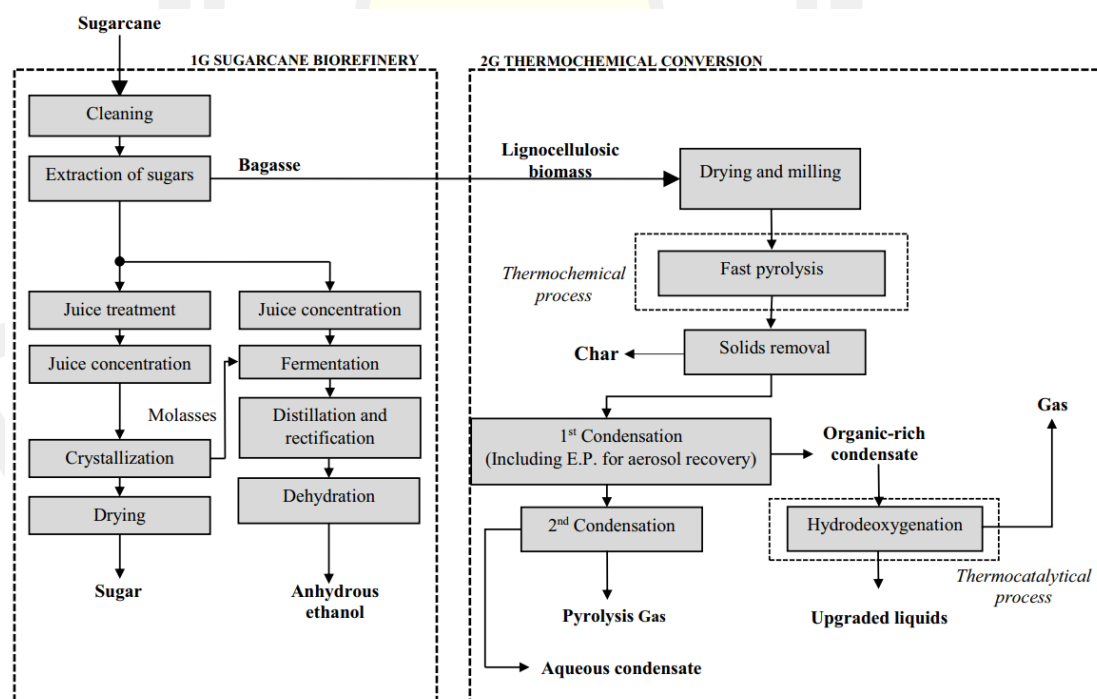
พืชเศรษฐกิจอันดับต้นๆ ในประเทศไทย ได้แก่ ข้าว ปาล์มน้ำมัน ยางพารา อ้อย ข้าวโพด และมันสำปะหลัง มีศักยภาพด้านปริมาณผลผลิตส่งผลให้มีเศษเหลือทางการเกษตรจำนวนมากซึ่งเกิดจากการเพาะปลูกและภายหลังการเก็บเกี่ยว ดังนั้นชีวมวลเศษเหลือเหล่านี้จึงสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวมวลได้ ดังตารางที่ 2.1 ซึ่งเปรียบเทียบปริมาณชีวมวลเศษเหลือจากอ้อย ได้แก่ ชานอ้อย ใบและยอดอ้อย ชีวมวลเศษเหลือจากข้าว ได้แก่ แกลบและฟางข้าว ชีวมวลเศษเหลือจากปาล์มน้ำมัน ได้แก่ ทะลายปาล์มเปล่า ทางใบปาล์ม กะลาปาล์ม เส้นใยปาล์ม ชีวมวลเศษเหลือจากมันสำปะหลัง ได้แก่ ลำต้นและเหง้ามัน ชีวมวลเศษเหลือจากข้าวโพด ได้แก่ ชังข้าวโพด เมื่อพิจารณาศักยภาพวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรกรรมจากพืชเศรษฐกิจดังกล่าวของประเทศไทย ในปี

2017–2018 พบว่าอ้อยมีปริมาณผลผลิตสูงที่สุดคือ 135.90 ล้านตัน และเมื่อพิจารณาปริมาณผลผลิตประกอบกับค่าสัดส่วนการเกิดวัสดุเหลือใช้ (Residue to Product Ratio, RPR) ทำให้ทราบว่า ชานอ้อย และใบอ้อย (รวมยอดอ้อย) มีปริมาณเศษเหลือใกล้เคียงกันคือ 39.55 และ 41.04 ล้านตัน เนื่องจากชานอ้อยนั้นเป็นเศษเหลือของลำต้นอ้อยที่หีบเอาน้ำอ้อยหรือน้ำตาลออกจากท่อนอ้อยกลายเป็นวัสดุเศษเหลือทางการเกษตรจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำตาล ซึ่งปัจจุบันโรงงานน้ำตาลได้ใช้ชานอ้อยเหล่านี้เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้ร่วมกับชีวมวลชนิดอื่น เช่น ไม้สับ เพื่อผลิตไฟฟ้าใช้ในโรงงาน ส่วนใบและยอดอ้อยเป็นเศษเหลือที่เกิดในกระบวนการเก็บเกี่ยว หากจะนำมาใช้งานให้มีศักยภาพจะต้องมีกระบวนการจัดการเก็บรวบรวม ซึ่งทางโรงงานน้ำตาลได้รับซื้อใบอ้อยจากเกษตรกรเพื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้ ช่วยลดปัญหาการเผาใบอ้อยในฤดูกาลเก็บเกี่ยวได้อีกทางหนึ่ง แต่การนำใบอ้อยและยอดอ้อยมาเป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้นั้นจำเป็นที่จะต้องพิจารณาสมบัติด้านการเป็นเชื้อเพลิงและแนวทางในการปรับปรุงคุณภาพเพื่อให้เป็นชีวมวลที่มีศักยภาพในการเป็นเชื้อเพลิงที่ยั่งยืน

การใช้ประโยชน์จากอ้อยในยุคแรกคือ การนำลำต้นอ้อยมาผ่านกระบวนการหีบ น้ำหวานเพื่อผลิตน้ำตาลและเอทานอล ในยุคถัดมาคือ ยุคที่นำเอาเศษเหลือจากกระบวนการหีบอ้อยนั้นคือ ชานอ้อย มาผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพทางความร้อนด้วยกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งคือ ถ่านชาร์ ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สที่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้ และได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจนชัน (Hydrodeoxygenation) ให้มีสมบัติที่ดีขึ้น ดังไดอะแกรมที่แสดงในภาพประกอบที่ 2.5 ซึ่งจุดประสงค์หลักของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว (Fast pyrolysis) คือ ผลิตภัณฑ์ในสถานะของเหลว เรียกว่า น้ำมันชีวภาพ มีสัดส่วนผลิตภัณฑ์มากที่สุดคือ ร้อยละ 60–75 รองลงมาคือ ของแข็งร้อยละ 15–25 และก๊าซไม่กลั่นตัวร้อยละ 10–15 กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิปานกลาง 400–650 องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อนสูง (มากกว่า 1,000 องศาเซลเซียสต่อวินาที) ปัจจุบันนอกจากการปรับปรุงคุณภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงแล้ว ยังมีการศึกษาวิจัยและผลิตเชื้อเพลิงด้วยกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่ำเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นของแข็งที่มีสมบัติด้านเชื้อเพลิงใกล้เคียงถ่านหิน เช่น กระบวนการเทอร์รีแฟกชัน และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอไนเซชัน

ตารางที่ 2.1 ศักยภาพวัสดุเหลือทิ้งทางเกษตรกรรมในประเทศไทย (2017–2018) [29]

Type	Production , Mton	Residues	Residue-to- product ratio	Amount of residue generated
Sugarcane	135.90	Bagasse	0.291	39.55
		Tops/leaves	0.302	41.04
Rice	25.18	Husk	0.230	5.79
		Straw	0.447	11.25
Oil palm	15.53	Empty bunches	0.428	6.65
		Fiber	0.147	2.28
		Shell	0.049	0.76
		Fronds	2.604	40.45
		Male bunches	0.233	3.62
Cassava	29.37	Stalk	0.088	2.58
		Rhizome	0.490	14.39
Maize	6.58	Corn cob	0.250	1.64



ภาพประกอบที่ 2.5 การใช้ประโยชน์จากอ้อย [30]

2.2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของชีวมวลจากอ้อย

ชีวมวลอินทรีย์ประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลักคือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างของผนังเซลล์พืช ได้แก่ เศษวัสดุเหลือทิ้งจากไม้ทั้งไม้เนื้อแข็งและไม้เนื้ออ่อน เศษวัสดุจากการเกษตร ในกระบวนการปรับสภาพทางความร้อน วัสดุดิบจะถูกกระตุ้นให้มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางด้านกายภาพและทางเคมีโดยการสลายตัว (Decomposition) ด้วยความร้อนซึ่งแต่ละองค์ประกอบจะสลายตัวที่อุณหภูมิต่างกัน โดยเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน ส่วนใหญ่สลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 220–315, 315–400 และ 160–900 องศาเซลเซียส [31] ตามลำดับ ดังนั้นคุณภาพของผลิตภัณฑ์ภายหลังการปรับสภาพทางความร้อนส่วนหนึ่งเกิดจากปริมาณที่พบองค์ประกอบเหล่านี้ที่แตกต่างกันซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดและส่วนของพืช โดยทั่วไปพบว่า เซลลูโลสมีสัดส่วนในช่วงร้อยละ 9–80 เฮมิเซลลูโลสร้อยละ 10–50 และลิกนินร้อยละ 5–35 [32] องค์ประกอบของชีวมวลลิกโนเซลลูโลสแยกเป็นกลุ่มตามประเภทของส่วนของพืชแสดงดังตารางที่ 2.2 พบว่าชีวมวลจากอ้อยและชานอ้อยมีปริมาณเซลลูโลสสูงที่สุด รองลงมาคือเฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ตามลำดับ โดยปริมาณลิกนินมีค่าในช่วงร้อยละ 10–20 สอดคล้องกับปริมาณลิกนินของกลุ่มชีวมวลที่ไม่ใช่ไม้ประเภทเศษวัสดุทางการเกษตร ซึ่งน้อยกว่ากลุ่มชีวมวลประเภทไม้ที่มีลิกนินในช่วงร้อยละ 15–40 เนื่องจากลิกนินมีค่าความร้อนสูง (Higher heating value) ในช่วง 23.26–25.59 เมกะจูลต่อกิโลกรัม [33] ขณะที่เฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสมีค่าความร้อนสูงประมาณ 18.60 เมกะจูลต่อกิโลกรัม [34] ดังนั้นพืชที่มีสัดส่วนปริมาณลิกนินสูงสื่อถึงการเป็นเชื้อเพลิงที่ดีในด้านมีค่าความร้อนสูง ชีวมวลอ้อยมีปริมาณลิกนินค่อนข้างต่ำเนื่องจากเป็นเศษวัสดุทางการเกษตรในกลุ่มที่ไม่ใช่ไม้

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบลิกโนเซลลูโลสของชีวมวลประเภทต่างๆ

Lignocellulosic materials	Chemical components (wt.%, dry basis)			Ref.
	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	
ชีวมวลอ้อย				
Sugarcane bagasse	47.6	39	11.2	[35]
Sugarcane bagasse	26-47	19-33	14-23	[36]
Sugar cane	51.8	27.6	10.7	[37]
กลุ่มชีวมวลประเภทไม้				
Birch wood	40.0	25.7	15.7	[38]
Softwoods	40-50	25-30	25-35	[37]
Hardwoods	40-50	25-35	20-25	[37]

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบลิกโนเซลลูโลสของชีวมวลประเภทต่างๆ (ต่อ)

Lignocellulosic materials	Chemical components (wt.%, dry basis)			Ref.
	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	
กลุ่มชีวมวลประเภทไม้				
Hardwoods	40-50	25-35	20-25	[37]
Norway spruce	42	26	31	[39]
Patula pine	42.69	8.06	36.47	[40]
Poplar wood	52.06	17.24	16.78	[41]
Particle rubber wood	52.41	34.24	14.31	[42]
Bamboo	54.6	11.4	21.7	[37]
Rubberwood sawdust	63.69	12.52	16.71	[43]
กลุ่มชีวมวลที่ไม่ใช่ไม้-ประเภทเปลือกเมล็ดพืช				
Palm kernel shells	20.8	22.7	50.7	[44]
Hazelnut seed coat	29.6	15.7	53	[45]
Coffee residue	27.4	40.1	6	[46]
Almond Shell	50.7	28.9	20.4	[45]
กลุ่มชีวมวลที่ไม่ใช่ไม้-ประเภทเส้นใย				
Empty fruit bunch	38.3	35.3	22.1	[44]
Oil palm frond	30.4	40.4	21.7	[47]
Palm kernel trunks	34.5	31.8	25.7	[44]
กลุ่มชีวมวลที่ไม่ใช่ไม้-ประเภทเศษวัสดุทางการเกษตร				
Barley straw	32.5	25.7	23.0	[48]
Wheat straw	35	36	18	[49]
Rice straw	40.00	26	19	[49]
Rice husk	40.19	19.69	14.43	[50]
Rice husk	41.05	19.05	14.45	[51]
Corn stem	42.25	31.78	13.65	[52]
Corn cobs	45	35	15	[53]

นอกจากปริมาณองค์ประกอบทางเคมีแล้วยังสามารถวิเคราะห์และประเมินสมบัติด้านการเป็นเชื้อเพลิงที่ดีและค่าความร้อนของชีวมวลได้จากการวิเคราะห์แบบละเอียด (Ultimate analysis) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ส่วนประกอบของปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลัก และวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ได้แก่ ความชื้น (Moisture content, MC) สารระเหยง่าย (Volatile matter, VM) เถ้า (Ash) และคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon, FC) การเปรียบเทียบองค์ประกอบแบบละเอียดและแบบประมาณของอ้อยและชีวมวลประเภทต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.3 พบว่า ชีวมวลอ้อยมีปริมาณคาร์บอนคงตัวประมาณร้อยละ 10 โดยมีปริมาณสารระเหยสูงมากคือ มีค่าประมาณร้อยละ 80 ขณะที่ปริมาณเถ้ามีค่าประมาณร้อยละ 3-7 ปริมาณคาร์บอนและออกซิเจนมีค่าใกล้เคียงกันคือมีค่าประมาณร้อยละ 44-48 จากการเปรียบเทียบกับชีวมวลประเภทอื่นพบว่าปริมาณระเหยสูงเช่นเดียวกัน ขณะที่ปริมาณเถ้าของกลุ่มชีวมวลประเภทไม่มีปริมาณต่ำกว่าชีวมวลประเภทอื่นๆ อย่างเห็นได้ชัดคือ มีค่าประมาณร้อยละ 0.2-2.0 ขณะที่ชีวมวลชนิดอื่นๆ มีปริมาณเถ้าประมาณร้อยละ 3-18 ปริมาณเถ้าและออกซิเจนที่สูงส่งผลต่อการลดลงของค่าความร้อน แต่ข้อจำกัดนี้สามารถปรับปรุงให้มีคุณภาพดีขึ้นได้ด้วยการปรับสภาพทางความร้อนที่ทำให้ห้องประกอบของชีวมวลสลายตัวเป็นแก๊สหรือไอน้ำทำให้ปริมาณออกซิเจนลดลง

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบแบบละเอียดและแบบประมาณของชีวมวลประเภทต่างๆ

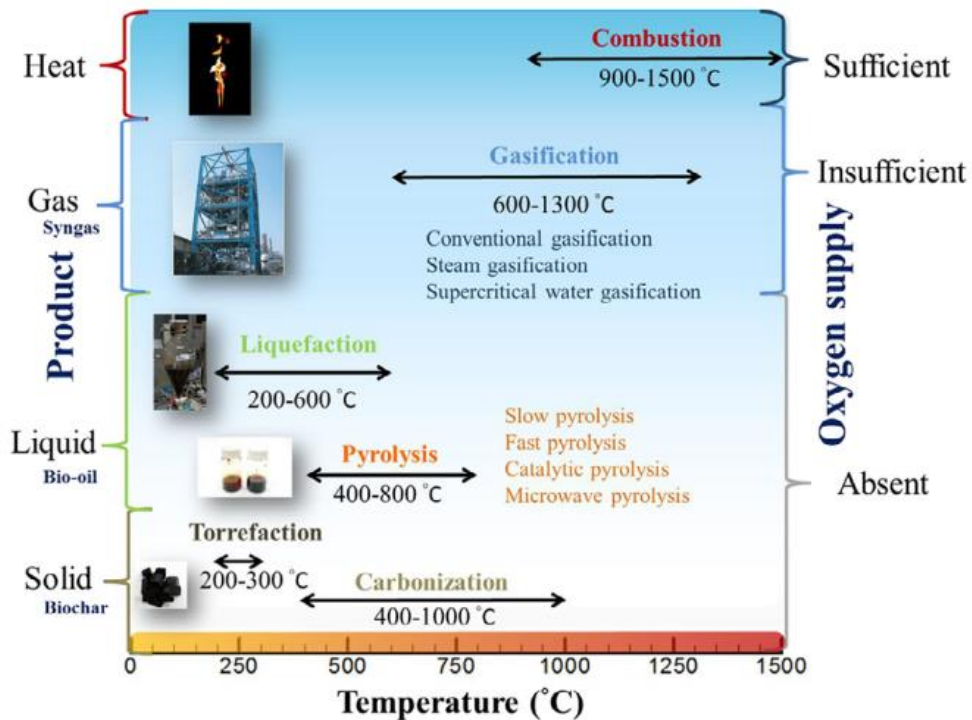
Biomass	Proximate analysis (wt.%)				Ultimate analysis (wt.%)				Ref.	
	MC	FC	VM	Ash	C	H	O	N		S
ชีวมวลอ้อย										
Sugarcane bagasse	-	10.14	80.32	6.75	47.40	6.14	46.18	0.28	<0.1	[30]
Sugarcane bagasse	5.4	11.3	80.2	3.1	44.86	5.87	48.97	0.24	0.06	[35]
กลุ่มชีวมวลที่ไม่ใช่ไม้-ประเภทเศษวัสดุทางการเกษตร										
Barley straw	6.9	4.8	78.5	9.8	41.4	6.2	51.7	0.63	0.01	[48]
Cassava rhizome	-	18.00	77.04	4.96	45.15	5.83	43.09	0.85	0.12	[54]
Corn stem	-	24.63	74.34	1.03	39.31	5.13	53.66	0.62	0.25	[52]
Reed canary grass	-	12.10	82.50	5.50	48.60	6.80	37.30	0.30	-	[55]
Rice husks	8.15	14.32	59.19	18.34	49.37	6.63	43.49	0.50	0.00	[56]
Rice husks	-	12.87	70.60	16.53	39.37	5.13	38.59	0.32	0.06	[51]
Switchgrass	9.80	15.87	80.63	3.50	47.37	6.61	43.97	0.62	1.43	[57]
Tobacco stalk	8.38	16.23	81.08	2.69	44.68	14.14	39.95	1.13	-	[58]

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบแบบละเอียดและแบบประมาณของชีวมวลประเภทต่างๆ (ต่อ)

Biomass	Proximate analysis (wt.%)				Ultimate analysis (wt.%)					Ref.
	MC	FC	VM	Ash	C	H	O	N	S	
กลุ่มชีวมวลที่ไม่ใช่ไม้-ประเภทเศษวัสดุทางการเกษตร										
Wheat straw	-	19.09	75.60	5.21	45.60	5.52	47.04	0.79	1.05	[12]
Corncoobs	9.2	13.2	71.82	5.79	49.55	6.46	43.44	0.53	0.01	[56]
Cotton stalk	-	18.09	75.38	6.53	48.43	6.93	37.18	0.93	-	[59]
Peanut shell	-	15.40	72.90	9.27	46.00	5.45	47.13	1.02	0.40	[12]
Walnut shell	-	18.08	81.29	0.63	46.32	6.77	45.24	1.34	0.33	[60]
Almond shells*	-	20.71	76.00	3.29	47.90	6.00	41.70	1.10	0.06	[45]
กลุ่มชีวมวลประเภทไม้										
Bamboo sawdust	2.85	16.14	78.97	2.04	47.14	3.26	41.01	0.73	0.27	[61]
Cedarwood	-	12.79	85.49	1.72	45.14	6.34	46.25	0.26	0.29	[62]
Beech	-	14.47	85.1	0.43	49.4	6.21	43.9	0.05	0.01	[63]
Pine wood	9.81	15.54	73.76	0.9	44.93	5.88	47.94	0.32	0.03	[64]
Eucalyptus	10.6	13.9	74.8	0.7	52.8	6.4	40.4	0.4		[65]
Holm-oak	9.5	17.8	70.2	2.4	51.1	5.3	42.7	0.9	-	[65]
Leucaena wood	-	19.2	78.9	1.9	45.1	6.4	48.1	0.4	-	[66]
Leucaena	-	13.10	86.10	0.80	50.10	7.40	41.80	0.70	-	[67]
Norway spruce	-	14.6	85.4	0.23	50.3	6.2	43.2	0.1	<0.01	[39]
Olive	14.8	17	82	1.2	56	5.2	38	0.50	0.10	[68]
Pine wood chip	-	13.76	85.98	0.27	47.21	6.64	45.76	0.17		[69]
Poplar wood	-	13.62	85.73	0.65	48.63	6.08	44.4	0.24	-	[41]
Rubberwood sawdust	4.60	16.60	81.80	1.61	48.67	6.03	43.48	0.09	0.11	[43]
Spruce wood	-	14.6	85.0	0.4	50.4	5.9	43.2	0.1	-	[70]
Patula pine*	-	15.85	83.83	0.32	55.70	7.14	36.97	0.19	-	[40]
กลุ่มชีวมวลที่ไม่ใช่ไม้-ประเภทเปลือกเมล็ดพืช										
Coffee grounds	3.16	10.10	86.00	0.74	52.99	7.29	37.22	2.50	-	[71]
Coffee residue	14.50	14.94	68.80	1.76	47.45	6.91	41.09	2.55	0.24	[46]
Palm Kernel Shell	4.9	13.7	79.2	2.2	45.19	5.95	-	0.33	0.04	[72]

2.3 เทคโนโลยีการปรับปรุงชีวมวลทางเคมีความร้อน

การเปลี่ยนชีวมวลต่างๆ ให้เป็นพลังงานโดยอาศัยกระบวนการทางเคมีความร้อน (Thermochemical conversion) เป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานความร้อนทำให้โครงสร้างทางเคมีของชีวมวลเปลี่ยนรูปไปเป็นพลังงานตามความต้องการ กระบวนการทางเคมีความร้อนอาจแบ่งออกเป็น 5 กลุ่ม ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2.6 กลุ่มที่ 1 การเผาไหม้ (Combustion) คือ การเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นพลังงานความร้อนโดยตรงที่อุณหภูมิสูงในช่วง 900–1500 องศาเซลเซียส ในสถานะที่มีปริมาณอากาศมากเพียงพอต่อการเกิดการเผาไหม้ กลุ่มที่ 2 แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นกระบวนการผลิตก๊าซจากชีวมวล โดยการเผาไหม้ชีวมวลที่อุณหภูมิสูงในช่วง 600–1300 องศาเซลเซียส โดยใช้อากาศหรือออกซิเจนในปริมาณน้อย ก๊าซที่ได้จากกระบวนการนี้จะประกอบด้วย คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและมีเทน ซึ่งถือว่าเป็นก๊าซที่ให้ค่าพลังงานค่อนข้างต่ำประมาณ 1 ใน 6 ของพลังงานจากก๊าซธรรมชาติ ก๊าซนี้จะถูกนำไปใช้ในการขับเคลื่อนกังหันก๊าซ (Gas turbine) เพื่อผลิตไฟฟ้า หรือทำให้เกิดการควบแน่นแล้วนำไปกลั่นให้มีความบริสุทธิ์ถึงร้อยละ 98 ได้เป็นเมทานอล (Methanol) กลุ่มที่ 3 ลิควิแฟกชัน (Liquefaction) เป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะก๊าซให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิในช่วง 200–600 องศาเซลเซียส โดยนำแก๊สจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันมาแปรรูปเป็นน้ำมันชีวภาพ (Bio-oil) เช่น เมทานอลและเอทานอล กลุ่มที่ 4 ไพโรไลซิส (Pyrolysis) เป็นกระบวนการให้ความร้อนแก่ชีวมวลโดยไม่ใช้ออกซิเจน ดังนั้นในกระบวนการนี้ชีวมวลจะไม่เกิดการติดไฟ ตัวอย่างของการใช้กระบวนการนี้ได้แก่ การทำถ่าน (Charcoal) เป็นการให้ความร้อนแก่ไม้จนอุณหภูมิสูงถึง 250 องศาเซลเซียส ทำให้ความชื้นในไม้ระเหยออกไปหมดและกลายเป็นถ่านที่เป็นสารคาร์บอนซึ่งเมื่อนำไปใช้จะมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนถึงร้อยละ 80 นอกจากนี้กระบวนการนี้ยังใช้ในการทำให้ชีวมวลเปลี่ยนสถานะไปเป็นของเหลวหรือก๊าซได้ เมื่อให้ความร้อนแก่ชีวมวลในช่วงอุณหภูมิ 500–900 องศาเซลเซียส ที่ความดันปกติและไม่มีออกซิเจน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอลซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์ต่างๆ ได้ กลุ่มที่ 5 ทอร์รีแฟกชัน (Torrefaction) เป็นกระบวนการที่ผลิตภัณฑ์เกือบทั้งหมดเป็นของแข็ง เรียกว่า ไบโอชาร์ (Bio-charcoal) โดยปรับสภาพในช่วงอุณหภูมิ 200–300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศจำกัดอากาศ ซึ่งแตกต่างกับกลุ่มที่ 6 คาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) ที่เกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิสูง 400–1000 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์แข็งเช่นเดียวกับทอร์รีแฟกชัน แต่มีปริมาณผลได้เชิงมวลน้อยกว่าเนื่องจากชีวมวลบางส่วนจะสลายตัวเป็นแก๊สและแก๊สบางส่วนควบแน่นได้เป็นน้ำมันชีวภาพ



ภาพประกอบที่ 2.6 ไดอะแกรมแสดงกระบวนการปรับปรุงชีวมวลทางเคมีความร้อน [73]

2.4 กระบวนการทอรรีแฟกชัน

2.4.1 นิยามและกลไกการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการทอรรีแฟกชัน

กระบวนการทอรรีแฟกชัน (Torrefaction) เป็นกระบวนการปรับปรุงชีวมวลให้มีสมบัติความเป็นเชื้อเพลิงแข็งที่ดีขึ้น หรือเรียกได้ว่า เป็นกระบวนการไพโรไลซิสแบบไม่รุนแรง (Mild pyrolysis) ที่ให้ความร้อนเพื่อการสลายตัวของชีวมวลในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200–300 องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อนต่ำกว่า 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซเฉื่อยเพื่อป้องกันชีวมวลเกิดการเผาไหม้ในระหว่างกระบวนการ โดยองค์ประกอบในชีวมวลที่เกิดการสลายตัวในช่วงนี้ส่วนใหญ่เป็นเฮมิเซลลูโลส ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการทอรรีแฟกชัน ได้แก่ อุณหภูมิและระยะเวลาในระหว่างกระบวนการ อัตราการให้ความร้อน สภาวะไร้ออกซิเจน ความดันบรรยากาศ ประเภทของวัตถุดิบ ความชื้นและขนาดของวัตถุดิบ โดยทั่วไปวัตถุดิบที่จะนำเข้าสู่กระบวนการทอรรีแฟกชันควรมีค่าความชื้นประมาณร้อยละ 10 หรือน้อยกว่า ขนาดของวัตถุดิบเป็นปัจจัยสำคัญเช่นเดียวกันซึ่งมีอิทธิพลต่อสมบัติทางกล จลนศาสตร์ของกระบวนการทอรรีไฟต์ ความคงทนของเชื้อเพลิงอัดเม็ด และอัตราการได้รับความร้อนที่เสถียรและทั่วถึง

กระบวนการทอรรีแฟกชันสามารถแบ่งตามช่วงอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาได้เป็น 5 ช่วง ดังภาพประกอบที่ 2.7

ช่วงที่ 1 ชีวมวลได้รับความร้อน (Heating) จนกระทั่งความชื้นเริ่มระเหย ช่วงนี้ ความชื้นจะลดลงจากการระเหยของโมเลกุลน้ำอิสระในชีวมวล (Free water) เมื่ออุณหภูมิของชีวมวลมีค่าสูงขึ้นถึงช่วง 90–150 องศาเซลเซียส เป็นการเริ่มต้นการอบแห้งชีวมวลดิบ น้ำอิสระภายในชีวมวลจะระเหยและปริมาณความชื้นของชีวมวลดิบจะลดลง

ช่วงที่ 2 ก่อนอบแห้ง (Pre-drying) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในช่วงนี้มีค่าคงที่เนื่องจากเกิดการระเหยของโมเลกุลน้ำอิสระในชีวมวล อัตราการลดลงของความชื้นในชีวมวลเริ่มคงที่

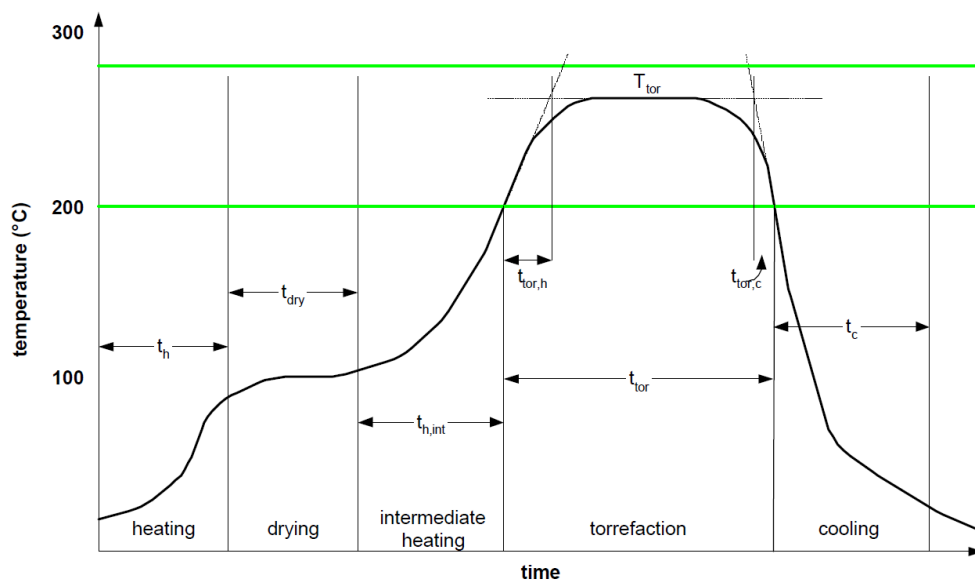
ช่วงที่ 3 หลังอบแห้ง (Post-drying) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 200 องศาเซลเซียส ในช่วงนี้จะมีการระเหยโมเลกุลของน้ำ ซึ่งจับอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของชีวมวล (Biomass chemical bond) มวลที่หายไปเกิดจากการระเหยองค์ประกอบของชีวมวล หลังจากช่วงนี้จะได้ผลิตภัณฑ์ที่แห้ง

ช่วงที่ 4 ทอรรีแฟกชัน (Torrefaction) อยู่ในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส ซึ่งจะประกอบด้วยช่วงได้รับความร้อน (Heating period) ช่วงอุณหภูมิคงที่ (Constant temperature period) และช่วงเย็นตัว (Cool period) การดีโวลาทิลิเซชัน (Devolatilization) จะเกิดขึ้นในช่วงได้รับความร้อนและช่วงอุณหภูมิคงที่ โดยหยุดการปลดปล่อยสารระเหยในระหว่างช่วงเย็นตัวหรืออาจหยุดหลังช่วงเย็นตัว เมื่อขั้นตอนแรกสิ้นสุดลง ชีวมวลถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิทอรรีแฟกชันที่เรียกว่า ขั้นตอนการทำความร้อนขั้นกลาง อุณหภูมิของชีวมวลถูกรักษาให้คงที่ในช่วง 200–300 องศาเซลเซียส ในระหว่างช่วงเวลาการสลายตัวทางความร้อน เฮมิเซลลูโลสจะสลายตัวในสารชีวมวลดิบในช่วงอุณหภูมิ 200–250 องศาเซลเซียส ต่อมาลิกนินและบางส่วนของเซลลูโลสจะสลายตัวที่อุณหภูมิ 270–300 องศาเซลเซียส

ช่วงที่ 5 ผลิตภัณฑ์ของแข็งเย็นตัว (Cooling) จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และลดลงจนถึงอุณหภูมิต่ำกว่าที่สภาวะจำกัดแก๊สออกซิเจนหรืออับอากาศ ไม่มีการปลดปล่อยสารระเหยแต่มีการระเหยสารระเหยซึ่งผลิตภัณฑ์ของแข็งอาจดูดซับไว้

การเปลี่ยนแปลงของสีวัตถุดิบจะเป็นตัวแสดงผลที่ดีถึงระดับของอุณหภูมิในการทอรรีไฟต์ การเปลี่ยนแปลงของสีจากน้ำตาลเป็นดำ เกิดขึ้นในช่วง 150–300 องศาเซลเซียส ในช่วงทอรรีแฟกชัน ที่ 200–300 องศาเซลเซียส การสูญเสียมวลส่วนใหญ่เป็นผลจากการสูญเสียความชื้นและการสลายตัวโดยเฉพาะเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เฮมิเซลลูโลสโดยทั่วไปจะสลายตัวประมาณ 250–280 องศาเซลเซียส และลิกนินเกิดการสลายตัวได้ช้ากว่าโดยเริ่มสลายตัวที่ประมาณ 200

องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลอาจแตกต่างกันขึ้นกับโครงสร้างของชีวมวล

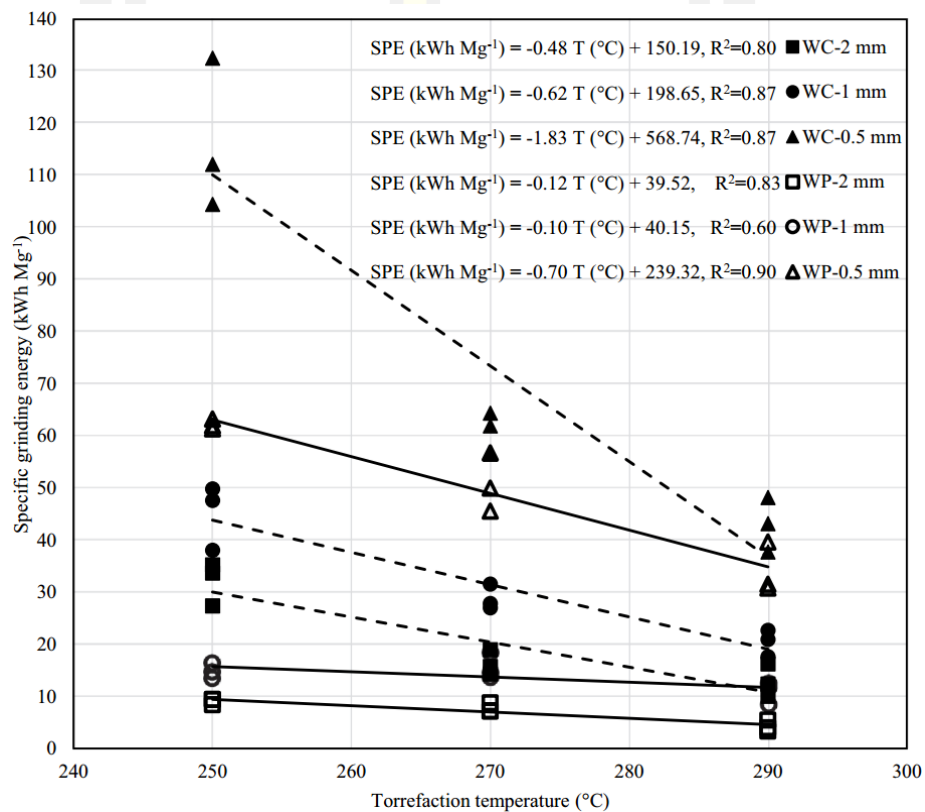


ภาพประกอบที่ 2.7 ขั้นตอนของกระบวนการทอริฟิเคชัน [74]

2.4.2 คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์แข็งภายหลังปรับสภาพด้วยกระบวนการทอริฟิเคชัน

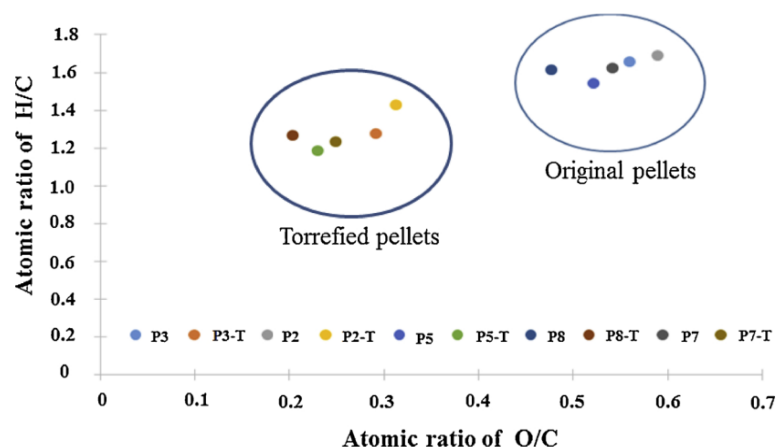
ภายหลังการปรับสภาพชีวมวลด้วยกระบวนการทอริฟิเคชันจะได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งหรือที่เรียกกันว่า ไบโอชาร์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้มีคุณลักษณะในการเป็นเชื้อเพลิงที่ดีขึ้นคือ มีค่าความหนาแน่นพลังงานและค่าความร้อนต่อน้ำหนักสูงขึ้นเมื่อเทียบกับชีวมวลดิบ ปริมาณคาร์บอนมีค่าสูงขึ้น ปริมาณออกซิเจนมีค่าลดลงอยู่ในช่วงร้อยละ 35–46 [6] ผลิตภัณฑ์แข็งมีความเปราะจึงใช้พลังงานในการบดลดลงร้อยละ 83–90 [75] โดยใช้พลังงานในการบดลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพ ดังภาพประกอบที่ 2.8 และง่ายต่อการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดซึ่งสะดวกในการขนส่งและการเก็บรักษา อีกทั้งมีความสามารถในการดูดความชื้นกลับได้ลดลง [76], [77] และสามารถลดลงได้มากถึงร้อยละ 59 [6] อีกประการหนึ่งที่สำคัญคือ กระบวนการนี้ทำให้โครงสร้างของชีวมวล (หมู่ไฮดรอกซิล) เปลี่ยนไป จึงดูดซับน้ำได้ลดลงร้อยละ 15–25 [11] ช่วยเก็บรักษาชีวมวลในปริมาณมากได้ อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมีค่าลดลง ส่งผลให้ชีวมวลมีสมบัติใกล้เคียงกับถ่านหินลิกไนต์ [6] ดังภาพประกอบที่ 2.9 สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Maryam และ Sudhagar Mani [77] ที่พบว่าเมื่อทำการทอริฟิเคชันที่ 270 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่มีสมบัติเทียบเคียงได้กับถ่านหินซึ่งใช้เพื่อการผลิตไฟฟ้าพลังงานชีวมวล (Biopower) อีกทั้งเนื่องด้วยการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลส่งผลให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ปรับสภาพ ดังนั้นผลได้เชิงมวลของผลิตภัณฑ์ของแข็งจึงเป็น

พารามิเตอร์ที่ใช้ประกอบการพิจารณาความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ ดังเช่นผลการศึกษาของ Maryam และ Sudhagar Mani [77] ที่พบว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ทอร์รีไฟด์จาก 230 องศาเซลเซียส เป็น 250 275 และ 290 องศาเซลเซียส ส่งผลต่อการลดลงของผลได้ผลิตภัณฑ์แข็งจาก 89 เป็นร้อยละ 52 แต่ข้อได้เปรียบของการปรับปรุงคุณภาพด้วยกระบวนการนี้ส่งผลต่อปริมาณเถ้าที่ต่ำกว่ามาก อีกทั้งคงเหลือปริมาณตัวประสานตามธรรมชาติในชีวมวลที่มากกว่าอีกด้วยซึ่งช่วยในการอัดเม็ดให้มีความทนทานได้สูงขึ้น



ภาพประกอบที่ 2.8 พลังงานที่ใช้ในการบดชีวมวลทอร์รีไฟด์ที่อุณหภูมิต่างๆ [75]

พหุบัณฑิต ชีวะ

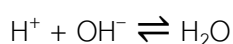


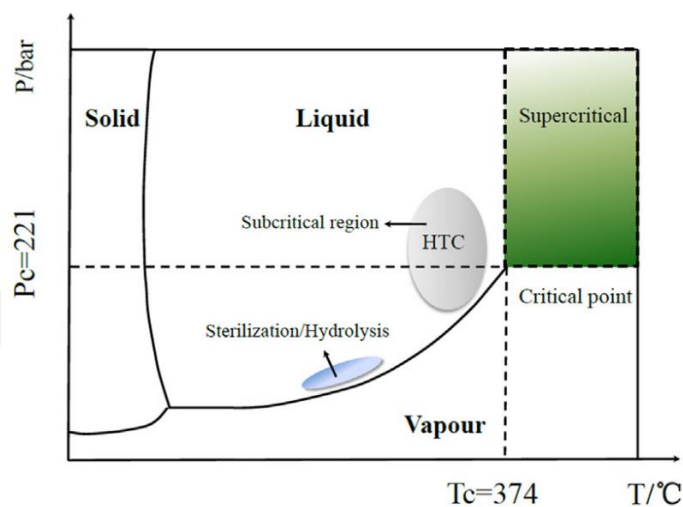
ภาพประกอบที่ 2.9 กราฟ Van krevelen ของเชื้อเพลิงอัดเม็ดจากเปลือกและกากคาโนล่า [6]

2.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน

2.5.1 นิยามและกลไกการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน

ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal carbonization, HTC) คือ ไพโรไลซิสในน้ำที่มีความดันสูงประมาณ 1.5–2.5 เมกะปาสกาล และอุณหภูมิอยู่ในช่วง 200–300 องศาเซลเซียส ดังนั้นน้ำในสภาวะนี้จึงมีสถานะเป็นน้ำกึ่งวิกฤต เมื่อน้ำมีอุณหภูมิสูงขึ้นแต่ยังคงมีค่าต่ำกว่า 374 องศาเซลเซียส (อุณหภูมิวิกฤตของน้ำ) ดังภาพประกอบที่ 2.10 ส่งผลต่อการลดของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของน้ำมีแรงดึงดูดลดลง และค่าคงที่การแตกตัวเป็นไอออน (Ionization constant) มีค่าสูงขึ้น [78] ทำให้น้ำแตกตัวเป็นไฮโดรเนียมไอออน (Hydronium ions, H_3O^+) และไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxide ions, OH^-) ซึ่งไฮดรอกไซด์ไอออน มีสูตรเคมีเป็น OH^- ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนและไฮโดรเจนยึดเข้าด้วยกันโดยพันธะโควาเลนต์ และมีประจุไฟฟ้าลบ เป็นองค์ประกอบตามธรรมชาติของน้ำเนื่องจากปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำ

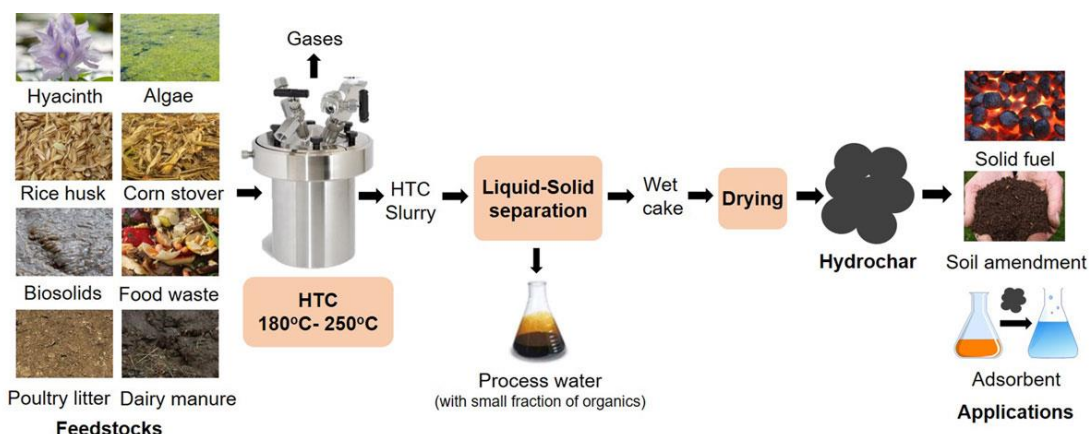




ภาพประกอบที่ 2.10 สถานะและสมบัติของน้ำที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

น้ำในสถานะของเหลว โมเลกุลของน้ำเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว โดยอะตอมของออกซิเจนมีขั้วเป็นลบเล็กน้อย และอะตอมของไฮโดรเจนมีขั้วเป็นบวกเล็กน้อย จึงทำให้น้ำมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงจัดเป็นวัสดุไดอิเล็กทริก (Dielectric material) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 78.5 ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็นค่าที่บ่งบอกถึงความมีขั้ว (Polarity) ของวัสดุที่อุณหภูมิใดๆ นอกจากนี้ น้ำในสถานะต่ำกว่าวิกฤตมีความเข้มข้นของ H^+ สูงกว่าน้ำในสถานะปกติ ซึ่งช่วยให้เป็นตัวกลางที่ดีในปฏิกิริยาตัวเร่งชนิดกรดของสารประกอบอินทรีย์ (Organic compounds) โดยปราศจากการเติมกรด น้ำที่อยู่ในชีวมวลและน้ำที่เติมในกระบวนการ HTC จึงเป็นตัวทำละลายและตัวกลางในปฏิกิริยา พบการใช้กรดอะซิติกและไฮเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกันโดย Tengfei และคณะ [79] ศึกษาการปรับสภาพไม้ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 200 และ 250 องศาเซลเซียส และรายงานว่ไฮเดียมไฮดรอกไซด์มีความเหมาะสมในการใช้เป็นเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันคือ การทำปฏิกิริยากับน้ำ วัสดุตั้งต้นไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการอบแห้ง ดังนั้นจึงเหมาะสำหรับชีวมวลที่มีความชื้นสูง เช่น ฟืนน้ำ กากอินทรีย์ และขยะเปียกอื่นๆ นอกจากนั้นปฏิกิริยาหลายชนิดสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ปฏิกิริยาซึ่งเกิดขึ้นในน้ำที่ความดันและอุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส จะเกิดการไฮโดรไลซิสและสารจำพวกเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส โปรตีนและอื่นๆ จะถูกย่อยจากพอลิเมอร์เป็นโมโนเมอร์ และที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 1 เมกะปาสคาล ของแข็งจำพวกสารชีวมวลจะถูกทำให้เป็นของเหลว (Slurry) ดังภาพประกอบที่ 2.11 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 300 องศาเซลเซียส และความดัน 10 เมกะปาสคาล จะเกิดปฏิกิริยาทำให้ได้สารจำพวกน้ำมัน



ภาพประกอบที่ 2.11 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน [80]

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันสามารถใช้ปรับสภาพชีวมวลที่มีความชื้นสูงได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการทำแห้ง ดังนั้นจึงพบการศึกษาการปรับสภาพด้วยกระบวนการนี้ในชีวมวลหลากหลายชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.4 ซึ่งพบว่าช่วงอุณหภูมิที่ใช้ปรับสภาพมีค่าในช่วง 150–300 องศาเซลเซียส ส่วนระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามีความยาวนานที่แตกต่างกันขึ้นกับชนิดของชีวมวล หากเป็นชีวมวลประเภทไม้ เช่น ทางปาล์ม [81] เมล็ดมะกอก [82] จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยายาวนานในช่วง 4-8 ชั่วโมง และอุณหภูมิในการปรับสภาพมีค่าสูงในช่วง 200–300 องศาเซลเซียส ส่วนชีวมวลที่มีความชื้นน้อย เช่น กากกล้วย [83] เปลือกถั่วลิสง [84] ก้านยาสูบ [85] จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการปรับสภาพในระดับที่ต่ำกว่าคือ 30 นาที ถึง 1 ชั่วโมง ในช่วง 150–250 องศาเซลเซียส นอกจากอุณหภูมิและความยาวนานในปฏิกิริยาแล้ว อัตราส่วนของเหลวซึ่งเป็นตัวกลางต่อสัดส่วนชีวมวลมีอิทธิพลต่อการปรับสภาพเช่นกัน ซึ่งจะสังเกตว่าอัตราส่วนที่ใช้มีความหลากหลายเนื่องจากลักษณะทางกายภาพของชีวมวลที่แตกต่างกัน เช่น ความหนาแน่นของผงชีวมวล

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบการปรับสภาพชีวมวลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอไนเซชันที่อุณหภูมิและเวลาในปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

Biomass	Temperature (°C)	Reaction time	Ratio of biomass to water	Ref.
Oil palm shell	200, 225, 250	4, 6, 8 h	15:100	[81]
Pea pod waste	210, 230, 270	30 min, 240 min, and 480 min	30 g : 300 g	[84]
Olive stones	180, 240, 300	4.5 h	57% : 100%	[82]
Tobacco stems	160, 180, 200, 220, 240	60 min	10 g : 100 ml	[85]
Banana stalk	160, 180, 200	1, 2, and 3 h	5 g : 50 ml	[83]
Oil palm fronds	160–260	20–100 min	85% : 100%	[86]
Fish waste	150, 180, 210	60 90 120	30 g : 150 mL	[87]
Loblolly pine	200, 260	5, 20	5:1 , 10:1	[88]

2.5.2 คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพด้วย HTC

ภายหลังการปรับสภาพชีวมวลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอไนเซชันจะได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่มีปริมาณสารระเหยลดลงขณะที่คาร์บอนคงตัวมีค่าสูงขึ้น ปริมาณคาร์บอนมีค่าสูงขึ้นในช่วงร้อยละ 51.18–73.94 โดยน้ำหนัก และมีค่าความร้อนอยู่ในช่วง 19.66–25.68 เมกะจูลต่อกิโลกรัม [89] ปริมาณเถ้าลดลงได้ถึงร้อยละ 98 ความชื้นมีค่าลดลงเหลือเพียงร้อยละ 1.9 [21] ความหนาแน่นพลังงานมีค่าสูงขึ้น ความพรุนมีค่าสูงขึ้น สามารถเทียบเคียงสมบัติได้กับถ่านหินซับบิทูมินัส (Sub-bituminous) โดยมีค่าความร้อน 24.0 เมกะจูลต่อกิโลกรัม [90] อีกทั้งการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอไนเซชันช่วยในการคงอยู่ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไว (Active hydroxyl) [91] การปรับสภาพชีวมวลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และปรับสภาพนาน 90 นาที จะได้อนุภาคของผลิตภัณฑ์แข็งที่สามารถประสานและเชื่อมติดกันได้โดยไม่ต้องเติมตัวประสานจากภายนอก [21] ในด้านการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง การปรับสภาพด้วยกระบวนการนี้ช่วยลดอุณหภูมิจุดติดของผลิตภัณฑ์แข็ง อัตราการสูญเสียน้ำหนักระหว่างการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงมีค่าต่ำ และอุณหภูมิสิ้นสุดการเผาไหม้ (Burnout Temperature) มีค่าต่ำ [79] อีกประการหนึ่งที่สำคัญคือ การปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอไนเซชันส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้มี

สมบัติทางกลสูงขึ้นร้อยละ 93 เมื่อเทียบกับชีวมวลที่ไม่ผ่านการปรับสภาพเนื่องจากอนุภาคสามารถประสานและเชื่อมติดกันได้โดยไม่ต้องอาศัยการเติมตัวประสาน

2.6 เชื้อเพลิงชีวมวลอัดเม็ด

ชีวมวลอัดเม็ด คือ เชื้อเพลิงประเภทหนึ่งที่เกิดจากการนำชีวมวลทั้งที่เป็นชีวมวลประเภทไม้และมีใบไม้มาทำการแปรสภาพโดยการอัดด้วยเครื่องจักรภายใต้อุณหภูมิและความดัน จนกระทั่งได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า เชื้อเพลิงแข็งอัดเม็ด (Biomass pellet) ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 6–8 มิลลิเมตร และมีความยาวในช่วง 3–40 มิลลิเมตร การอัดเม็ดช่วยให้ชีวมวลมีสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงที่ดีขึ้นคือ ขนส่งได้สะดวก ค่าความร้อนและความหนาแน่นรวม (Bulk density) มีค่าสูงขึ้น ส่งผลต่อค่าความหนาแน่นพลังงานที่สูงขึ้นซึ่งช่วยลดต้นทุนในการขนส่ง ดังตารางที่ 2.5 ซึ่งเปรียบเทียบสมบัติของชีวมวล ชีวมวลอัดเม็ด ชีวมวลทอรรีไฟด์อัดเม็ด และถ่านหิน

ตารางที่ 2.5 สมบัติของชีวมวล ชีวมวลอัดเม็ด ชีวมวลทอรรีไฟด์อัดเม็ดและถ่านหิน [92]

Parameter	Wood	Wood pellet	Torrefied pellet	Coal
Moisture content (wt.%)	30-40	7-10	1-5	10-15
Calorific value (MJ/kg)	9-12	15-16	20-24	23-28
Volatiles (wt.%, db)	70-75	70-75	55-65	15-30
Fixed carbon (wt.%, db)	20-25	20-25	28-35	50-55
Bulk density (kg/m ³)	200-250	550-750	750-850	800-850
Volumetric energy density (GJ/m ³)	2.0-3.0	7.5-10.4	15.0-18.7	18.4-23.8
Dust explosibility	Average	Limited	Limited	Limited
Hydroscopic properties	Hydrophilic	Hydrophilic	Hydrophobic	Hydrophobic
Biological degradation	Yes	Yes	No	No
Handling properties	Special	Easy	Easy	Easy
Transport cost	High	Average	Low	Low

เป็นที่ทราบกันดีว่าการอัดเม็ดเชื้อเพลิงชีวมวลที่ผ่านการปรับสภาพทางความร้อนนั้นจะทำได้ยากกว่าการอัดเม็ดเชื้อเพลิงชีวมวลดิบ เนื่องจากการสูญเสียตัวประสานตามธรรมชาติที่มีอยู่ในชีวมวลดิบส่งผลให้ ความหนาแน่น ความแข็ง และความคงทนของเชื้อเพลิงอัดเม็ดมีค่าลดลง เกิดปัญหาการแตกหักและฝุ่นในขณะขนส่งหรือกักเก็บ [9] ดังภาพประกอบที่ 2.12 ซึ่งพบว่าเชื้อเพลิงอัดเม็ดมีความ

แต่กร้วน จึงต้องใช้แรงกดและอุณหภูมิสูงขณะอัดเม็ดเชื้อเพลิงเนื่องจากเกิดแรงเสียดทานที่ผิวภายในของโมลด์และชีวมวลดิบที่สูญเสียสารหล่อลื่นตามธรรมชาติภายหลังจากการปรับสภาพทางความร้อน อีกทั้งเพื่อลดการขยายตัวของเม็ดเชื้อเพลิงภายหลังจากกระบวนการอัดเม็ด ทำให้มีความจำเป็นต้องใช้ตัวประสาน (Binder) เพื่อให้มีคุณสมบัติตามประสงค์ การใช้ตัวประสานช่วยให้เกิดการเชื่อมประสานกันระหว่างอนุภาคของผลิตภัณฑ์แข็ง ช่วยเพิ่มสมบัติด้านความร้อน ความคงทนมีค่าสูงขึ้น อีกทั้งช่วยลดพลังงานในการอัดเม็ด เพิ่มกำลังการผลิต แต่มีผลต่อต้นทุนที่เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นการศึกษาวิจัยในปัจจุบันจึงให้ความสนใจที่จะผลิตชีวมวลอัดเม็ดทั้งที่มีการใช้และไม่ใช้ตัวประสาน



ภาพประกอบที่ 2.12 การแตกหักของเชื้อเพลิงอัดเม็ดเมื่อปรับสภาพที่อุณหภูมิสูง [20]

2.6.1 การใช้ตัวประสานในการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ด

ตัวประสานที่ตรวจพบจากการทบทวนวรรณกรรม ได้แก่ แป้งมัน แป้งข้าวโพด กากน้ำตาล น้ำมันเครื่อง น้ำมันจากพืช โปรตีน กลีเซอริน ลิกนิน และเซลลูโลส ดังตารางที่ 2.6 ในส่วนของการใช้แป้งและลิกนินนั้น มีแนวโน้มใช้มากในด้านอุตสาหกรรมอาหาร [12] ส่วนการเติมกลีเซอรอลช่วยให้อนุภาคชีวมวลจับตัวกันเป็นเม็ดได้ง่ายมากขึ้น ค่าความร้อนสูงขึ้นแต่เนื่องด้วยกลีเซอรอลมีบทบาทเป็นสารหล่อลื่นส่งผลให้การเกาะกันระหว่างอนุภาคชีวมวลมีค่าลดลง [13], [14] และส่งผลต่อการดูดซับน้ำที่มากขึ้น ดังผลการศึกษาของ Ramin และคณะ [6] ที่ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดจากเปลือกคาโนล่า (Canola hull) และ กากคาโนล่า (Canola meal) ด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชัน พบว่าการใช้อัลคาไลน์ลิกนิน (Alkaline Lignin) และ กรีเซอรอลดิบ (Crude glycerol) เป็นตัวประสานส่งผลต่อการดูดซับน้ำที่มากขึ้น ปริมาณที่เหมาะสมของการใช้กรีเซอรอลเป็นตัวประสานคือที่สัดส่วนร้อยละ 30 ซึ่งหากผสมในสัดส่วนที่มากกว่าร้อยละ 35 จะไม่สามารถอัดขึ้นรูปได้ [93]

ตารางที่ 2.6 เปรียบเทียบการใช้ตัวประสานในการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ด

Biomass	Binder	Ref.
เปลือกและกากคาโนลา	อัลคาไลน์ลิกนินและกรีเซอร์อลดิบ	Ramin และคณะ [6]
ฟางข้าว	น้ำมันเครื่องยนต์ที่ผ่านการใช้งานแล้วน้ำมันจากกากเรปซีด (Rapeseed meal)	Xianfei และคณะ [18]
ฟางข้าว	กลีเซอร์ลินดิบและพาราฟิน	Xianfei และคณะ [18]
ขี้เลื่อยไม้สน	กลีเซอร์อล	Roberto และคณะ [94]
ขี้เลื่อย	กลีเซอร์อลดิบ	Pietro และคณะ [95]
ชานอ้อย เปลือกเมล็ดกาแฟ (Coffee Husk) และแกลบ (Rice Husk)	กลีเซอร์อลดิบ	Gloria และคณะ [14]
ขี้เลื่อย	กลีเซอร์ลิน	P. Bartocci และคณะ [96]
กากกาแฟ	กลีเซอร์อลดิบ	Sarulpop และคณะ Tanakorn [97]
ชีวมวลจำพวกไม้	กลีเซอร์อลดิบ กาวแป้ง ลิกโนซัลโฟเนต (Lignosulfonate) กากน้ำตาล และน้ำมันเครื่อง	Dmitry และคณะ [98]
หญ้าบลูสตีม (Bluestem) และซังข้าวโพด	-	Yang และคณะ [99]

การศึกษาของ Jianghong และคณะ [16] ที่ผลิตขี้เลื่อยทอร์รีไฟต์ผสมด้วยขี้เลื่อยที่ไม่ผ่านทอร์รีไฟต์ เนื่องจากขี้เลื่อยเป็นชีวมวลที่มีปริมาณมากอีกทั้งมีราคาถูกกว่าแป้งและลิกนิน ดังนั้นจึงมีข้อได้เปรียบด้านราคาในการเป็นตัวเลือกเพื่อใช้เป็นตัวประสาน พบว่าการใช้ขี้เลื่อยดิบส่งผลเสียในด้านค่าความร้อน เนื่องจากขี้เลื่อยที่ไม่ผ่านการทอร์รีไฟต์ มีค่าความร้อนต่ำกว่าขี้เลื่อยที่ผ่านการทอร์รีไฟต์ ค่าความร้อนสุทธิจึงมีค่าลดลง อีกทั้งขี้เลื่อยที่ไม่ผ่านการทอร์รีไฟต์จะมีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ

(Hydrophilic) นั่นคือ วัสดุเหล่านี้สามารถแตกตัวให้อิออนได้หรือเป็นโมเลกุลที่มีขั้วจึงสามารถยึดจับกับโมเลกุลของน้ำ ส่งผลต่อค่าการดูดซับความชื้นที่มากขึ้น นอกจากนี้ยังพบการนำน้ำมันละหุ่งมาใช้เป็นตัวประสานโดย Liang และคณะ [17] ผลิตชีวมวลอัดเม็ดโดยการผสมชีวมวลเข้ากับชีวมวลทอรัรีไฟด์และใช้น้ำมันละหุ่งเป็นตัวประสานพบว่า การใช้น้ำมันละหุ่งเป็นตัวประสานช่วยลดการใช้พลังงานในการอัดเม็ด ความหนาแน่นของชีวมวลอัดเม็ดและค่าความแข็ง (Strength) มีค่าสูงขึ้น โดยสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตคือ ทอรัรีไฟด์ชีวมวลที่ 270 องศาเซลเซียส และผสมน้ำมันละหุ่งที่ร้อยละ 15 แต่ยังคงพบจุดด้อยของน้ำมันละหุ่งซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวประสานคือ มีเถ้าในปริมาณมาก ส่งผลให้คุณภาพด้านปริมาณเถ้าสุทธิของชีวมวลอัดเม็ดมีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ตัวประสาน

2.6.2 การผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดโดยไม่ใช้ตัวประสาน

การใช้ตัวประสานในกระบวนการอัดเม็ดเชื้อเพลิงชีวมวลส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ของเชื้อเพลิงอัดเม็ด ได้แก่ ค่าความร้อนต่ำลง ปริมาณเถ้ามีค่าสูงขึ้น อุณหภูมิจุดติดขณะเผาไหม้ (Ignition temperature) การดูดซับน้ำสูงขึ้น ดังนั้นการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดโดยไม่ใช้ตัวประสานหรือใช้ในปริมาณน้อยที่สุดจึงเป็นแนวทางที่ได้รับการวิจัยอย่างต่อเนื่อง ตัวประสานตามธรรมชาติในชีวมวลคือ ลิกนิน ซึ่งมีปริมาณมากน้อยแตกต่างกันไปตามชนิดของพืช เมื่อให้ความร้อนแก่ลิกนินถึงอุณหภูมิที่เกิดการอ่อนตัวและรวมกับการกดอัดให้เป็นเม็ด ที่อุณหภูมิสูงลิกนินจะเกิดการ อ่อนตัวกลายเป็นตัวประสานและเกิดการเชื่อมติดกันระหว่างอนุภาคของชีวมวลได้ ดังเช่นการศึกษาของ Xiaopeng และคณะ [12] ที่ผลิตชีวมวลอัดเม็ดจากฟางข้าวสาธิตร่วมกับเปลือกถั่วลิสงและพบว่า ภายหลังจากการอัดเม็ดและปล่อยให้เย็นตัว การแข็งตัวของลิกนินในเปลือกถั่วลิสง (โดยเปลือกถั่วลิสงมีปริมาณลิกนินร้อยละ 30.57) เกิดการอ่อนตัวส่งผลทำให้เกิดการยึดเกาะระหว่างอนุภาคโดยไม่ใช้ตัวประสานจากภายนอก นอกจากนี้ยังพบการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดจากผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ภายหลังการปรับสภาพทางความร้อนร่วมกับชีวมวลดิบโดยมุ่งหวังให้ลิกนินซึ่งเป็นองค์ประกอบในชีวมวลดิบเกิดการอ่อนตัวกลายเป็นตัวประสาน ดังเช่นผลการศึกษาของ Jianghong และคณะ [16] ทำการศึกษาการผลิตชีเลื่อยทอรัรีไฟด์จากชีเลื่อยไม้สนที่อุณหภูมิในช่วง 280–300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10–30 นาที พบว่า สภาวะที่อัดเม็ดด้วยอุณหภูมิหัวอัดมีค่า 220 องศาเซลเซียส ส่งผลต่อความหนาแน่นมีค่าสูงได้โดยไม่ใช้ตัวประสาน แต่จะสังเกตเห็นว่าต้องใช้อุณหภูมิสูงขณะอัดเม็ดเพื่อให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพสามารถอ่อนตัวและประสานกันได้ตามธรรมชาติ จากการศึกษาของ Thanasit และคณะ [100] ที่ผลิตชีวมวลอัดเม็ดจากเศษเหลือวัสดุของข้าวโพด ได้แก่ ลำต้น ชัง และเปลือก พบว่าความหนาแน่นของชีวมวลอัดเม็ดมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความดันและอุณหภูมิ เนื่องจากสอดคล้องกับการอ่อนตัวของลิกนินภายในชีวมวลซึ่งจะเกิดที่อุณหภูมิในช่วง 60–80 องศาเซลเซียส ที่ค่าความดันในช่วง 150–250 เมกะปาสคาล

2.7 การศึกษาสมบัติของเชื้อเพลิงชีวมวล

การศึกษาสมบัติชีวมวลที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกซ์และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน รวมถึงสมบัติภายหลังผ่านกระบวนการอัดเม็ดเชื้อเพลิงชีวมวล กระทำได้โดยพิจารณาสมบัติด้านต่างๆ ทั้งด้านกายภาพ ด้านความร้อน และทางกล รวมถึงศึกษาโครงสร้างและอัตราการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อได้รับความร้อน ล้วนนำไปสู่การพิจารณาเชื้อเพลิงชีวมวลคุณภาพสูงตามมาตรฐานสากล โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.7.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ

การวิเคราะห์แบบประมาณของเชื้อเพลิงแข็ง ประกอบด้วย

1) ความชื้น (Moisture) หมายถึง ปริมาณน้ำที่คงเหลืออยู่หลังจากการอบแห้ง ความชื้นของเชื้อเพลิงแข็งมีผลโดยตรงต่อค่าความร้อน โดยหากเชื้อเพลิงแข็งมีความชื้นมากจะทำให้สูญเสียความร้อนไปกับการระเหยความชื้นในระหว่างการเผาไหม้ ทำให้ต้องใช้พลังงานสูงในการจุดติดเชื้อเพลิงและส่งผลให้ค่าความร้อนที่ได้มีค่าต่ำลง

2) สารระเหยได้ (Volatile matter: VM) เป็นส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustibles) ที่เป็นสารอินทรีย์หรือสารไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก สามารถระเหยออกจากเชื้อเพลิงได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน เชื้อเพลิงที่ดีควรมีสารระเหยได้อยู่ในระดับที่เหมาะสมจึงจะทำให้จุดติดไฟได้ง่าย ถ้ามีสารระเหยได้น้อยเกินไปจะทำให้จุดติดไฟได้ยากและเกิดการลุกไหม้ได้ช้า แต่ถ้ามีสารระเหยได้ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้เกิดเขม่าและควันสูงในช่วงแรกของการเผาไหม้

3) เถ้า (Ash) เป็นสารอนินทรีย์ที่เผาไหม้ไม่ได้ (Incombustibles) จึงเป็นส่วนที่เหลืออยู่หลังจากการเผาไหม้ เชื้อเพลิงที่ดีควรมีเถ้าในปริมาณน้อยเนื่องจากจะทำให้มีประสิทธิภาพในการให้พลังงานความร้อนต่ำ ประสิทธิภาพในการลดปริมาณเถ้าภายหลังผ่านการปรับสภาพทางความร้อน คำนวณได้ดังสมการ (2.1)

$$\text{Ash removal efficiency} ; \eta_{de-ash} (\%) = 100 - Y_{solid} (\%) \times \frac{Ash_{solid}}{Ash_{raw}} \quad (2.1)$$

เมื่อ	η_{de-as}	คือ ประสิทธิภาพในการลดปริมาณเถ้า (ร้อยละ)
	Y_{solid}	คือ ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)
	Ash_{solid}	คือ ปริมาณเถ้าในผลได้ผลิตภัณฑ์แข็ง (ร้อยละ)
	Ash_{raw}	คือ ปริมาณเถ้าในชีวมวลดิบ (ร้อยละ)

4) คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon: FC) เป็นส่วนที่เผาไหม้ได้ที่เป็นสารอินทรีย์หรือสารไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ถือเป็นส่วนที่ให้พลังงานหลักของเชื้อเพลิง ดังนั้นเชื้อเพลิงมีสัดส่วนของคาร์บอนคงตัวมากจะทำให้ลุกติดไฟได้ยาก แต่ถ้าลุกติดไฟแล้วจะเผาไหม้ได้นานและมีค่าความร้อนสูง

2.7.2 การวิเคราะห์แบบละเอียด

การวิเคราะห์แบบละเอียด (Ultimate หรือ Elemental analysis) เป็นการวิเคราะห์ที่ทำให้ทราบร้อยละโดยมวลของธาตุที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงแข็ง ซึ่งประกอบด้วย

1) คาร์บอน (Carbon: C) ปริมาณคาร์บอนจะประกอบด้วยคาร์บอนที่อยู่ในคาร์บอนคงตัวและในรูปของสารระเหยได้เป็นหลัก โดยคาร์บอนจะมีสัดส่วนอยู่ในส่วนของคาร์บอนคงตัวมากกว่าในส่วนของสารระเหยได้ ทั้งนี้ คาร์บอนจะปรากฏในเชื้อเพลิง 2 รูปแบบ คือ ในรูปสารอินทรีย์ ซึ่งได้แก่ สารพวงอะโรมาติก (Aromatic) และอะลิฟาติก (Aliphatic) และสารประกอบคาร์บอนเนตของธาตุต่าง ๆ เช่น แคลไซต์ (Calcite) และซิเดอไรต์ (Siderite) เป็นต้น ผลได้ของปริมาณธาตุคาร์บอนภายหลังการปรับสภาพคำนวณได้ดังสมการ (2.2)

$$\text{Carbon yield ; } Y_C (\%) = Y_{solid} (\%) \times \frac{C_{solid}}{C_{raw}} \quad (2.2)$$

เมื่อ Y_C คือ ผลได้ของปริมาณธาตุคาร์บอนภายหลังการปรับสภาพ (ร้อยละ)
 Y_{solid} คือ ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง (ร้อยละ)
 C_{solid} คือ ปริมาณธาตุคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของแข็ง (ร้อยละ)
 C_{raw} คือ ปริมาณธาตุคาร์บอนในชีวมวลดิบ (ร้อยละ)

2) ไฮโดรเจน (Hydrogen: H) ส่วนใหญ่อยู่ในส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ แต่อาจมีบางส่วนอยู่ในรูปของความชื้นหรือน้ำในเชื้อเพลิง ปริมาณไฮโดรเจนจะขึ้นกับปริมาณสารระเหยได้เป็นหลัก ผลได้ของปริมาณธาตุไฮโดรเจนภายหลังการปรับสภาพคำนวณได้ดังสมการ (2.3)

$$\text{Hydrogen yield ; } Y_H (\%) = Y_{solid} (\%) \times \frac{H_{solid}}{H_{raw}} \quad (2.3)$$

เมื่อ Y_H คือ ผลได้ของปริมาณธาตุไฮโดรเจนภายหลังการปรับสภาพ (ร้อยละ)

Y_{solid} คือ ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)

H_{solid} คือ ปริมาณธาตุไฮโดรเจนในผลได้ผลิตภัณฑ์แข็ง (ร้อยละ)

H_{raw} คือ ปริมาณธาตุไฮโดรเจนในชีวมวลดิบ (ร้อยละ)

3) ออกซิเจน (Oxygen: O) ซึ่งเป็นองค์ประกอบในส่วนของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ในส่วนที่เป็นความชื้น และแร่ธาตุต่าง ๆ เช่น ดินเหนียว สารประกอบคาร์บอนเนต และสารประกอบซัลเฟต เป็นต้น ปริมาณออกซิเจนจะขึ้นกับปริมาณสารระเหยได้เป็นหลัก เช่นเดียวกับไฮโดรเจน ประสิทธิภาพในการลดปริมาณออกซิเจนภายหลังผ่านการปรับสภาพทางความร้อน คำนวณได้ดังสมการ (2.4)

$$\text{Oxygen removal efficiency} ; \eta_{de-oxygen} (\%) = 100 - Y_{solid} (\%) \times \frac{O_{solid}}{O_{raw}} \quad (2.4)$$

เมื่อ $\eta_{de-oxygen}$ คือ ประสิทธิภาพในการกำจัดธาตุออกซิเจน (ร้อยละ)

Y_{solid} คือ ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)

O_{solid} คือ ปริมาณธาตุออกซิเจนในผลได้ผลิตภัณฑ์แข็ง (ร้อยละ)

O_{raw} คือ ปริมาณธาตุออกซิเจนในชีวมวลดิบ (ร้อยละ)

4) ไนโตรเจน (Nitrogen: N) ส่วนใหญ่อยู่ในส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ ไนโตรเจนส่วนมากเกิดจากซากพืช ซากสัตว์ และโปรตีนของสัตว์ ที่กลายสภาพเป็นเชื้อเพลิง

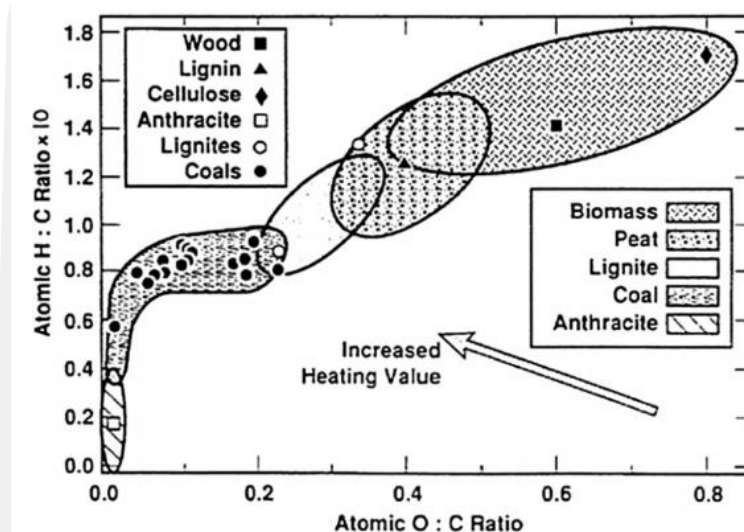
5) กำมะถัน (Sulphur: S) มีทั้งองค์ประกอบในส่วนของสารอินทรีย์และในส่วนของสารอนินทรีย์ (ซึ่งอยู่ในรูป Pyrite, Marcasite, และ Sulphate เป็นต้น)

โดยปกติแล้ว การวิเคราะห์แบบละเอียดของเชื้อเพลิง สามารถวิเคราะห์ได้โดยตรงจากการทดลอง โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุ (Element analyzer) หรือสามารถคำนวณได้จากสมการความสัมพันธ์ (Correlation) ระหว่างปริมาณของธาตุต่าง ๆ กับผลการวิเคราะห์แบบประมาณ

2.7.3 แผนภาพแวนคลีฟเลน

เป็นแผนภาพที่ใช้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน ดังภาพประกอบที่ 2.13 เพื่อใช้ในการศึกษาระดับภาวะสมบูรณ์ของ

เคอร์เจนชนิดต่างๆ สำหรับแผนภาพนี้ นอกจากจะแสดงการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนอะตอมคาร์บอนแล้ว ยังแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความรุนแรงของการปรับปรุงคุณภาพจะทำให้อัตราส่วนอะตอม H/C และ O/C ของผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้มีความใกล้เคียงกับถ่านหินลิกไนต์มากขึ้น เชื้อเพลิงที่ดีต้องมีอัตราส่วน O/C และอัตราส่วน H/C ที่ต่ำ หรือเข้าใกล้จุด (0,0) ของกราฟ โดยถ่านหินที่มีศักดิ์ (Rank) สูง จะมีอัตราส่วนของ O/C และ H/C ที่ต่ำ



ภาพประกอบที่ 2.13 แผนภาพแวนคลีฟเลนของเชื้อเพลิงแข็งประเภทต่างๆ [101]

2.7.3.1 อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) หากมีค่าสูงจะทำให้ค่าความร้อนต่ำ เนื่องจากต้องใช้พลังงานส่วนหนึ่งในการสลายพันธะของออกซิเจน นอกจากนี้การมีออกซิเจนมากเกินไปจะทำให้เชื้อเพลิงเกิดการออกซิไดซ์ตัวเอง (Self-oxidation) ส่งผลให้เชื้อเพลิงเกิดการเสื่อมสภาพในระหว่างที่เก็บไว้ก่อนการใช้งาน

2.7.3.2 อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) หากมีค่าสูงจะมีโอกาสเกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์และมีเขม่ามาก แต่หากมีค่าต่ำจะเกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์และไม่มีเขม่า

2.7.4 ค่าความร้อน

ค่าความร้อน หมายถึง ปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นเมื่อเชื้อเพลิงถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ หรือเรียกว่าความร้อนของการเผาไหม้ ค่าความร้อนเป็นสมบัติที่สำคัญมากเมื่อนำชีวมวลไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้โดยตรงและการเผาไหม้ร่วม ซึ่งค่าความร้อนจะแบ่งการรายงานออกเป็นสองแบบ คือ ค่าความร้อนสูง (Higher heating value, HHV) และค่าความร้อนต่ำ (Lower heating value,

LHV) วิธีการหาค่าความร้อนด้วยการเผาไหม้โดยตรงสามารถทำได้ด้วยการใช้ อะเดียแบติกบอมบ์ คาลอริมิเตอร์ (Adiabatic bomb calorimeter) ซึ่งเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีระหว่างสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ด้วยมาตรฐาน ASTM –E 711, NBR 8633/84 standard โดยค่าความร้อนอาจรายงานในหน่วยต่าง ๆ กัน เช่น MJ/kg, BTU/lb, Cal/g, หรือ kCal/kg เป็นต้น

2.7.4.1 ค่าความร้อนสูง หมายถึง ค่าความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงทั้งหมด ซึ่งรวมถึงค่าความร้อนแฝงที่ได้จากการกลั่นตัวเป็นไอ (ความร้อนแฝงในที่นี้คือ ค่าความร้อนเมื่อไอน้ำกลั่นตัวเป็นของเหลว) โดยค่าความร้อนในกรณีนี้ พิจารณาน้ำซึ่งเป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้อยู่ในสภาพของเหลว

2.7.4.2 ค่าความร้อนต่ำ หมายถึง ค่าความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้ ที่ไม่รวมค่าความร้อนแฝงที่ได้จากการกลั่นตัวเป็นของเหลว โดยค่าความร้อนในกรณีนี้พิจารณาว่าน้ำอยู่ในสถานะไอ

โดยปกติแล้วค่าความร้อนของเชื้อเพลิงสามารถวิเคราะห์ได้โดยตรงจากการทดลอง โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า บอมบ์คาลอริมิเตอร์ (Bomb calorimeter) อนึ่ง นอกจากการวิเคราะห์ค่าความร้อนโดยตรงจากการทดลองแล้ว ยังสามารถคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนกับผลการวิเคราะห์แบบประมาณหรือผลการวิเคราะห์แบบละเอียด ที่ผ่านมามีงานวิจัยที่ทำการศึกษาค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนสูงกับผลการวิเคราะห์แบบประมาณหรือผลการวิเคราะห์แบบละเอียด เช่นจากผลการศึกษาของ A. Friedl และคณะ [102] ดังสมการ (2.5) และคำนวณค่าความร้อนต่ำได้จากสมการความสัมพันธ์ของค่าความร้อนสูงและผลวิเคราะห์แบบละเอียด ดังสมการ (2.6)

$$HHV = 3.55C^2 - 232C - 2230H + 51.2C \times H + 131N + 20,600 \quad (2.5)$$

$$LHV = HHV - \left[2.442 \times 8.936 \left(\frac{H}{100} \right) \right] \quad (2.6)$$

เมื่อ HHV คือ ค่าความร้อนสูง (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)

LHV คือ ค่าความร้อนต่ำ (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)

C คือ ปริมาณธาตุคาร์บอน (ร้อยละ)

H คือ ปริมาณธาตุไฮโดรเจน (ร้อยละ)

N คือ ปริมาณธาตุไนโตรเจน (ร้อยละ)

2.7.5 ผลได้เชิงมวล

ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังกระบวนการปรับปรุงคุณภาพชีวมวลด้วยความร้อนที่ระดับความร้อนต่างๆ และเวลาในการให้ความร้อนที่ยาวนานแตกต่างกัน ล้วนส่งผลต่อปริมาณของแข็งที่ได้หลังเสร็จสิ้นกระบวนการ ซึ่งถือว่ามีสำคัญโดยใช้เป็นข้อพิจารณาถึงความคุ้มค่าต่อระดับการให้ความร้อนเมื่อเทียบสัดส่วนของชีวมวลตั้งต้น ซึ่งคำนวณได้จากสมการ (2.7) [12]

$$MY_{solid} (\%) = \frac{m_{solid}}{m_{raw}} \times 100\% \quad (2.7)$$

เมื่อ MY_{solid} คือ ผลได้เชิงมวล (ร้อยละ)
 m_{solid} คือ มวลของชีวมวลตัวอย่างที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ (กรัม)
 m_{raw} คือ มวลของชีวมวลตั้งต้น (กรัม)

2.7.6 ผลได้พลังงาน

ผลได้ของพลังงานเป็นค่าที่บ่งบอกถึงพลังงานที่ได้เมื่อทำการปรับปรุงคุณภาพชีวมวลซึ่งจะสัมพันธ์กับปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์และค่าความร้อน ซึ่งคำนวณได้จากสมการ (2.8) [12]

$$EY (\%) = MY_{solid} (\%) \times \frac{HHV_{solid}}{HHV_{raw}} \quad (2.8)$$

เมื่อ EY คือ ผลได้ของพลังงานที่ได้ (ร้อยละ)
 HHV_{solid} คือ ค่าความร้อนสูงของชีวมวลตัวอย่างที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)
 HHV_{raw} คือ ค่าความร้อนสูงของชีวมวลตั้งต้น (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)

2.7.7 ความหนาแน่นพลังงาน

ความหนาแน่นพลังงานส่งผลโดยตรงต่อความคุ้มค่าในการขนส่ง ซึ่งหากความหนาแน่นมีค่าสูงนั้นหมายถึง สามารถขนถ่ายพลังงานไปได้ในปริมาณมาก คำนวณได้จากสมการ (2.9) [12]

$$ED = \frac{EY(\%)}{MY_{solid}(\%)} \quad (2.9)$$

เมื่อ ED คือ ความหนาแน่นพลังงาน
 EY คือ ผลได้ของพลังงานที่ผลิตได้ (ร้อยละ)
 MY_{solid} คือ มวลของผลได้ที่ของผลิตภัณฑ์แข็ง (ร้อยละ)

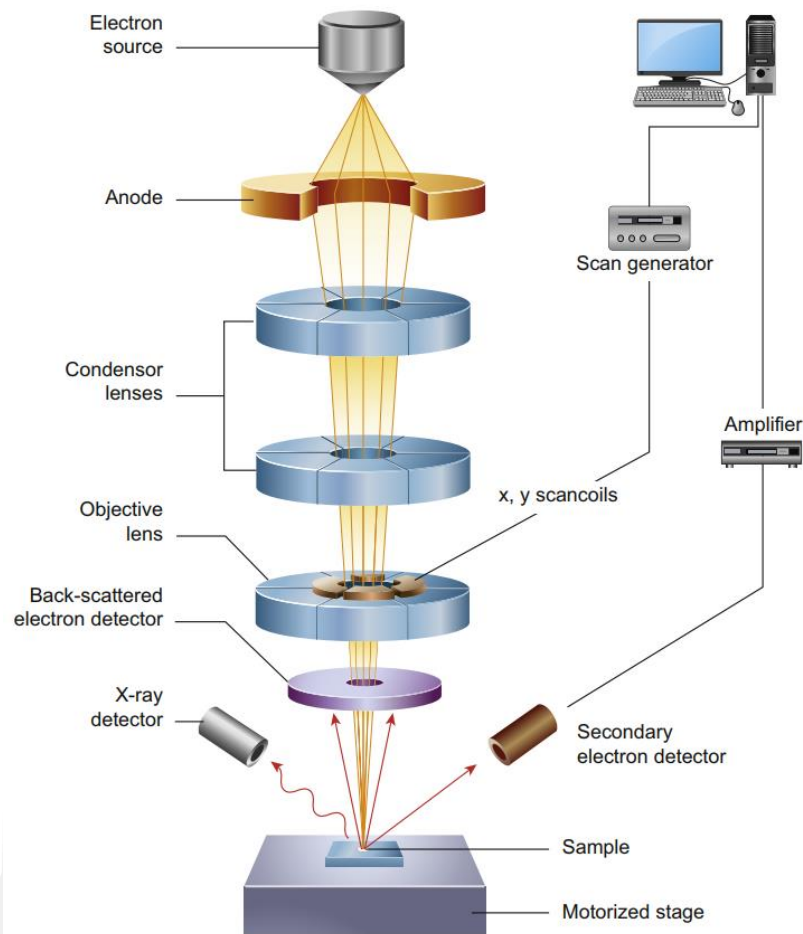
2.8 เทคนิคการวิเคราะห์

2.8.1 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาที่ผิวหรือบริเวณส่วนลึกใกล้ผิว เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนพลังงานสูงในการตรวจสอบวัตถุแทนแสงธรรมดา เนื่องจากความยาวคลื่นของลำอนุภาคอิเล็กตรอนนั้นสั้นกว่าความยาวคลื่นแสงถึง 100,000 เท่า ทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนสามารถให้ประสิทธิภาพของกำลังขยายและการแจกแจงรายละเอียดได้เหนือกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง โดยสามารถแยกรายละเอียดของวัตถุที่เล็กขนาด 10 อังสตรอม หรือ 0.1 นาโนเมตร (กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงจะแจกแจงรายละเอียดได้ประมาณ 0.2 μm) จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายสูงมากถึง 500,000 เท่า และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมี 2 ชนิด ได้แก่ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (Transmission electron microscope, TEM) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

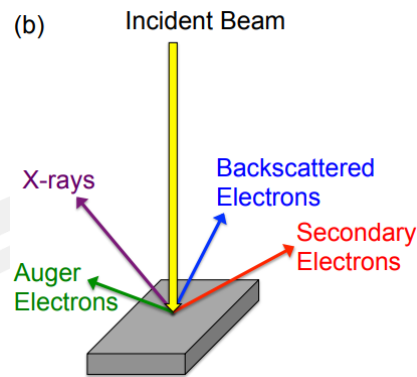
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพประกอบที่ 2.14 ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron source) ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อส่งไปให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าให้มีพลังงานประมาณ 20-40 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ จากนั้นอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงาน อิเล็กตรอนจะเข้าไปชนกับอิเล็กตรอนวงนอกภายในชิ้นงานทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) อิเล็กตรอนสะท้อนกลับ (Back-

scattered electron) หรือรังสีเอ็กซ์ (X-ray) ที่ปลดปล่อยออกมาจากผิวภายหลังเกิดอันตรกิริยาของลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิต่อชิ้นงานดังปรากฏภาพประกอบที่ 2.15 ซึ่งจะถูกตรวจจับด้วยหัววัด (Detector) แปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอภาพและสามารถบันทึกเป็นไฟล์ภาพ ดังเช่นภาพประกอบที่ 2.16

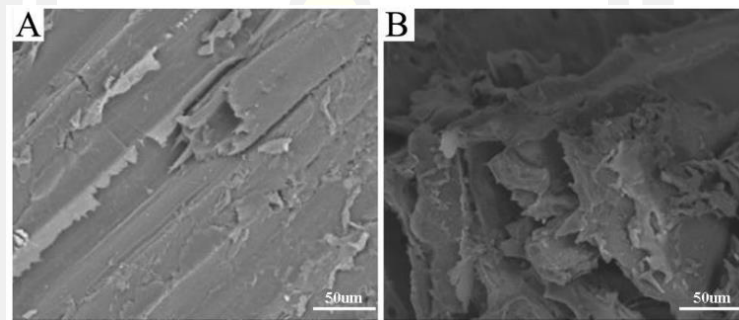


ภาพประกอบที่ 2.14 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราด [103]

พหุ มปัญญา เทคโนโลยี



ภาพประกอบที่ 2.15 อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อลำอิเล็กตรอนกระทบผิวชิ้นงาน



ภาพประกอบที่ 2.16 ภาพไม้นสนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 500 เท่า [104]

2.8.2 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) เป็นพลังงานที่ส่งผ่านในรูปของคลื่น เช่น คลื่นวิทยุ แสงอัลตราไวโอเล็ต แสงอินฟราเรด และแสงสว่าง (Visible light) เป็นต้น ดังตารางที่ 2.7 คลื่นเหล่านี้มีสมบัติที่อธิบายได้ด้วยความถี่ (Frequency) และความยาวคลื่น (Wave length) ซึ่งนิยามของความถี่คือ จำนวนคลื่นในหนึ่งวินาที มีหน่วยเป็น รอบต่อวินาที หรือ เฮิรซ์ (Hertz, Hz) เนื่องจากความถี่แปรผกผันกับความยาวคลื่นนั่นคือ รังสีที่มีความถี่มากขึ้นจะมีจำนวนคลื่นมากขึ้นในหนึ่งวินาที ความยาวคลื่นจะมีค่าสั้นลง โดยหลักการของอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ไม่นิยมพิจารณาความถี่ในหน่วยเฮิรซ์ แต่วัดเป็น เลขคลื่น (Wave number) ซึ่งนิยามของเลขคลื่นคือ จำนวนคลื่นในระยะหนึ่งเซนติเมตร มีหน่วยเป็น cm^{-1} รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าจะแผ่กระจายออกไปในลักษณะของหมู่คลื่น เรียกว่า โฟตอน (Photon) พลังงานของแต่ละโฟตอนเป็นสัดส่วนผกผันกับความยาวคลื่นนั่นคือ รังสีที่มีความยาวคลื่นสั้นลงจะมีพลังงานมากขึ้น

อินฟราเรดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่สามารถแบ่งตามความยาวคลื่นได้ 3 ช่วงคือ ย่านอินฟราเรดใกล้ ($4,000-12,800 \text{ ซม}^{-1}$) ย่านอินฟราเรดกลาง ($200-4,000 \text{ ซม}^{-1}$) และย่านอินฟราเรดไกล ($10-200 \text{ ซม}^{-1}$) เมื่อสารอินทรีย์ดูดกลืนรังสีอินฟราเรดกลางโดยเฉพาะช่วงความยาวคลื่น $2,500-15,000$ นาโนเมตร หรือเลขคลื่น (k) $667-4,000 \text{ ซม}^{-1}$ จะทำให้เกิดทรานซิชันการสั่นพร้อมกับทรานซิชันการหมุน เรียกเทคนิคนี้ว่า อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ซึ่งทรานซิชันการสั่นนี้จะทราบชนิดหมู่ฟังก์ชัน เช่น พันธะคู่ พันธะสาม หมู่คาร์บอนิล หมู่ไฮดรอกซิล และหมู่อะมิโน เป็นต้น ภายในโครงสร้างของสารอินทรีย์

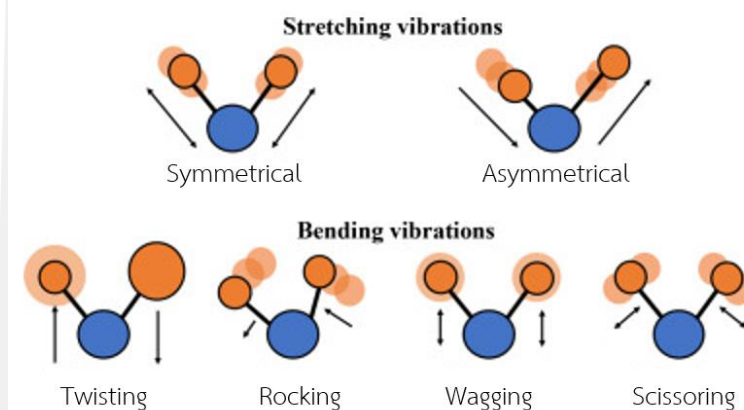
ตารางที่ 2.7 ความยาวคลื่น ความถี่ และพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

Region	Sub-region	Frequency (Hz)	Wavelength	Energy (eV)
Radio wave	-	$< 10^9$	$> 0.3\text{m}$	$< 7 \times 10^{-7}$
Microwave	-	$10^9 - 0.003 \times 10^{14}$	$0.3\text{m} - 1\text{mm}$	$7 \times 10^{-7} - 0.0012$
Infrared	Far infrared	$0.003 \times 10^{14} - 0.2 \times 10^{14}$	$1\text{mm} - 20\mu\text{m}$	$0.0012 - 0.08$
	Long-wave infrared	$0.20 \times 10^{14} - 0.37 \times 10^{14}$	$20 - 5\mu\text{m}$	$0.08 - 0.15$
	Mid-wave infrared	$0.37 \times 10^{14} - 10^{14}$	$5 - 3\mu\text{m}$	$0.15 - 0.41$
	Shortwave infrared	$10^{14} - 2.14 \times 10^{14}$	$3 - 1.1\mu\text{m}$	$0.41 - 0.88$
	Near infrared	$2.14 \times 10^{14} - 4 \times 10^{14}$	$1.1 - 0.78\mu\text{m}$	$0.88 - 1.6$
Visible	Red	$3.8 \times 10^{14} - 4.8 \times 10^{14}$	$789 - 625\text{nm}$	$1.6 - 1.9$
	Orange	$4.8 \times 10^{14} - 5 \times 10^{14}$	$625 - 600\text{nm}$	$1.9 - 2.1$
	Yellow	$5 \times 10^{14} - 5.2 \times 10^{14}$	$600 - 577\text{nm}$	$2.1 - 2.2$
	Green	$5.2 \times 10^{14} - 6.1 \times 10^{14}$	$577 - 491\text{nm}$	$2.2 - 2.4$
	Blue	$6.1 \times 10^{14} - 6.59 \times 10^{14}$	$491 - 455\text{nm}$	$2.4 - 2.8$
	Violet	$6.59 \times 10^{14} - 8 \times 10^{14}$	$455 - 390\text{nm}$	$2.8 - 3.1$
Ultraviolet	-	$8 \times 10^{14} - 2.4 \times 10^{16}$	$390 - 8.82\text{nm}$	$3.1 - 20$
X ray	-	$2.4 \times 10^{16} - 5 \times 10^{19}$	$8.82\text{nm} - 6\text{pm}$	$20 - 3 \times 10^4$
Gamma ray	-	$> 5 \times 10^{19}$	$< 6\text{pm}$	$> 3 \times 10^4$

2.8.2.1 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

โมเลกุลในสารจะไม่มีหยุดนิ่งโดยจะเคลื่อนไหวแบบสั่นอยู่ตลอดเวลา การสั่นของพันธะภายในโมเลกุลเกิดจากพันธะภายในโมเลกุลของสารอินทรีย์เป็นพันธะโคเวเลนต์ที่แต่ละอะตอมใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน โดยปกติพันธะจะเกิดการสั่นอยู่ตลอดเวลา เรียกว่า การสั่นหลักมูล (Fundamental vibration) โดยแบ่งออกเป็นการสั่นแบบยืด (Stretching) คือ พันธะระหว่างอะตอมยืดออกหรือหดตามแกน เกิดได้ทั้งแบบยืดสมมาตร (Symmetrical stretching) และแบบยืดไม่

สมมาตร (Asymmetrical stretching) และการสั่นแบบงอ (Bending) คือ พันธะระหว่างอะตอมเปลี่ยนตำแหน่งไปจากแกนพันธะเดิม ส่งผลให้มุมพันธะเปลี่ยนแปลง ลักษณะการสั่นแบบงอจำแนกออกเป็น 4 แบบ ได้แก่ การโยก (Rocking) กรรไกร (Scissoring) การบิด (Twisting) และการกระดิก (Wagging) ดังภาพประกอบที่ 2.17 การสั่นแบบการโยกและการบิดเป็นแบบสมมาตร ส่วนแบบกรรไกรและการกระดิกเป็นแบบไม่สมมาตร ทั้งการสั่นแบบยืดและแบบงอที่สามารถดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้ เรียกว่า ว่องไวต่อรังสีอินฟราเรด (IR active) จะเกิดเฉพาะพันธะหรือโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) หรือมีสภาพขั้วไฟฟ้าลบเท่านั้น



ภาพประกอบที่ 2.17 การสั่นของพันธะเคมีในโมเลกุลแบบต่างๆ [105]

การสั่นของพันธะภายในโมเลกุลสอดคล้องกับระดับพลังงานของโมเลกุล โมเลกุลสามารถเปลี่ยนจากระดับพลังงานหนึ่งไปยังอีกระดับพลังงานหนึ่งที่สูงกว่าได้โดยการดูดกลืนพลังงานจำนวนหนึ่ง โมเลกุลต่างๆ จะดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นค่าใดค่าหนึ่งตามที่ต้องการเท่านั้น ภายหลังจากดูดกลืนพลังงาน โมเลกุลอาจจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลอื่นต่อไปหรืออาจจะกลับสู่สถานะพื้น (Ground state) และจะคายพลังงานออกมาเท่ากับที่ดูดกลืนไปในรูปของความร้อนและแสง ในกรณีของเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี โมเลกุลจะกลับสู่สถานะพื้นโดยไม่เกิดปฏิกิริยาใดๆ เมื่ออิเล็กตรอนในพันธะที่ว่องไวต่อรังสีอินฟราเรดดูดกลืนพลังงานที่ความยาวคลื่นตรงกับความถี่ของการสั่นหลักมูล พลังงานของรังสีที่ถูกดูดกลืนจะทำให้อิเล็กตรอนไปอยู่ในสถานะถูกกระตุ้นส่งผลให้พันธะเกิดการสั่นมากขึ้น พันธะระหว่างอะตอมเกิดการยืดออก (Stretch) หรือ งอ (Bend) มากขึ้น ซึ่งโมเลกุล ณ สถานะนี้เรียกว่า สถานะการสั่นที่ถูกกระตุ้น (Excited vibrational state) จากนั้นอิเล็กตรอนจะกลับสู่สถานะพื้นพร้อมกับคายพลังงานออกมาเท่ากับพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไป รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ผ่านตัวกลางมีจำนวนโฟตอนลดลงหรือความเข้ม (Intensity) ลดลง ซึ่งความถี่ที่ดูดกลืนนั้นเป็นค่าเฉพาะของแต่ละพันธะในสารอินทรีย์ หมู่ฟังก์ชันที่สัมพันธ์กับสเปกตรัมการสั่นของ

โมเลกุลหลักของชีวมวลที่ถูกกระตุ้นด้วยรังสีอินฟราเรดแสดงในตารางที่ 2.8 สามารถใช้วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างได้โดยวัดความเข้มจึงเป็นหลักการของเทคนิคสเปกโตรสโกปี การสั่นของโมเลกุลขึ้นอยู่กับมวลของอะตอมที่สร้างพันธะต่อกัน และความแข็งแรงของพันธะ

ความถี่ของรังสีดูดกลืนสัมพันธ์กับมวลอะตอมและความแข็งแรงของพันธะ ดังสมการ (2.10)

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (2.10)$$

- เมื่อ ν คือ ความถี่ของรังสีดูดกลืน (cm^{-1})
 c คือ ความเร็วแสง มีค่าเท่ากับ 3×10^{10} เซนติเมตรต่อวินาที
 k คือ ค่าคงที่ของพันธะ
 m^* คือ มวลลดทอน (Reduced mass) ของอะตอมที่ร่วมพันธะ

จากสมการ (2.10) พบว่า พันธะที่แข็งแรงจะต้องการพลังงานสูงเพื่อใช้ในการยืดพันธะ และเนื่องจากเลขคลื่นสอดคล้องกับระดับพลังงาน ดังนั้นพันธะที่แข็งแรงจึงต้องการรังสีที่มีเลขคลื่นมากกว่า เช่น พันธะ $C \equiv C$, $C = C$, $C - C$ ต้องการรังสีอินฟราเรดที่เลขคลื่นประมาณ 2200 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} และ 1200 cm^{-1} ตามลำดับ โมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมตั้งแต่สามอะตอมขึ้นไปมีการสั่นได้หลายแบบ ดังนั้น แต่ละพันธะอาจดูดกลืนพลังงานจากรังสีอินฟราเรดที่เลขคลื่นหลายค่า เช่น พันธะ $O - H$ ดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่น 3300 cm^{-1} พลังงานที่เลขคลื่นนี้ทำให้พันธะ $O - H$ เกิดการยืดมากขึ้น นอกจากนี้พันธะ $O - H$ ยังดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่เลขคลื่น 1250 cm^{-1} พลังงานที่เลขคลื่นนี้ทำให้พันธะ $O - H$ เกิดการงอ ซึ่งพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปจะมีปริมาณมากหรือน้อยขึ้นกับชนิดของพันธะ สอดคล้องกับโมเมนต์ของพันธะขณะที่ดูดกลืนพลังงาน พันธะที่ไม่มีขั้ว เช่น $C - H$ หรือ $C - C$ จะให้แถบการดูดกลืนรังสีที่มีความเข้มน้อย ส่วนพันธะที่มีขั้ว (Polar bond) เช่น $C = O$ จะให้แถบการดูดกลืนรังสีที่มีความเข้มมาก การตีความหมายอินฟราเรดสเปกตรัมอาจคลาดเคลื่อนได้จากแถบการดูดกลืนรังสีของหมู่ฟังก์ชันสองหมู่เกิดการซ้อนกัน หรือแถบการดูดกลืนรังสีอาจจะปรากฏห่างออกไปจากตำแหน่งที่ควรจะเป็น ปัญหาเหล่านี้มีสาเหตุมาจาก คอนจูเกชัน (Conjugation) การดึงคู่อิเล็กตรอนของหมู่อะตอมที่เกาะกับหมู่ฟังก์ชัน ความเครียดเชิงมุม (Angle strain) ความเครียดวานเดอวาลส์ (Van der Waals strains) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) หรือเกิดจากความเข้าใจผิดอันเนื่องมาจากการปรากฏของแถบการดูดกลืนรังสีของหมู่ฟังก์ชันอื่น

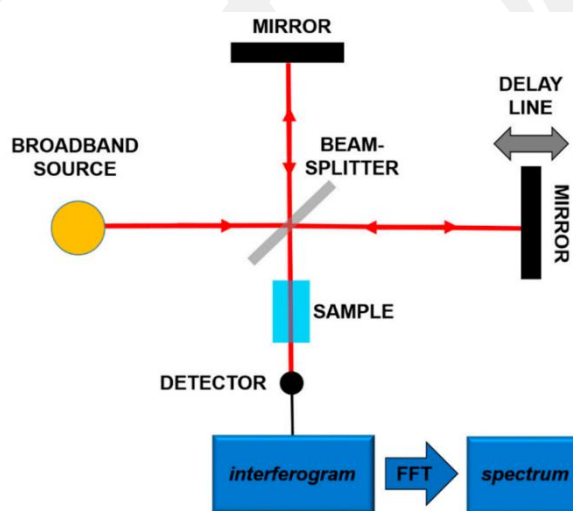
ตารางที่ 2.8 FTIR สเปกตรัมของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน [106]

Wave number range (cm ⁻¹)	Assignment
1630	aromatic skeletal vibration in lignin, C=O stretch
1586, 1590	aromatic skeletal vibration in lignin, C=O stretch
1506	aromatic skeletal vibration in lignin
1450, 1460	C-H deformation, asymmetry in -CH ₃ and -CH ₂ - and the methoxy group (O-CH ₃) of the lignin structure
1376	C-H deformation in cellulose and hemicellulose
1320, 1326	C-H vibration in carbohydrate, condensed syringyl ring plus guaiacyl ring
1254, 1260	syringyl ring and C-O stretch in lignin and xylan
1210, 1214	C-C, C-O, and C=O stretch
1159	C-O-C vibration in cellulose and hemicellulose
1112	aromatic skeletal and C-O stretch
1023	aromatic C-H in-plane deformation, C-O deformation in primary alcohols, and C=O stretch (unconjugated)
880	C-H deformation in cellulose and hemicellulose

2.8.2.2 หลักการทำงานของเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

ปัจจุบันเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์จะเป็นแบบฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มหรือเครื่อง FTIR ซึ่งมีส่วนประกอบหลักดังภาพประกอบที่ 2.18 โดยหลักการทำงานของเครื่องเริ่มต้นจากให้ความร้อนกับแหล่งกำเนิดแสงอินฟราเรด (Source) จนกระทั่งปล่อยรังสีอินฟราเรดและส่งไปที่แผ่นกระจกแยกลำแสง (Beam splitter plate) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้แบ่งลำแสงที่มาจากต้นกำเนิดแสงออกเป็น 2 ส่วนเท่าๆ กัน ส่วนหนึ่งส่งไปยังกระจกเงาที่ไม่เคลื่อนที่ (Fixed mirror) และอีกส่วนหนึ่งส่งไปยังกระจกเงาเลื่อนตำแหน่ง (Moving mirror) ลำแสงส่วนที่แบ่งไปยังกระจกเงาที่ไม่เคลื่อนที่จะเกิดการสะท้อนแล้วกลับไปยังแผ่นกระจกแยกลำแสงอีกครั้งเพื่อรวมกับลำแสงที่เกิดการสะท้อนที่กระจกเงาเลื่อนตำแหน่งแล้วกลับมายังแผ่นกระจกแยกลำแสงก่อนที่คลื่นแสงอินฟราเรดจากกระจกทั้งสองจะ

เกิดการแทรกสอดก่อนเข้าสู่เซลล์ตัวอย่างและถูกตรวจจับสัญญาณด้วยหัววัด (Detector) โดยคลื่นแสงที่ถูกทำให้แทรกสอดจะกลายเป็นคลื่นเดี่ยวที่มีหลายความยาวคลื่น เรียกว่า อินเตอร์เฟอโรแกรม (Interferogram) ซึ่งสามารถแปลงสัญญาณที่เป็นฟังก์ชันของเวลาให้อยู่ในรูปของสัญญาณในโดเมนความถี่หรือสัญญาณที่เป็นฟังก์ชันของความถี่ ซึ่งจะเรียกกันทั่วไปว่า “สเปกตรัม (Spectrum)” ได้ โดยสมการการแปลงฟูเรียร์แบบเร็ว (Fast Fourier Transform, FFT)



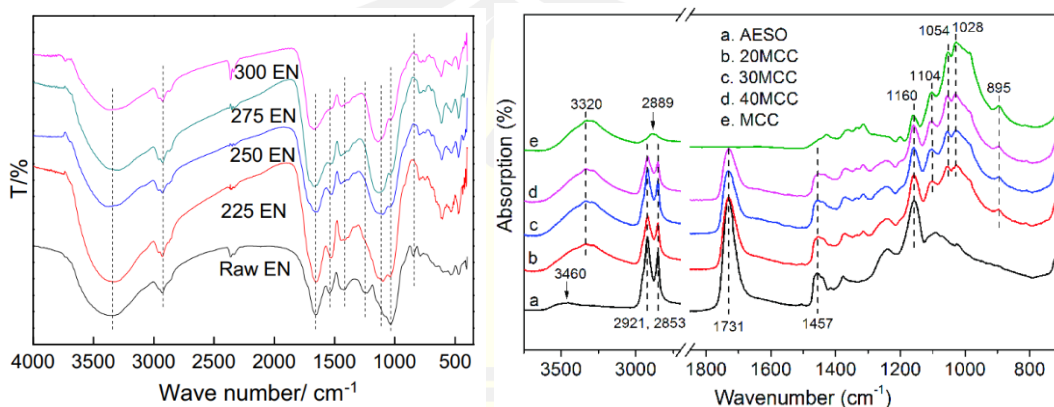
ภาพประกอบที่ 2.18 หลักการทำงานของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ [107]

2.8.2.3 ลักษณะของสเปกตรัม

ลักษณะของสเปกตรัมเป็นกราฟซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นหรือความถี่ของรังสีก่อนผ่านตัวกลางกับร้อยละการส่งผ่าน (Transmittance, %T) หรือ ร้อยละการดูดกลืน (Absorbance, %A) ซึ่งร้อยละการส่งผ่านคือ ร้อยละของความเข้มของรังสีจากต้นกำเนิดแสงที่สามารถผ่านสารตัวอย่าง ดังสมการ (2.11) ถ้าสารตัวอย่างไม่ดูดกลืนรังสี รังสีที่ผ่านออกมาจะมีความเข้มเท่าเดิม ร้อยละการส่งผ่านจะมีค่าร้อยละ 100 และมีความยาวเท่าเดิม การดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นใดๆ จะทำให้รังสีที่ผ่านออกมามีปริมาณลดลง ทำให้ลักษณะสเปกตรัมปรากฏเป็นร่องลึก เรียกว่า ยอด หรือ พีก (Peak) หรือแถบการดูดกลืน (Absorption band) ส่วนร้อยละการดูดกลืนคือ การวัดปริมาณการดูดกลืนรังสีของสารตัวอย่าง คำนวณได้จากสมการ (2.12) ในกรณีการวัดเป็นการดูดกลืน ถ้าการดูดกลืนรังสีมากขึ้น ลักษณะสเปกตรัมจะสูงขึ้น ดังภาพประกอบที่ 2.19 (ข)

$$\%T = \frac{\text{Intensity of the light entering the sample}}{\text{Intensity of the light leaving the sample}} \times 100 \quad (2.11)$$

$$A = \log \left(\frac{\text{Intensity of the light leaving the sample}}{\text{Intensity of the light entering the sample}} \right) \quad (2.12)$$



ภาพประกอบที่ 2.19 สเปกตรัมของการส่งผ่านและดูดกลืนรังสีอินฟราเรด [108]

2.8.2.4 การเตรียมตัวอย่าง

ตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์อาจมีได้ทั้งแก๊สของเหลว และของแข็ง ตัวอย่างแต่ละชนิดมีวิธีการเตรียมตัวอย่างแตกต่างกัน ในงานวิจัยนี้ตัวอย่างเป็นผงชีวมวลซึ่งมีสถานะเป็นแข็ง จึงสามารถเตรียมตัวอย่างแบบแผ่นกลมบาง (Disc) โดยสารประกอบอัลคาไลเฮไลด์ที่นิยมใช้มากในห้องปฏิบัติการคือ โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) เนื่องจาก KBr ไม่กลืนดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ในย่าน $667-4000 \text{ cm}^{-1}$ จึงไม่แสดงแถบดูดกลืนในย่านนี้ ขั้นตอนการเตรียมทำได้โดยบดตัวอย่างชีวมวลผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ซึ่งเป็นของแข็งสีขาวที่ผ่านการอบเพื่อกำจัดความชื้น บดผสมให้เข้ากันในโถงที่มีพื้นผิวมัน จากนั้นใส่ของผสมในชุดเตรียมจานโพแทสเซียมโบรไมด์ โดยเกลี่ยของผสมให้สม่ำเสมอ แล้วนำไปวางบนแท่นเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) จะได้จานโพแทสเซียมโบรไมด์ มีลักษณะเป็นแผ่นวงกลมและโปร่งใสโดยเฉพาะบริเวณตรงกลางซึ่งรังสีอินฟราเรดจะส่องผ่าน การใช้เซลล์ตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นแผ่น ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมโบรไมด์ มีข้อควรระวังคือ ควรเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ (Desiccator) ที่มีซิลิกาเจลดูดความชื้น ต้องกำจัดน้ำในตัวอย่างออกให้หมดเนื่องจากเซลล์ตัวอย่างจะละลายได้ ข้อเสียของการเตรียมสารตัวอย่างในรูปแผ่นวงกลมบางคือ การเตรียมให้ได้แผ่นกลมบางที่โปร่งใสและมีความหนาเพียงพอและเหมาะสมที่จะให้สเปกตรัมที่ดีนั้นทำได้ยาก ต้องอาศัยความชำนาญ นอกจากแผ่นกลมบางยังแตกได้ง่ายและดูดความชื้นในบรรยากาศได้ดียังส่งผลทำให้มีแถบดูดกลืนของน้ำปรากฏให้เห็นในสเปกตรัมอีกด้วย การเลือกสารมาใช้เป็นเซลล์ตัวอย่าง สามารถพิจารณาได้จากตาราง

ที่ 2.9 ซึ่งโพแทสเซียมโบรไมด์ไม่ดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่นที่ต้องการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ในชีวมวล

ตารางที่ 2.9 สมบัติของผลึกที่ใช้เป็นเซลล์

ชนิดของผลึก	ช่วงรังสีอินฟราเรด ที่ไม่ถูกดูดกลืน	ลักษณะเฉพาะ
โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)	625-40,000	ละลายในน้ำเช็ดออกง่าย ดูดความชื้นและเปราะแตกง่าย
แซปไฟร์ (Sapphire)	1,780-20,000	
ผลึกเพชร (Diamond crystal)	200-1,800 และ 2,500-40,000	ราคาแพง มีความแข็งแรง การใช้งานไม่ต้องเตรียมเป็นแผ่น
แคลเซียมฟลูออไรด์ (CaF ₂)	1,110-70,000	ละลายในกรด ควรหลีกเลี่ยงเกลือแอมโมเนียม
ซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl)	400-25,000	มีความนิ่ม และไวต่อแสง
โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr)	400-40,000	ละลายในน้ำและเอทานอลเช็ดออกง่าย ดูดความชื้นและเปราะแตกง่าย

2.8.3 การวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก

การวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermo-Gravimetric Analysis, TGA) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิหรือเมื่อเวลาเปลี่ยนแปลงไป ด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิค TG/DTA เพื่อศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของสารประกอบอินทรีย์ในตัวอย่างชีวมวลและเพื่อประมาณอุณหภูมิที่เหมาะสมในการปรับสภาพทางความร้อนให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงในรูปของของแข็ง ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น

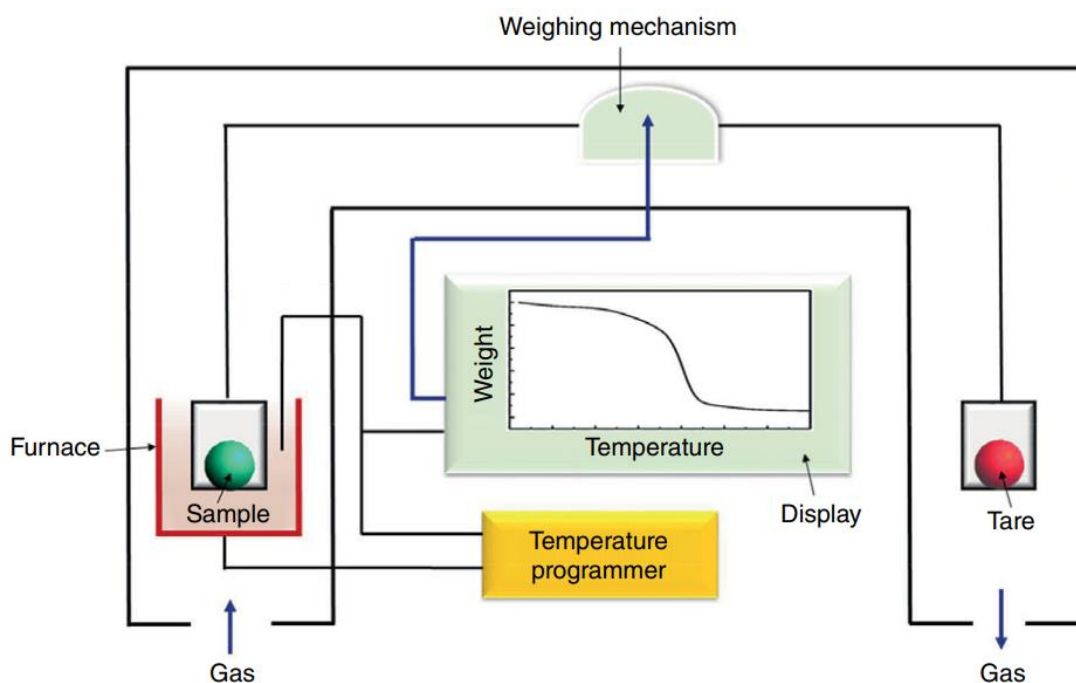
ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ แสดงดังภาพประกอบที่ 2.20

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยวิธีเทอร์โมกราวิเมตรีเรียกว่า เทอร์โมบาลานซ์ (Thermobalance) มีองค์ประกอบหลัก

1) ภาชนะสำหรับใส่สารตัวอย่าง (Crucible) มีรูปร่าง ขนาดต่าง ๆ กันและทำจากวัสดุหลายชนิด เช่น แพลทินัม อะลูมิเนียม คิวไรต์ หรืออะลูมินา (Ceramic) การเลือกใช้ภาชนะจะขึ้นอยู่กับลักษณะของการทดลองและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการทดลอง โดยวัสดุที่ใช้ทำภาชนะจะต้องไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับสารตัวอย่าง

2) เตาเผา (Furnace) และอุปกรณ์สำหรับควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Programmer) อุณหภูมิของเตาเผาจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 1500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน หรือการทำให้เย็นของเตาเผา สามารถปรับได้ตั้งแต่ 0–200 องศาเซลเซียสต่อนาที ฉนวนกันความร้อนและการทำให้ส่วนของเตาเย็นเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการถ่ายเทความร้อนไปสู่ตาชั่ง ปกติมักใช้ก๊าซออกซิเจน หรืออาร์กอนหมุนเวียน (Purge) ในเตาเผาเพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ของสารตัวอย่างในบางการทดลองอาจมีการเปลี่ยนแปลงของก๊าซในระหว่างการทดลอง เพื่อให้ได้ข้อมูลที่มากขึ้น การติดตามอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการทดลอง ทำได้โดยการติดตั้งเทอร์โมคัปเปิลใกล้ภาชนะบรรจุสารตัวอย่างเพื่อให้อุณหภูมิที่ถูกระบุกับค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิจริงของสารตัวอย่าง

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ TGA การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะต้องส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงมวลสารตัวอย่างจึงจะสามารถทดสอบด้วยวิธีนี้ได้ ดังนั้นการวิเคราะห์นี้จึงจำกัดเฉพาะกระบวนการเกิดการสลายตัวหรือปฏิกิริยาออกซิไดซ์ หรือกระบวนการทางกายภาพ เช่น การระเหยระเหิด หรือการปล่อยสาร (Desorption) ระเหย



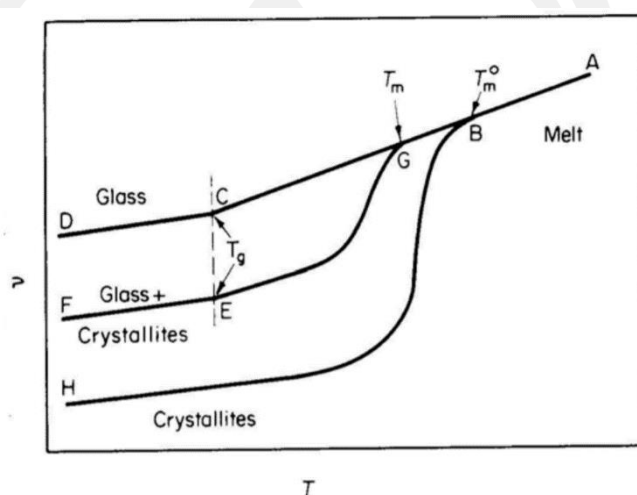
ภาพประกอบที่ 2.20 ไดอะแกรมการทำงานของเทอร์โมกราวิเมตริก [109]

2.8.4 เทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี

ลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulosic) เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีอยู่ในส่วนต่างๆ ของพืชตามธรรมชาติ พบในเส้นใยของพืช เช่น ชานอ้อย ฟางข้าว เปลือกข้าว เปลือกไม้ เมื่ออยู่ในสถานะของเหลวหรือสถานะคล้ายยาง (Liquid or rubbery state) ที่มีความนุ่ม (Soft) และยืดหยุ่น (Flexible) แล้วถูกทำให้เย็นลงผ่านอุณหภูมิหนึ่ง พอลิเมอร์จะมีลักษณะแข็งกระด้าง (Hard rigid solid) แต่เปราะ (Brittle) กระบวนการนี้มีแนวทางที่เกิดขึ้นได้ 2 แนวทาง ซึ่งแตกต่างกัน คือ การเปลี่ยนเป็นสภาพผลึก (Crystallization) และการเปลี่ยนไปสู่สภาพแก้ว สำหรับกระบวนการเปลี่ยนเป็นสภาพผลึกจะเกิดกับพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างของโมเลกุลซึ่งมีสายโซ่ที่อะตอมหรือหมู่ของอะตอมจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบสม่ำเสมอ (Regular structure) และอัตราการเย็นตัวของพอลิเมอร์จะต้องช้ามากพอที่จะทำให้เกิดการเป็นสภาพผลึกก่อนที่โมเลกุลของพอลิเมอร์จะเย็นตัวลงจนโมเลกุลไม่สามารถเคลื่อนที่ได้

การเปลี่ยนแปลงไปสู่สภาพแก้วจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิหนึ่งมีผลทำให้สมบัติของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลงอย่างมากที่เห็นได้ชัดคือ การเปลี่ยนแปลงไปสู่สภาพแก้วทำให้โมดูลัส (Modulus) เพิ่มขึ้นมาก พอลิเมอร์ที่ไม่สามารถเป็นสภาพผลึกได้เลยจะเรียกว่า พอลิเมอร์อะมอร์ฟัส (Amorphous polymers) ทั้งพอลิเมอร์อะมอร์ฟัสและพอลิเมอร์สภาพผลึกจะมีการตอบสนองต่อความร้อนที่แตกต่างกัน ดังแสดงให้เห็นได้จากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจำเพาะ (Specific volume)

ในภาพประกอบที่ 2.21 พอลิเมอร์ที่เป็นอะมอร์ฟัสอย่างสมบูรณ์เมื่อได้รับความร้อนจะเปลี่ยนแปลงปริมาณไปตามเส้น กราฟ A-D ในช่วง C-D พอลิเมอร์จะมีสภาพแข็งคล้ายแก้ว แต่ว่าเมื่อได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิหนึ่งซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิสภาพแก้ว พอลิเมอร์จะเริ่มอ่อนนุ่มคล้ายยาง จุดนี้เป็นจุดสำคัญเพราะเป็นจุดซึ่งการเปลี่ยนแปลงสมบัติเกิดขึ้นมาก เช่น พอลิเมอร์จะเปลี่ยนรูปร่างได้ง่ายขึ้น และสามารถดัดให้โค้งงอได้ [110]



ภาพประกอบที่ 2.21 การเปลี่ยนแปลงปริมาณจำเพาะของพอลิเมอร์ตามอุณหภูมิ

เมื่อวัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เช่น เกิดการหลอมเหลว เกิดการเปลี่ยนเฟส เกิดการเปลี่ยนรูปผลึก หรือเกิดปฏิกิริยาเคมี มักจะมีความร้อนเข้าไปเกี่ยวข้องด้วยเสมอ โดยการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวอาจมีการคายความร้อนออกมาจากระบบหรือดูดความร้อนเข้าไปสู่ระบบ เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนของวัสดุ โดยทำการวัดปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปของวัสดุเมื่อวัสดุมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงต่างๆ ที่ศึกษาได้โดยใช้ DSC เช่น การหลอมตัว (Melting) การเกิดผลึก (Crystallization) การบ่มตัว (Curing) อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature) ซึ่งข้อมูลที่ได้เหล่านี้สามารถนำไปใช้สร้างแผนภาพเฟสหรือใช้ศึกษาเกี่ยวกับจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา (Kinetics of reaction) ได้

การศึกษาอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว หรือ T_g อุณหภูมิที่พอลิเมอร์ส่วนที่เป็นอสัณฐานเปลี่ยนสถานะเมื่อได้รับความร้อนจากสถานะที่คล้ายแก้ว (Glassy state) ซึ่งแข็งและเปราะไปเป็นสถานะคล้ายยาง (Rubbery state) ซึ่งยืดหยุ่นได้ที่อุณหภูมิ T_g จะมีการเคลื่อนไหวคล้ายสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์และเกิดการเปลี่ยนแปลงความร้อนจำเพาะ จากการศึกษาด้วย DSC จะพบว่า

การเปลี่ยนแปลงนี้จะทำให้เกิดการเลื่อน (Shift) ของเส้นฐาน (Baseline) เพียงเล็กน้อยเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก นั่นคือ โพลิเมอร์ยังคงอยู่ในสภาวะของแข็งเพียงแต่ยืดหยุ่นได้

วิธีการวิเคราะห์อุณหภูมิสภาพแก้วทำได้โดยชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างและบรรจุอยู่ในถ้วยอะลูมิเนียม ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้อะลูมิเนียมเปล้า (อากาศ) เป็นตัวอ้างอิง จากนั้นให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างครั้งที่ 1 โดยใช้อัตราการให้ความร้อนครั้งแรก (1st Heating) ที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 25 องศาเซลเซียส (อุณหภูมิเริ่มต้น ขึ้นอยู่กับค่า T_g ของพอลิเมอร์ซึ่งปกติจะเริ่มที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g ประมาณ 50-80 องศาเซลเซียส) เมื่อถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่กำหนด ปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิเริ่มต้น จากนั้นจึงทำการให้ความร้อนครั้งที่สอง (2nd Heating) เหมือนกับการให้ความร้อนในครั้งแรก และบันทึกข้อมูลเพื่อวิเคราะห์และประมวลผลต่อไป

2.9 จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล

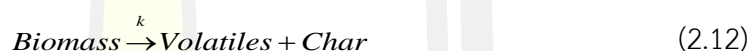
เนื่องด้วยชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulosic material) มีปริมาณขององค์ประกอบที่มีได้เป็นสารบริสุทธิ์เนื่องจากประกอบด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ประกอบกันเป็นโครงสร้างโมเลกุลในสัดส่วนที่ต่างกัน อีกทั้งองค์ประกอบแต่ละชนิดเกิดการสลายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกัน นั่นคือ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน ส่วนใหญ่สลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 220–315, 315–400 และ 160–900 องศาเซลเซียส [111] ตามลำดับ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อพฤติกรรมทางความร้อน ดังนั้นการศึกษาจลนศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลจึงมีความสำคัญเพื่อใช้เป็นข้อมูลในการออกแบบและการควบคุมระบบการผลิตในระดับอุตสาหกรรม อีกทั้งมีความสำคัญต่อการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ การประเมินความเป็นไปได้และการปรับขนาดในการใช้งานทางอุตสาหกรรม [112]–[114] เช่น อัตราการให้ความร้อน ชนิดของแก๊สที่ใช้ อัตราการไหลของแก๊สและอุณหภูมิ ซึ่งจะส่งผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อเทียบกับเวลา แสดงถึงต้นทุนและความคุ้มค่าของกระบวนการผลิต

การวิเคราะห์จลนศาสตร์แบ่งเป็น 2 แนวทางคือ การวิเคราะห์โดยไม่ใช้แบบจำลอง (Model-free analysis) และการวิเคราะห์โดยปรับเข้ากับแบบจำลอง (Model-fitting methods) การวิเคราะห์โดยไม่ใช้แบบจำลอง ใช้การตั้งสมมติฐานว่า การเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เท่ากันทุกสัดส่วนและเป็นอิสระจากอุณหภูมิ การสลายตัวทางความร้อนนิยมศึกษาโดยเทคนิค Thermogravimetric Analysis แบบนอนไอโซเทอร์มอล (Non-isothermal) และนำมาวิเคราะห์จลนศาสตร์โดยวิธีวิเคราะห์แบบไอโซคอนเวอร์ชัน (Iso-conversional methods) ได้แก่ วิธีการหาอนุพันธ์ซึ่งพัฒนาโดย Friedman [115] วิธีการอินทิกรัลซึ่งพัฒนาโดย Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [116] และวิธีที่ปรับปรุงจากวิธี FWO คือวิธี Kissinger-Akhira-Sunose (KAS) [117]

แฟกเตอร์ความถี่และพลังงานกระตุ้นเป็นพารามิเตอร์ของอาร์เรเนียส (Arrhenius parameter) พลังงานกระตุ้น (Activation energy, E_a) หรือพลังงานก่อกัมมันต์คือ พลังงานจำนวนน้อยที่สุดที่เกิดจากการชนของอนุภาคของสารตั้งต้นแล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี พลังงานที่น้อยที่สุดที่สารตั้งต้นต้องมีเพื่อที่จะเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ ถ้าพลังงานกระตุ้นมีค่าน้อยนั้นหมายถึง ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ง่ายและเร็ว ในทางตรงกันข้ามถ้าพลังงานกระตุ้นมีค่ามากนั้นหมายถึง ปฏิกิริยาเกิดได้ช้า ซึ่งพลังงานกระตุ้นของแต่ละปฏิกิริยาจะมีค่าไม่คงที่อาจจะลดลงตามตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) หรือเพิ่มขึ้นตามตัวยับยั้ง (Inhibitor) ใช้หน่วยเป็น กิโลจูลต่อโมล หรือ กิโลแคลอรีต่อโมล

2.9.1 พฤติกรรมการสลายตัวของชีวมวล

พฤติกรรมการสลายตัวของชีวมวลที่อยู่ในสถานะของแข็ง กำหนดได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลง (Conversion) ของชีวมวลที่เกิดปฏิกิริยาการสลายตัว เพื่อเปลี่ยนไปเป็นสารระเหย [118] ซึ่งเป็นไปตามกลไกในสมการ (2.12) และสมการ (2.13) อธิบายการเกิดปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียว



$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2.13)$$

เมื่อ α คือ ระดับองศาของการสลายตัว (The process's degree of conversion)

k คือ ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate constant) ขึ้นกับอุณหภูมิและธรรมชาติของปฏิกิริยา แต่ค่าคงที่อัตราอาจเปลี่ยนแปลงไปได้เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปหรือมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

$f(\alpha)$ คือ อนุพันธ์ของจลนศาสตร์ ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่บ่งบอกถึงรูปแบบการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล (Reaction model)

สมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) เป็นสมการที่สามารถบอกความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่อัตราเปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิและพลังงานกระตุ้น (ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา) เปลี่ยนไป ดังสมการ (2.14) และเรียก แฟกเตอร์ความถี่และพลังงานกระตุ้นว่าเป็นพารามิเตอร์ของอาร์เรเนียส (Arrhenius parameter)

$$k(T) = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (2.14)$$

เมื่อ A คือ แฟกเตอร์ความถี่ (Frequency factor หรือ pre-exponential factor) มีหน่วยเป็น นาที่⁻¹

E_a คือ พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการสลายตัว มีหน่วยเป็น กิโลจูลต่อโมล

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเป็น 8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ มีหน่วยเป็น เคลวิน

$k(T)$ คือ ค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างพอสมควรสำหรับแต่ละปฏิกิริยา

แทนค่า $k(T)$ จากสมการ (2.14) ลงในสมการ (2.13) จะได้สมการจลนศาสตร์ของการสลายตัวของชีวมวล ดังสมการ (2.15)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2.15)$$

ในการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ (Non-isothermal) ส่งผลให้ค่าอัตราการให้ความร้อน (Heating rate, β) แปรผันตามเวลา และอุณหภูมิที่อัตราการให้ความร้อนคงที่ ดังสมการ (2.16) [119]

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2.16)$$

นั่นคือ

$$dt = \frac{dT}{\beta} \quad (2.17)$$

เมื่อพิจารณาการสลายตัวทางความร้อนภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่โดยมีการให้ความร้อนในอัตราคงที่ (Constant heating rate) โดยแทนสมการ (2.17) ลงในสมการ (2.14) จะได้

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2.18)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2.19)$$

เมื่อ $f(\alpha)$ คือ อนุพันธ์ของจลนพลศาสตร์

α คือ ระดับองศาของการสลายตัว

β คือ อัตราการให้ความร้อน (องศาเซลเซียสต่อนาที่)

E_a คือ พลังงานกระตุ้น (กิโลจูลต่อโมล)

A คือ แฟกเตอร์ความถี่ (นาที่⁻¹)

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ

จัดรูปสมการ (2.19) จะได้

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot dT \quad (2.20)$$

อินทิเกรตทั้งสองข้างสมการ โดยขีดจำกัดของอุณหภูมิคือมีค่า $T=0$ ถึง $T=T$ และ สัดส่วนการสลายตัวมีค่าจาก $\alpha=0$ ถึง $\alpha=\alpha$ จะได้ดังสมการ (2.21) ซึ่งเป็นแบบจำลอง ปฏิกิริยาของการสลายตัวทางความร้อนในรูปอินทิกรัล

$$G(\alpha) = \int_{\alpha=0}^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \int_{T=T_0}^{T=T} \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot dT \quad (2.21)$$

$$G(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \cdot p(x) \quad (2.22)$$

เมื่อ

$$x = \frac{E_a}{RT} \quad (2.23)$$

ด้านขวาของสมการ (2.21) เป็นรูปอินทิกรัลที่ไม่สามารถหาคำตอบได้ จึงปรับรูปสมการ ให้ง่ายมากขึ้นด้วยการกำหนดให้ตัวแปร $p(x)$ แทนพจน์ของ $\frac{-E_a}{RT}$ ดังนั้นสมการ (2.21) จึงเปลี่ยน รูปดังสมการ (2.24)

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \cdot p(x) \quad (2.24)$$

โดยตัวแปร $p(x)$ สามารถใช้การประมาณค่าจากวิธีวิเคราะห์โดยไม่ใช้แบบจำลอง (Iso-conversional model-free analysis) เช่น วิธี Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) และ Ozawa-Flynn-Wall [120]–[123]

2.9.2 วิธีวิเคราะห์จลนพลศาสตร์

Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC Kinetics Committee) [124] แนะนำการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์โดยใช้โมเดลการสลายตัวที่ไม่มีรูปแบบ (Model-free) ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่พิจารณาแบบปฏิกิริยา สามารถวิเคราะห์ได้ง่ายและช่วยลดค่าความคลาดเคลื่อน โมเดลที่ได้รับความนิยมในการใช้เพื่อคำนวณพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลสามารถคำนวณได้จาก 3 วิธี คือ Flynn-Wall-Ozawa method (FWO), Friedman (FR) และ Kissinger- Akahira-Sunose (KAS) โดยพารามิเตอร์จลนพลศาสตร์คำนวณได้จากกราฟอัตราการให้ความร้อน (β) ค่าต่างๆ ที่สัดส่วนการสลายตัว (α) ค่าเดียวกัน $f(\alpha)=1-\alpha$ และ $g(\alpha)=-\ln(1-\alpha)$ โดยใช้รูปแบบอันดับของปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction) [118]

1) Friedman method

วิธีของ Friedman สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้โดยไม่ต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลเช่นเดียวกับวิธี Kissinger แสดงความสัมพันธ์ดังสมการ (2.25)

$$\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.25)$$

สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right)$ กับ $\frac{-1}{T}$ ซึ่งความชันจากกราฟมีค่าเท่ากับ E_a/R ดังนั้นจึงสามารถคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลได้

2) Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

เป็นวิธีที่ใช้การประมาณค่าแบบเชิงเส้นของ Doyle แทนการอินทิเกรตพจน์ของอุณหภูมิจน $p(x) = \exp(-5.331 - 1.052x)$ ซึ่ง $x = \frac{E_a}{RT}$ ดังนั้นจึงนำมาซึ่งสมการ (2.26) [122]

$$\ln \beta = \ln\left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right] - 5.331 - 1.052\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.26)$$

สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้จากความชันของกราฟเส้นตรงซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \beta$ กับ $\frac{1}{T}$ ซึ่งความชันจากกราฟมีค่าเท่ากับ $-1.052 \left(\frac{E_a}{R} \right)$ [125], [126] จึงสามารถนำไปใช้ในการหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของซีเมนต์ได้

3) Kissinger-Akahira-Sunose method (KAS)

วิธีของ Kissinger เป็นวิธีที่นิยมนำไปใช้กันอย่างแพร่หลายในการที่ใช้เพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวทางความร้อนของซีเมนต์ซึ่งมีสถานะเป็นของแข็ง โดยใช้การประมาณของ Doyle's approximation [127] (Doyle, 1965) แสดงดังสมการ (2.27)

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \left[\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.27)$$

เมื่อ T_p คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้จากความชันของกราฟเส้นตรงซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right)$ กับ $\frac{1}{T_p}$ ซึ่งหาค่าพารามิเตอร์ E_a และ $\ln \left[\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right]$ ได้จากความชันและจุดตัดแกน y ของกราฟ ตามลำดับ ความชันจากกราฟมีค่าเท่ากับ E_a / R สามารถนำไปใช้ในการหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของซีเมนต์ [121] ข้อดีของวิธีนี้คือไม่จำเป็นต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่เกิดขึ้น

2.10 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

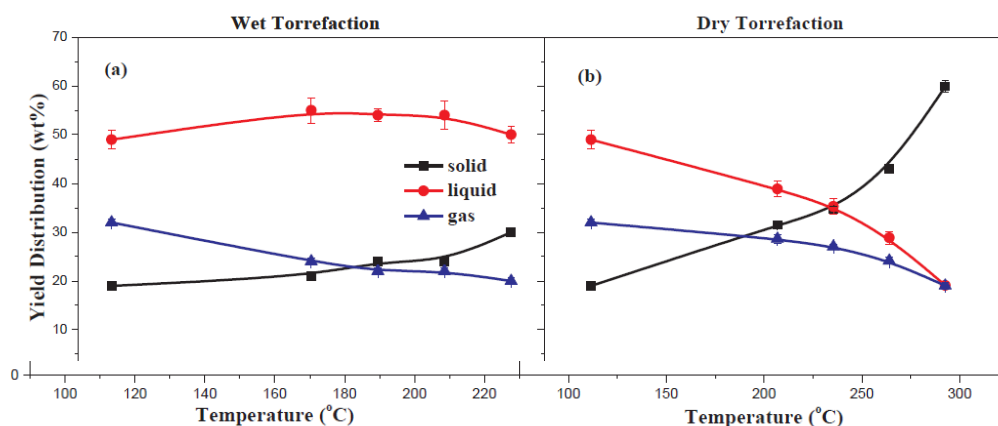
Shunyan และคณะ (2018) [128] ทำการศึกษาการปรับสภาพก้านดอกฝ้ายเพื่อผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดด้วยเทคนิคที่แตกต่างกันคือ เทคนิคทอร์รีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน โดยทำการปรับสภาพด้วยอุณหภูมิ 200 230 และ 260 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการอัดเป็นแท่งเชื้อเพลิงโดยไม่ใช้ตัวประสาน และทดสอบเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ผลการวิจัยพบว่า ความหนาแน่นและความแข็งแรงทางแรงกด (Compressive strength) ของก้านดอกฝ้ายที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีค่าสูงกว่าที่ผ่านกระบวนการทอร์รีแฟกชันและที่ไม่ผ่านกระบวนการปรับสภาพทั้งสองวิธี นอกจากนี้คาร์บอนคงตัวและเถ้าของเชื้อเพลิงที่ผ่านกระบวนการ

ไฮโดรเทอร์มอลนั้นมีสมบัติผ่านมาตรฐาน European Standard on commercial barbecue charcoal ซึ่งอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอลที่เหมาะสมคือ 230 องศาเซลเซียส สำหรับการปรับสภาพวัสดุเพื่อผลิตเป็นถ่านสำหรับปิ้งย่าง

Tengfei และคณะ (2018) [22] ทำการศึกษาการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันชีวมวล 2 ชนิดผสมกันคือ เศษอาหารและชีวมวลประเภทไม้ โดยปรับสภาพที่อุณหภูมิ 180 220 และ 260 องศาเซลเซียส ผลการวิจัยพบว่า การผสมเศษอาหารในสัดส่วนไม่เกินร้อยละ 50 ส่งผลโดยตรงต่อการลดลงของอัตราส่วน H/C ของไฮโดรชาร์ ซึ่งการปรับสภาพทำให้ใช้พลังงานในการอัดเม็ดลดลง 12-17 จูล ในขณะที่ค่าความต้านแรงดึง (Tensile strength) ของเม็ดเชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้นประมาณ 2.4-5.5 เมกะปาสคาล ทั้งนี้เนื่องจากการเปลี่ยนรูป (Formation) เป็นสะพานของแข็งเมื่อสัดส่วนการผสมชีวมวลมีค่ามากขึ้น แต่เมื่อผสมในสัดส่วนร้อยละ 75-100 จะส่งผลต่อการลดลงของ O/C อีกทั้งอุณหภูมิติดไฟมีค่าลดลง

Xianhua Wang และคณะ (2018) [91] ศึกษาการปรับปรุงชีวมวลประเภทต้นข้าวโพดเปรียบเทียบกับระหว่างการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันและกระบวนการทอร์รีแฟกชันพบว่า การปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสามารถลดปริมาณเถ้าได้ถึงร้อยละ 98 และจำนวนไนโตรเจนมีค่าสูงขึ้นเกือบ 2 เท่า อีกทั้งช่วยในการคงอยู่ของหมู่ไฮดรอกซิลว่องไว และการจัดเรียงโครงสร้างโมเลกุลระดับมหภาคให้เซลล์ลูโลสมีความเป็นระเบียบมากขึ้น ในขณะที่กระบวนการทอร์รีแฟกชันจะสลายหมู่ไฮดรอกซิลว่องไวและก่อให้เกิดโครงสร้างการเชื่อมโยง (Inter-crosslinking) ระหว่างโมเลกุลระดับมหภาค แต่ผลได้ของผลิตภัณฑ์แข็งจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีค่าต่ำกว่ากระบวนการทอร์รีแฟกชัน ดังภาพประกอบที่ 2.22 การเพิ่มอุณหภูมิของกระบวนการส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของผลได้ของผลิตภัณฑ์แข็งในการกระบวนการทอร์รีแฟกชันมากกว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน

Liang และคณะ (2015) [17] ทำการผลิตชีวมวลอัดเม็ดโดยการผสมชีวมวลเข้ากับชีวมวลทอร์รีไฟด์ และใช้ตัวประสานคือน้ำมันละหุ่ง ผลการศึกษาพบว่า การทอร์รีไฟด์ชีวมวลส่งผลต่อสมบัติที่สูงขึ้นทั้งในด้านของค่าความร้อน การดูดซับความชื้นที่ลดลง และการเผาไหม้นอกเหนือจากนั้นการใช้น้ำมันละหุ่งเป็นตัวประสานช่วยลดการใช้พลังงานในการอัดเม็ด ความหนาแน่นของชีวมวลอัดเม็ดและค่าความแข็ง (Strength) มีค่าสูงขึ้น โดยสภาวะที่เหมาะสมในการปรับสภาพคือ ทำการทอร์รีไฟด์ชีวมวลที่ 270 องศาเซลเซียส และผสมน้ำมันละหุ่งที่ร้อยละ 15 แต่ยังพบจุดด้อยของน้ำมันละหุ่งซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวประสานคือ มีเถ้าในปริมาณมาก ส่งผลให้คุณภาพด้านปริมาณเถ้าสุทธิของชีวมวลอัดเม็ดมีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้น้ำมันละหุ่งตัวประสาน



ภาพประกอบที่ 2.22 ความสัมพันธ์ของผลได้ผลิตภัณฑ์แข็งและอุณหภูมิในกระบวนการ [91]

Dmitry และคณะ (2013) [98] ทำการศึกษาบทบาทของตัวประสานต่อคุณลักษณะของชีวมวลอัดเม็ดจากไม้ ได้แก่ กลีเซอรอลดิบ กาวแป้ง ลิกโนซัลโฟเนต (Lignosulfonate) กากน้ำตาล และน้ำมันเครื่อง ซึ่งผลการวิจัยพบว่า กาวแป้ง และลิกโนซัลโฟเนต ช่วยเพิ่มสมบัติทางกลคือ ความทนทาน แต่ส่งผลกระทบต่อ การลดลงของค่าความร้อนของชีวมวลอัดเม็ด ส่วนตัวประสานจำพวก น้ำมันเครื่องและน้ำมันจากพืช ช่วยเพิ่มค่าความร้อนได้ไม่มากนักแต่ส่งผลโดยตรงต่อการปลดปล่อย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide)

Jianghong และคณะ (2015) [16] ทำการศึกษารวมผลผลิตชีเลื่อยทอร์รีไฟด์จากชีเลื่อยไม้สนที่อุณหภูมิในช่วง 280-300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10-30 นาที และนำมาผสมกับตัวประสานในสัดส่วนที่แตกต่างกันโดยมีค่าระหว่างร้อยละ 5-30 หลังจากนั้นทำการอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ดแบบเม็ดเดี่ยว (Single pellet) ผลการศึกษาพบว่าสามารถอัดเม็ดชีวมวลได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยสภาวะอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ส่งผลต่อความหนาแน่นมีค่าสูงได้โดยไม่ใช้ตัวประสาน และความหนาแน่นมีค่าใกล้เคียงกับสภาวะที่ทำการอัดในสภาวะควบคุม นั่นคือ สภาวะที่ชีเลื่อยไม่ผ่านการทอร์รีไฟด์ เนื่องจากชีเลื่อยเป็นชีวมวลที่มีปริมาณมากอีกทั้งมีราคาถูกกว่าแป้งและลิกนิน ดังนั้นจึงมีข้อได้เปรียบด้านราคาในการใช้เป็นตัวเลือกตัวประสาน อีกทั้งมีประสิทธิภาพในการผลิตชีวมวลอัดเม็ดจากชีเลื่อย แต่การผสมด้วยชีเลื่อยที่ไม่ผ่านการทอร์รีไฟด์นั้น ยังมีข้อเสียในด้านค่าความร้อนของชีเลื่อยที่ไม่ผ่านการทอร์รีไฟด์นั้นมีค่าต่ำกว่าชีเลื่อยที่ผ่านการทอร์รีไฟด์ส่งผลให้ค่าความร้อนสุทธิมีค่าลดลง อีกทั้งชีเลื่อยที่ไม่ผ่านการทอร์รีไฟด์จะมีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) นั่นคือวัสดุเหล่านี้สามารถแตกตัวให้ออออนได้หรือเป็นโมเลกุลที่มีขั้วจึงสามารถยึดติดกับโมเลกุลของน้ำจึงส่งผลต่อค่าการดูดซับความชื้นที่มากขึ้น

จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องข้างต้นทำให้ทราบว่า การปรับปรุงคุณภาพชีวมวลทางความร้อนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันและกระบวนการทอร์รีแฟกชัน ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพมีค่าความร้อนสูงขึ้น มีสมบัติไม่รวมตัวกับน้ำ (Hydrophobic) ค่าความหนาแน่นพลังงานสูงขึ้น เพิ่มความสามารถการจัดเก็บและขนส่ง การลดพลังงานในกระบวนการลดขนาด การลดอัตราส่วนของ O/C กับ H/C เมื่อเปรียบเทียบทั้งสองกระบวนการจะพบจุดเด่นของกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่เหนือกว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันคือ ปริมาณผลได้ผลิตภัณฑ์แข็งซึ่งเรียกว่า ไบโอชาร์ นับได้ว่าเป็นปัจจัยที่สำคัญประการหนึ่งที่ไม่ควรมีค่าต่ำเกินไปเมื่อเทียบกับชีวมวลดิบก่อนการปรับสภาพ แต่ข้อเสียที่สำคัญของชีวมวลที่ผ่านการทอร์รีไฟด์จะสูญเสียตัวประสานตามธรรมชาติที่มีในชีวมวลดิบทำให้กระบวนการผลิตเป็นเชื้อเพลิงชีวมวลอัดเม็ดต้องอาศัยความดันและอุณหภูมิสูงในการผลิต อีกทั้งต้องอาศัยตัวประสานซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งต่อต้านทุนการผลิต เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับชีวมวลที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันซึ่งเรียกว่า ไฮโดรชาร์ นั้น พบว่าได้ปริมาณผลได้ผลิตภัณฑ์แข็งที่ต่ำกว่ากระบวนการทอร์รีแฟกชัน แต่ข้อได้เปรียบคือ การปรับปรุงคุณภาพด้วยกระบวนการนี้ส่งผลต่อปริมาณเถ้าที่ต่ำกว่ามากอีกทั้งคงเหลือปริมาณตัวประสานตามธรรมชาติในชีวมวลที่มากกว่าอีกด้วย ขณะที่ค่าความร้อนมีค่าใกล้เคียงกัน ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะปรับปรุงเชื้อเพลิงชีวมวลอัดเม็ดจากชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอร์รีแฟกชัน ด้วยไฮโดรชาร์จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันโดยอาศัยความคงอยู่ของตัวประสานตามธรรมชาติในการช่วยให้เชื้อเพลิงอัดเม็ดมีค่าความร้อนสุทธิภายหลังการผสมแล้วนั้นมีค่าเทียบเท่าหรือสูงกว่าการผลิตด้วยไบโอชาร์อัดเม็ดหรือด้วยการผสมตัวประสานชนิดอื่นๆ และช่วยในเรื่องของการประสานกันระหว่างอนุภาคที่แข็งแรงขึ้นส่งผลต่อค่าความทนทานของชีวมวลอัดเม็ด ตลอดจนคุณสมบัติด้านต่างๆ ให้มีค่าสูงขึ้น



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการเตรียมและวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของชีวมวลตัวอย่าง การปรับปรุงและศึกษาสมบัติของชีวมวลภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการเทอร์รีแฟกชันและกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน การผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลอัดเม็ดด้วยโมลด์แบบเม็ดเดียว ในระดับปฏิบัติการ ตลอดจนวิธีและลำดับขั้นการศึกษาจลนศาสตร์ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.1.1 ก๊าซไนโตรเจนบรรจุถัง ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.91 จำหน่ายโดยบริษัท กษิติศเทรตติ้ง จำกัด
- 3.1.2 น้ำกลั่น (Deionized water) ผลิตและจำหน่ายโดยบริษัท กรุงเทพเคมี จำกัด

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.2.1 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ยี่ห้อ Sartorius รุ่น BSA224S-CW
- 3.2.2 ถูชิปล้อคอลลูมิเนียมฟอยล์
- 3.2.3 กระดาษกรอง เบอร์ 4 ยี่ห้อ Whatman
- 3.2.4 ตะแกรงขนาด 18 เมช (Mesh) ผลิตโดยบริษัท Gilson จำกัด ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.5 ตู้อบลมร้อน ยี่ห้อ Memmert รุ่น UF 110
- 3.2.6 เครื่องสับหยาบชีวมวล
- 3.2.7 เครื่องบดละเอียด รุ่น HC-800Y ประเทศจีน
- 3.2.8 เตาเผาอุณหภูมิสูง ยี่ห้อ Nabertherm รุ่น L/LT, P310 controller
- 3.2.9 โกร่งเซรามิกบดสาร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 9 เซนติเมตร
- 3.2.10 เครื่องปฏิกรณ์แบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal reactor) รุ่น clf-500mL บริษัท Xiamen Ollital Technology จำกัด
- 3.2.11 เครื่องทำน้ำเย็น ยี่ห้อ CEYELA รุ่น CA 1115
- 3.2.12 ชุดกรองสุญญากาศ (Vacuum Filter)
- 3.2.13 บีกเกอร์ ขนาด 250 และ 500 มิลลิลิตร
- 3.2.14 ขวดแก้วรูปชมพู่ (Erlenmeyer Flask)

3.3 เครื่องมือในการวิเคราะห์

3.3.1 Macro thermogravimetric analyzer รุ่น TGA 701 ยี่ห้อ Leco ประเทศสหรัฐอเมริกา วิเคราะห์ที่ สำนักเครื่องมือวิทยาศาสตร์และการทดสอบ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

3.3.2 CHNS analyzer ยี่ห้อ Leco รุ่น TruSpec Micro ประเทศสหรัฐอเมริกา วิเคราะห์ที่ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

3.3.3 FT-IR Spectrometer ยี่ห้อ NICOLET รุ่น 6700 บริษัท Thermo Electron จำกัด ประเทศสหรัฐอเมริกา วิเคราะห์ที่ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

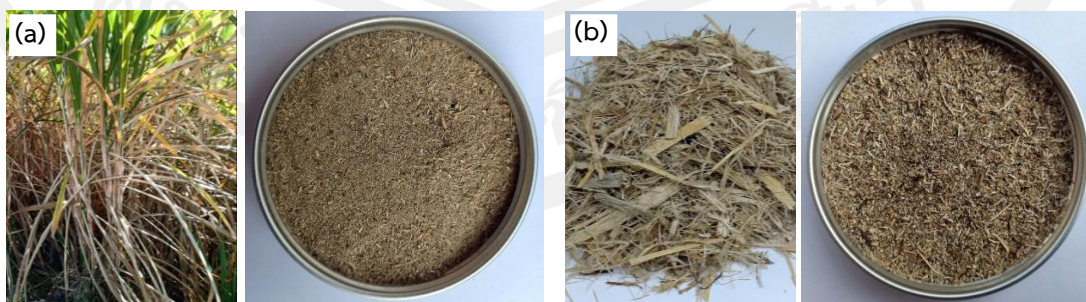
3.3.4 Universal Testing Machine ยี่ห้อ LLOYD รุ่น LR50K ประเทศอังกฤษ วิเคราะห์ที่ สำนักวิจัยและบริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

3.3.5 Scanning electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6460LV และ Sputter coater ยี่ห้อ SPI วิเคราะห์ที่ หน่วยบริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

3.4 วิธีดำเนินการวิจัย

3.4.1 กระบวนการเตรียมชีวมวลตัวอย่าง

นำชีวมวลตัวอย่าง (2 ชนิด ได้แก่ ชานอ้อย และใบอ้อยแห้ง) มาลดขนาดด้วยเครื่องสับหยาบ หลังจากนั้นนำไปผ่านกระบวนการลดความชื้นด้วยความร้อนจากพลังงานแสงอาทิตย์ แล้วบดตัวอย่างให้ละเอียดด้วยเครื่องบดรุ่น HC-800Y ประเทศจีน ร่อนแยกด้วยตะแกรงขนาด 18 เมช (Mesh) ผลิตโดยบริษัท Gilson จำกัด ประเทศสหรัฐอเมริกา เพื่อให้ได้ตัวอย่างที่มีขนาดเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร [129] ดังภาพประกอบที่ 3.1 นำตัวอย่างเข้าตู้อบลมร้อนโดยให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องที่ อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [130] แล้วปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องภายในภาชนะที่ควบคุมความชื้น เก็บบรรจุใส่ถุงกันความชื้น (Ziplock) เพื่อนำไปทดสอบและวิเคราะห์ต่อไป



ภาพประกอบที่ 3.1 การเตรียมตัวอย่างชีวมวล (a) ใบอ้อย (b) ชานอ้อย

3.4.2 กำหนดเงื่อนไขการปรับสภาพทางความร้อน

เพื่อกำหนดอุณหภูมิที่เหมาะสมในการปรับสภาพชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อย จึงทำการวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน/พฤติกรรมทางความร้อน (Thermogravimetric analysis - TGA) ของชีวมวล ด้วยเครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิกความร้อน (Thermogravimetric Analyzer) รุ่น TGA4000, Perkin Elmer, USA โดยดำเนินการวิเคราะห์ที่คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ตามมาตรฐาน ASTM D 7582 โดยทดสอบภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 50-900 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ผลการวิเคราะห์แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อน (TGA) และผลอนุพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (Derivative thermogravimetric, DTG) ทำให้ทราบช่วงอุณหภูมิที่ส่งผลทำให้เกิดการสูญเสียน้ำหนักของชีวมวลมากที่สุดซึ่งสื่อได้ถึงการเป็นช่วงอุณหภูมิที่ทำให้องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลเปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยสำคัญ

3.4.3 การปรับปรุงคุณภาพชีวมวลด้วยกระบวนการทอรรีแฟกซ์

เงื่อนไขที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพชีวมวลด้วยกระบวนการทอรรีแฟกซ์แสดงดังตารางที่ 3.1 โดยมีขั้นตอนการปรับสภาพชีวมวลจากอ้อยเริ่มต้นจากชั่งมวลชีวมวลที่ได้จากหัวข้อ 3.4.1 ให้ได้ปริมาณ 30 กรัม ด้วยตาชั่งดิจิทัลที่มีความละเอียด 0.01 กรัม และบันทึกเป็นค่ามวลเริ่มต้น บรรจุชีวมวลในปฏิกรณ์สแตนเลสทรงกระบอก ปิดฝาแล้วนำเข้าเตาเผาอุณหภูมิสูงยี่ห้อ Nabertherm รุ่น LT ดังภาพประกอบที่ 3.2 จากนั้นทอรรีไฟด์ชีวมวลด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนอย่างต่อเนื่องด้วยอัตราการไหล 2 ลิตรต่อนาที เมื่ออุณหภูมิภายในเตาปฏิกรณ์ถึงอุณหภูมิที่ต้องการศึกษาคือ 225 องศาเซลเซียส ให้คงที่ ณ อุณหภูมิดังกล่าวจนกระทั่งครบ 30 นาที แล้วปล่อยให้ปฏิกรณ์เย็นตัวลงจนกระทั่งอุณหภูมิภายในเตามีค่าใกล้เคียงอุณหภูมิแวดล้อมในขณะที่ยังคงอยู่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ทำการเก็บผลิตภัณฑ์ของแข็งซึ่งเรียกว่า ไบโอชาร์ ชั่งมวลของไบโอชาร์ทันทีแล้วบันทึกเป็นค่ามวลภายหลังการทอรรีไฟด์ เก็บไบโอชาร์ในถุงกันความชื้นเพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ทำการทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง แล้วจึงเปลี่ยนเงื่อนไขการทดลองเป็นอุณหภูมิ 250 275 และ 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการปรับปรุงคุณภาพชีวมวลด้วยกระบวนการเทอร์รีแฟกชัน

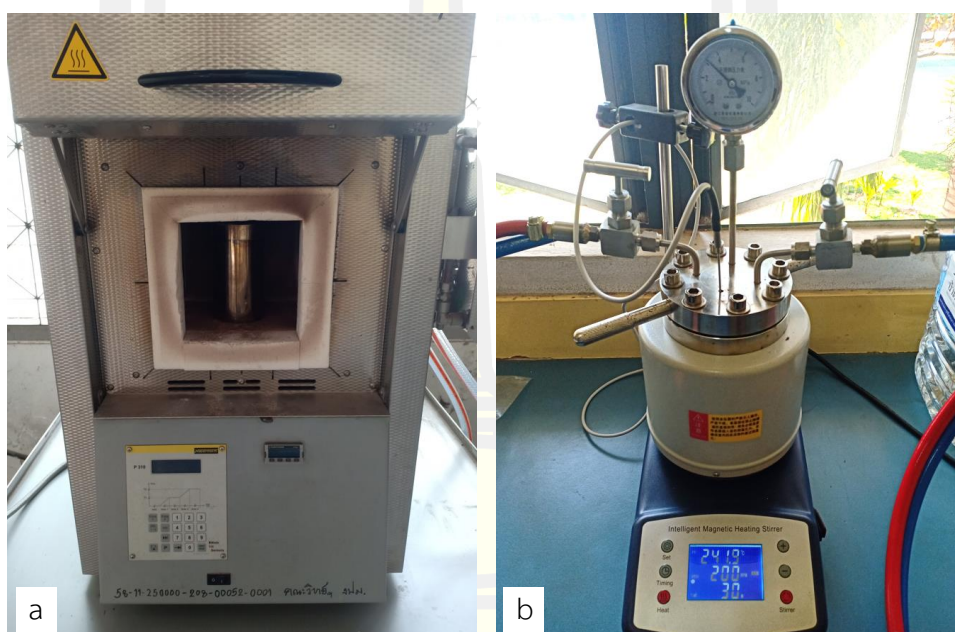
ตัวแปร	เงื่อนไขการทดลอง			
	225	250	275	300
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	225	250	275	300
อัตราการให้ความร้อน (องศาเซลเซียสต่อนาที)	10			
อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน (ลิตรต่อนาที)	2			
เวลาในการทดลอง (นาที)	30			
มวลตัวอย่างชีวมวลที่ใช้ (กรัม)	30			
ขนาดอนุภาคตัวอย่างชีวมวล (มิลลิเมตร)	0.154 – 1.000			

3.4.4 การปรับปรุงคุณภาพชีวมวลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน

เงื่อนไขที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพชีวมวลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันแสดงดังตารางที่ 3.2 โดยมีขั้นตอนการปรับสภาพเริ่มต้นจากซึ่งมวลชีวมวลที่ได้จากหัวข้อ 3.4.1 ให้ได้ปริมาณ 20 กรัม ด้วยเครื่องชั่งดิจิตอลซึ่งมีความละเอียด 0.01 กรัม และบันทึกเป็นค่ามวลเริ่มต้น จากนั้นเติมน้ำดีไอ ในอัตราส่วนชีวมวลต่อสารตัวกลางเป็น 1:5 [131] ทำการกวนเพื่อให้ชีวมวลดูดซับตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยานาน 15 นาที แล้วทำการป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ โดยบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบไฮโดรเทอร์มอลดังภาพประกอบที่ 3.3 ตั้งค่าอุณหภูมิที่ต้องการศึกษาเป็น 175 องศาเซลเซียส เมื่อถึงอุณหภูมิที่กำหนด ให้คงที่ ณ อุณหภูมิดังกล่าวจนครบ 30 นาที หลังจากสิ้นสุดกระบวนการ ลดความดันภายในปฏิกรณ์โดยแช่น้ำเย็นอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส ปล่อยให้เย็นตัวลง จึงเริ่มกระบวนการกรองสุญญากาศแยกส่วนระหว่างของแข็งและของเหลวด้วยกระดาษกรองเบอร์ 4 ยี่ห้อ Whatman นำผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้เข้าสู่ตู้อบลมร้อนเพื่อลดความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง ตามวิธีมาตรฐานของ AOAC (Association of Official Analytical Chemists, 2005) หรือจนกระทั่งมวลมีค่าคงตัว ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้เรียกว่า ไฮโดรชาร์ จากนั้นซึ่งมวลไฮโดรชาร์แล้วบันทึกเป็นค่ามวลภายหลังการปรับสภาพ เก็บไฮโดรชาร์ในถุงกันความชื้นเพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ทำการทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้งแล้วจึงเปลี่ยนเงื่อนไขการทดลองเป็น 200 225 และ 250 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขการปรับปรุงคุณภาพชีวมวลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน

ตัวแปร	เงื่อนไขการทดลอง			
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	175	200	225	250
เวลาในการทดลอง (นาที)	30			
มวลตัวอย่างชีวมวลที่ใช้ (กรัม)	20			
ขนาดอนุภาคตัวอย่างชีวมวล (มิลลิเมตร)	0.154 – 1.000			



ภาพประกอบที่ 3.2 (a) เตาเผาอุณหภูมิสูง (b) เครื่องปฏิกรณ์แบบไฮโดรเทอร์มอล

3.4.5 การผลิตชีวมวลอัดเม็ด

ในหัวข้อที่ 3.4.3 และ 3.4.4 ได้กล่าวถึงกระบวนการปรับปรุงคุณภาพของชีวมวลจากอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันและกระบวนการทอร์รีแฟกชัน อีกทั้งยังได้ทราบสมบัติเบื้องต้นของผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งนั่นคือ ไบโอชาร์และไฮโดรชาร์ เพื่อคัดเลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดคุณภาพสูง ซึ่งในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดในการศึกษานี้จะเลือกใช้เพียงชีวมวลจากไบอ้อยเท่านั้น เนื่องจากขานอ้อยได้มีการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานน้ำตาลจึงไม่มีศักยภาพในการเป็นเศษเหลือทางการเกษตร ขณะที่ไบอ้อยยังมีการนำมาใช้ประโยชน์ไม่มากนัก ดังนั้นจึงมีแนวทางในการศึกษาโดยเริ่มจากศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตชีวมวลไบ

อ้อยอัดเม็ด แล้วจึงนำเงื่อนไขการผลิตดังกล่าวไปใช้ในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดโดยใช้ตัวประสานเป็นไฮโดรซาร์ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

พารามิเตอร์หลักที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการผลิตและสมบัติของเชื้อเพลิงชีวมวลอัดเม็ดคือ ความชื้น แร่กรด และอุณหภูมิ ดังนั้นในการศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดจึงกำหนดช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาเป็น 70–130 องศาเซลเซียส เวลาในการอัดนาน 1–3 นาที โดยมีค่าความชื้นเท่ากันทุกเงื่อนไขที่ร้อยละ 17 ส่วนแร่กรดพิจารณาจากค่ากำลังไฟฟ้าของเครื่องอัด ซึ่งกำหนดให้การผลิตชีวมวลอัดเม็ดแต่ละครั้งใช้กำลังไฟฟ้า 73 วัตต์ เท่ากันทุกเงื่อนไข โดยเลือกชีวมวลจากไบอ้อยเป็นกรณีศึกษาในการผลิตชีวมวลอัดเม็ด ซึ่งมีกระบวนการอัดขึ้นรูปเชื้อเพลิงชีวมวลอัดเม็ดดังนี้

1) ชั่งชีวมวลไบอ้อยที่ได้จากหัวข้อ 3.4.1 ซึ่งมีความชื้นเริ่มต้นร้อยละ 6.96 ให้ได้ปริมาณ 10 กรัม บรรจุลงในขวดชมพู ปรับความชื้นของชีวมวลไบอ้อยแห้งก่อนเข้าสู่กระบวนการอัดเม็ดให้มีความชื้นร้อยละ 17 โดยการเติมน้ำ 1.2 กรัม (ตัวอย่างการคำนวณแสดงไว้ในภาคผนวก.) วิธีการเพิ่มความชื้นทำได้โดยชั่งมวลของน้ำในขวดสเปร์แล้วบันทึกเป็นน้ำหนักเริ่มต้น ทำการสเปร์น้ำให้เป็นละอองลงในขวดชมพูแล้วชั่งขวดสเปร์อีกครั้งเพื่อทราบค่าปริมาณน้ำที่ได้เติมให้กับชีวมวล ทำซ้ำเช่นนี้จนกระทั่งปริมาณน้ำในขวดสเปร์ลดลง 1.2 กรัม เท่ากับปริมาณน้ำที่ต้องใช้เพื่อปรับค่าความชื้น หลังจากนั้นปิดขวดชมพูด้วยจุกยางป้องกันการสูญเสียความชื้น นำเข้าตู้ควบคุมอุณหภูมิ 5–7 องศาเซลเซียส ป้องกันการเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) เป็นเวลา 24–48 ชั่วโมง เพื่อให้ชีวมวลไบอ้อยทั้งหมดมีความชื้นสมดุลเท่ากัน

2) ให้ความร้อนแก่มอล์ด (Mold) ด้วยฮีทเตอร์ไฟฟ้า จนกระทั่งถึงค่าอุณหภูมิตามเงื่อนไขกำหนดคือ 70 องศาเซลเซียส คงที่ไว้นาน 30 นาที เพื่อให้ความร้อนถ่ายโอนเท่ากันทั่วทั้งมอล์ด

3) ชั่งมวลชีวมวลที่ผ่านการปรับความชื้นในปริมาณ 1 กรัม เติมนลงในมอล์ด

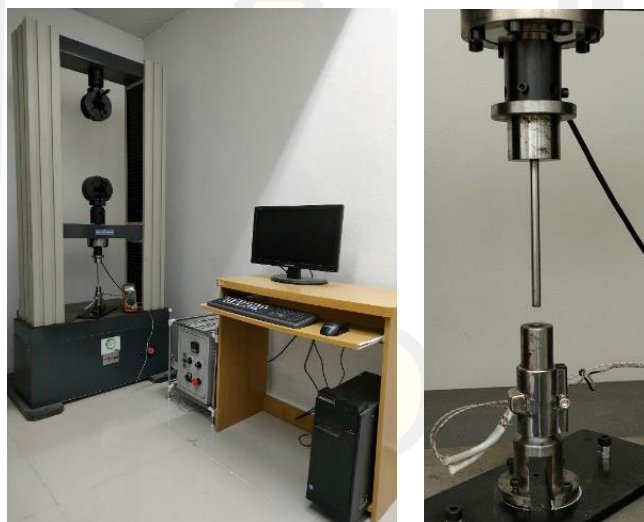
4) กัดแท่งเพลาลงด้วยอัตราเร็วคงที่ 10 มิลลิเมตรต่อนาที ซึ่งควบคุมด้วยระบบคอมพิวเตอร์ของเครื่องทดสอบเนกประสงค์ ดังภาพประกอบที่ 3.3 เมื่อก้านเพลากัดถึงตำแหน่งชีวมวล กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการกัดจะมีค่าสูงขึ้น (สังเกตได้จากหน้าจอของเครื่องบันทึกค่ากำลังไฟฟ้า (Power logger) ดังภาพประกอบที่ 3.4) เมื่อควบคุมให้แท่งกุดๆ ลงอย่างต่อเนื่อง กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการกัดจะมีค่าสูงขึ้นจนถึง 73 วัตต์ จึงกดยุติแท่งเพลาลงและค้างไว้เป็นเวลา 1 นาที

5) เมื่อกุดแท่งเพลาค้างไว้จนครบกำหนดเวลาตามข้อ 4) ให้ดึงฐานรองมอล์ดที่ด้านล่างออก แล้วกุดแท่งเพลาลงเพื่อดันให้เม็ดเชื้อเพลิงออกจากมอล์ดที่ตำแหน่งด้านล่าง

6) ปลอ่ยเชื้อเพลิงอัดเม็ดให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิแวดล้อม บรรจุในถุงอูมิเนียมซีลเพื่อป้องกันความชื้น

7) ดำเนินการซ้ำ ตามข้อ 3) ถึง 6) จนกระทั่งได้เชื้อเพลิงอัดเม็ดตัวอย่างอย่างน้อยจำนวน 6 ชิ้น แล้วจึงเปลี่ยนเงื่อนไขการทดลองคือ 70 100 และ 130 องศาเซลเซียส ที่เวลา 1 2 และ 3 นาที จำนวนทั้งสิ้น 9 เงื่อนไขการทดลอง

8) เมื่อดำเนินการครบตามเงื่อนไขการทดลอง จึงเข้าสู่ขั้นตอนการทดสอบสมบัติเบื้องต้นเพื่อเป็นข้อพิจารณาเลือกเงื่อนไขการผลิตชีวมวลอัดเม็ดเพื่อนำไปใช้ในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดเป็นลำดับถัดไป โดยสมบัติเบื้องต้นที่วิเคราะห์เพื่อเป็นข้อพิจารณาคือ ความหนาแน่นของชีวมวลอัดเม็ดร่วมกับการพิจารณาลักษณะทางกายภาพ ดำเนินการได้โดยชั่งมวลด้วยเครื่องชั่งดิจิตอล ความละเอียด 2 ตำแหน่ง พร้อมทั้งวัดความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางของชีวมวลไบอ้ออัดเม็ดด้วยเวอร์เนียคาลิเปอร์ นำไปคำนวณค่าความหนาแน่น



ภาพประกอบที่ 3.3 ชุดอัดเชื้อเพลิงชีวมวลแบบเม็ดเดียว



ภาพประกอบที่ 3.4 เครื่องบันทึกค่ากำลังไฟฟ้า

3.4.6 การผลิตไบโอชาร์อัดเม็ด

1) ชั่งมวลไบโอชาร์และไฮโดรชาร์ (ตัวประสาน) ตามเงื่อนไขการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.1 โดยให้มีมวลรวม 10 กรัม

2) ปรับความชื้นของส่วนผสมให้มีค่าร้อยละ 17 ตามวิธีการในข้อ 1) หัวข้อ

3.4.5.1

3) ผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.4.5.1 ข้อ 2) ถึง 6)

4) ดำเนินการซ้ำจนกระทั่งได้ไบโอชาร์อัดเม็ดจำนวนอย่างน้อย 6 ชิ้น แล้วเปลี่ยนเงื่อนไขการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 3.3 จำนวน 6 เงื่อนไข

ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดจากไบอ้อย

เงื่อนไขการอัดเม็ด	ปริมาณไบโอชาร์ (Biochar, B) (wt.%)	ปริมาณไฮโดรชาร์ (Hydrochar, H) (wt.%)
1. B100	100	0
2. B90 : H10	90	10
3. B80 : H20	80	20
4. B70 : H30	70	30
5. B50 : H50	50	50
6. H100	0	100

5) ทดสอบและวิเคราะห์ความหนาแน่นของเชื้อเพลิงอัดเม็ด ตามวิธีการในข้อ 8) หัวข้อ 3.4.5.1

6) วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องถ่ายภาพดิจิทัล

7) วิเคราะห์สัณฐานวิทยาภาคตัดขวางของเชื้อเพลิงอัดเม็ดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 100 เท่า

8) วิเคราะห์ความต้านแรงกดด้วยเครื่องทดสอบแรงกดแบบสามจุด ด้วยความเร็วในการกด 1 มิลลิเมตรต่อนาที จนกระทั่งเชื้อเพลิงอัดเม็ดเกิดการแตกหัก

3.4.7 การศึกษาจลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล

ศึกษาจลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อยแห้ง โดยวิธีการวิเคราะห์พฤติกรรมสลายตัวทางความร้อน/พฤติกรรมทางความร้อน ภายใต้สภาวะบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 50–800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อนเป็น 5 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วนำผลที่ได้จากการทดสอบการสลายตัวด้วยความร้อน มาคำนวณพารามิเตอร์จลนพลศาสตร์คือ พลังงานกระตุ้น ด้วยวิธี Ozawa–Flynn–Wall (OFW) และวิธี Kissinger-Akahira-Sunose method (KAS) ตามสมการที่ (2.26) และ (2.27)

3.5 การวิเคราะห์สมบัติของตัวอย่าง

3.5.1 ผลได้เชิงมวล

ผลได้เชิงมวล (Mass yield) ภายหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการปรับสภาพ คำนวณจากค่ามวลเริ่มต้นของชีวมวลอ้อยก่อนปรับสภาพ เทียบกับภายหลังจากการปรับสภาพดังสมการ (3.1) [132] ส่วนผลได้พลังงาน (Energy yield, EY) เป็นค่าที่บ่งบอกถึงพลังงานที่ได้ภายหลังจากการปรับสภาพซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาณผลได้เชิงมวลและค่าความร้อน คำนวณได้จากสมการ (3.2) ค่าความหนาแน่นพลังงาน (Energy densification, ED) บ่งบอกถึงความหนาแน่นของพลังงานเมื่อเทียบกับชีวมวลก่อนปรับสภาพ คำนวณได้จากสมการ (3.3)

$$MY(\%) = \frac{m_{tor}}{m_{raw}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$EY(\%) = MY \times \frac{HHV_{tor}}{HHV_{raw}} \quad (3.2)$$

$$ED = \frac{EY(\%)}{MY(\%)} \quad (3.3)$$

เมื่อ HHV_{raw} คือ ค่าความร้อนสูงของชีวมวลก่อนการปรับสภาพ (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)

HHV_{tor} คือ ค่าความร้อนสูงของชีวมวลหลังการปรับสภาพ (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)

m_{raw} คือ มวลของชีวมวลใบอ้อยก่อนการปรับสภาพ (กรัม)

m_{tor} คือ มวลของผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ภายหลังจากการปรับสภาพ (กรัม)

3.5.2 ปริมาณลิกโนเซลลูโลส

วิเคราะห์ปริมาณลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulosic content) ซึ่งเป็นองค์ประกอบเส้นใยที่สำคัญได้แก่ เยื่อใยที่ไม่ละลายในสารฟอกที่เป็นกลาง (Neutral detergent fiber, NDF) เยื่อใยที่ไม่ละลายในสารฟอกที่เป็นกรด (Acid detergent fiber, ADF) และลิกนิน (Acid detergent lignin, ADL) วิเคราะห์ด้วยวิธีดีเทอร์เจนท์ (Detergent) ตามวิธีการของ Georing และ Van Soest , Van Soest และคณะ และ AOAC (2000) ดังสมการ (3.4) (3.5) และ (3.6) โดยทำการวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์อาหารสัตว์ ศูนย์วิจัยและพัฒนาอาหารสัตว์นครราชสีมา สำนักพัฒนาอาหารสัตว์ กรมปศุสัตว์

$$\% \text{Hemicellulose} = \% \text{NDF} - \% \text{ADF} \quad (3.4)$$

$$\% \text{Cellulose} = \% \text{ADF} - \% \text{ADL} \quad (3.5)$$

$$\% \text{Lignin} = \% \text{ADL} \quad (3.6)$$

3.5.3 องค์ประกอบแบบประมาณ

การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ประกอบด้วย ปริมาณความชื้น (Moisture content : MC) ปริมาณสารระเหยได้ (Volatile matter content : VM) ปริมาณคาร์บอนคงตัว หรือคาร์บอนเสถียร (Fixed carbon content : FC และ ปริมาณเถ้า (Ash content : Ash) โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Macro thermogravimetric analyzer รุ่น TGA 701 (LECO, USA) ตามมาตรฐาน ASTM E1756-08, E1755-01 และ E872-82 จำนวนการวิเคราะห์ 3 ซ้ำต่อตัวอย่างทดสอบ โดยกำหนดสภาวะที่ใช้ทดสอบคือ ให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เพิ่มขึ้นด้วยอัตราการให้ความร้อน 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะไนโตรเจน จนถึง 107 องศาเซลเซียส และคงที่ไว้ 15 นาที (การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างในขั้นตอนนี้นำไปวิเคราะห์ค่าความชื้น) จากนั้นให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิ 107 จนถึง 950 องศาเซลเซียส (การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างในขั้นตอนนี้นำไปวิเคราะห์ปริมาณสารระเหย) ด้วยอัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที และคงที่ไว้ 7 นาที แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงถึง 600 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะไนโตรเจน จึงให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิ 600 จนถึง 750 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 3 องศาเซลเซียสต่อนาที และคงที่ไว้ 15 นาที ภายใต้สภาวะออกซิเจนที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส (การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างในขั้นตอนนี้ นำไปวิเคราะห์ปริมาณเถ้า) ซึ่งปริมาณคาร์บอนคงตัวได้จากการคำนวณตามสมการ (3.7) ผลการ

ทดสอบที่ได้แสดงค่าเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%, as received basis) โดยวิเคราะห์ที่สำนักเครื่องมือวิทยาศาสตร์และการทดสอบ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

$$\%FC = 100 - (\%MC + \%VM + \%Ash) \quad (3.7)$$

เมื่อ $\%MC$ คือ ร้อยละของปริมาณความชื้น (%)
 $\%VM$ คือ ร้อยละของปริมาณสารระเหย (%)
 $\%Ash$ คือ ร้อยละของปริมาณเถ้า (%)

3.5.4 การวิเคราะห์แบบละเอียดและค่าความร้อน

เป็นการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ที่มีอยู่ในชีวมวลจากอ้อยก่อนและหลังการปรับสภาพ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุ CHNS/O รุ่น flash 2000 ประเทศอิตาลี ตามมาตรฐาน ASTM D4239 จำนวนการวิเคราะห์ 2 ซ้ำต่อตัวอย่างทดสอบ โดยการเผาสารตัวอย่างในบรรยากาศของออกซิเจน ซึ่งจะได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไนโตรเจนออกไซด์และน้ำ โดยที่แก๊สไนโตรเจนออกไซด์จะถูกรีดิวส์เป็นแก๊สไนโตรเจน จากนั้นปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำจะถูกคำนวณเป็นปริมาณของคาร์บอนและไฮโดรเจน โดยมีหัววัดชนิดอินฟราเรดเซลล์ (Infrared cells) เพื่อนำค่าไปคำนวณเป็นปริมาณไนโตรเจน ขณะที่ปริมาณของออกซิเจนคำนวณได้จากสมการ (3.8) ผลการทดสอบที่ได้แสดงค่าเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%, as received basis) โดยวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ผลการวิเคราะห์แบบละเอียด สามารถนำไปใช้ในการประมาณค่าความร้อนสูง (Higher heating value, HHV) ในหน่วยของกิโลจูลต่อกิโลกรัม งานวิจัยนี้อ้างอิงสมการเอมพิริคัล (Empirical) ของ Friedl และคณะ [102] ดังสมการ (3.9) ค่าที่นำมาใช้ในการคำนวณคือ ร้อยละโดยน้ำหนักขององค์ประกอบธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน ที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุแบบละเอียด สมการของ Friedl สร้างจากข้อมูลชีวมวลจำนวน 122 ตัวอย่าง ซึ่งมีค่าปริมาณคาร์บอนเฉลี่ยอยู่ในช่วงร้อยละ 42.6-50.5 ไฮโดรเจนเฉลี่ยในช่วงร้อยละ 5.3-6.3 และมีไนโตรเจน คลอรีน กำมะถัน ในปริมาณ น้อยกว่าร้อยละ 3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนของใบและชานอ้อยมีค่า 44.51 และ 48.42 ตามลำดับ และปริมาณไฮโดรเจนของใบและชานอ้อยมีค่า 6.14 และ 7.32 ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในช่วงของค่าเฉลี่ยดังกล่าวข้างต้น ดังนั้นการเลือกใช้ สมการของ Friedl ในการทำนายค่าความร้อนของใบและชานอ้อยจึงมีความถูกต้องมากขึ้นเนื่องจากมีค่าปริมาณองค์ประกอบอยู่ในขอบเขตของตัวอย่างที่ Friedl และคณะนำมาศึกษา

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%S + \%N + \%MC + \%Ash) \quad (3.8)$$

$$HHV = 5.22C^2 - 319C - 1647H + 38.6CH + 133N + 21028 \quad (3.9)$$

เมื่อ	%C	คือ ร้อยละของปริมาณคาร์บอน (%)
	%H	คือ ร้อยละของปริมาณไฮโดรเจน (%)
	%S	คือ ร้อยละของปริมาณซัลเฟอร์ (%)
	%N	คือ ร้อยละของปริมาณไนโตรเจน (%)
	%O	คือ ร้อยละของปริมาณออกซิเจน (%)

3.5.5 หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ในชีวมวลดิบและชีวมวลที่ผ่านการปรับสภาพ โดยอาศัยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR) เนื่องจากชีวมวลอ้อยทั้งก่อนและหลังผ่านการปรับสภาพได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งจึงเลือกใช้เทคนิค KBr-pellet ในการเตรียมตัวอย่างและวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR Spectrometer) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Nicolet 6700 ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 4000 ถึง 400 ซม.⁻¹ ผลวิเคราะห์แสดงในรูปของร้อยละการส่งผ่าน (Transmittance, %T) โดยวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

3.5.6 อัตราส่วนอะตอมและสูตรโมเลกุล

อัตราส่วนอะตอมคำนวณได้จากร้อยละโดยน้ำหนักขององค์ประกอบธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน ที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียด ในหัวข้อ 3.5.4 มาคำนวณสัดส่วนอะตอมดังสมการ (3.10) และ (3.11) โดยแทนค่าเลขมวลของไฮโดรเจน คาร์บอน และออกซิเจนเป็น 1.00797 12.01115 และ 15.9994 amu ตามลำดับ ขณะที่สูตรโมเลกุล (Molecular formula, CH_xO_y) คือ สูตรเคมีที่แสดงถึงสัญลักษณ์ของธาตุ และจำนวนอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารนั้นใน 1 โมเลกุล คำนวณได้จากอัตราส่วนโดยโมล ด้วยการนำร้อยละโดยน้ำหนักขององค์ประกอบธาตุนั้นๆ หารด้วยมวลอะตอมของแต่ละธาตุ และนำจำนวนโมลที่ต่ำที่สุดหารตลอด โดยมีเกณฑ์ในการปัดเลขทศนิยมคือ ถ้าค่าเลขทศนิยมมากกว่า 0.8 ให้ปัดขึ้นเป็น 1 ถ้าค่าเลขทศนิยมน้อยกว่า 0.2 ให้ปัดลงเป็น 0 ถ้าค่าเลขทศนิยมอยู่ระหว่าง 0.2 - 0.8 ให้นำตัวเลขที่มีค่าน้อยที่สุดมาคูณกับอัตราส่วนโดยโมลให้มีค่าใกล้เคียงกับจุดที่ต้องการปัด

$$\text{O/C molar ratio} = \frac{\% \text{O} / \text{atomic mass of oxygen}}{\% \text{C} / \text{atomic mass of carbon}} \quad (3.10)$$

$$\text{H/C molar ratio} = \frac{\% \text{H} / \text{atomic mass of hydrogen}}{\% \text{C} / \text{atomic mass of carbon}} \quad (3.11)$$

3.5.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเชื้อเพลิงอัดเม็ด

วิธีการเตรียมชิ้นงานเพื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของเชื้อเพลิงอัดเม็ดนั้น ทำได้โดยใช้ฟอร์เซป (Forceps) จับยึดเชื้อเพลิงอัดเม็ดทั้งสองด้าน แล้วบิดให้หักแบ่งครึ่งในแนวรัศมี โดยนำด้านซึ่งเป็นภาคตัดขวางตั้งขึ้นและนำชิ้นงานมาติดลงบนแผ่นทองเหลืองที่ติดเทปคาร์บอน จากนั้นใช้โลหะฉาบลงบนตัวอย่างภายใต้สภาวะสุญญากาศเพื่อทำให้เกิดสภาพการนำไฟฟ้า ด้วยเครื่องฉาบทอง (Sputter coater) ยี่ห้อ SPI จึงนำไปทำการตรวจสอบสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6460LV เพื่อศึกษาลักษณะการยึดเกาะของไบโอชาร์อัดเม็ดที่ใช้ตัวประสานเป็นไฮโดรคาร์ที่อัตราส่วนผสมค่าต่างๆ

3.5.8 ความต้านทานแรงกด

วิเคราะห์ความต้านทานแรงกดของเชื้อเพลิงอัดเม็ดด้วยเครื่องทดสอบเนกประสงค์ ยี่ห้อ LLOYD รุ่น LR50K ประเทศอังกฤษ โหลดเซลล์ (Load cell) ขนาด 50 กิโลนิวตัน อัตราเร็วในการกด 1 มิลลิเมตรต่อนาที โดยวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการทดสอบวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องมือและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

3.5.9 การวิเคราะห์ไฮโดรโฟบิซิตี

ไฮโดรโฟบิซิตี (Hydrophobicity analysis) ของเชื้อเพลิงอัดเม็ดคือ ภาวะของเชื้อเพลิงอัดเม็ดที่มีความชอบน้ำต่ำ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยการทดสอบการดูดซึมน้ำ ตัวอย่างเชื้อเพลิงอัดเม็ดที่นำมาวิเคราะห์ได้แก่ ชีวมวลไบอ้ออัดเม็ด และไบโอชาร์อัดเม็ดที่สัดส่วนการใช้ตัวประสานต่างๆ ตามตารางที่ 3.3 โดยทดสอบเงื่อนไข 3 ข้อ วิธีทดสอบเริ่มต้นจากการชั่งน้ำหนักของตัวอย่างเชื้อเพลิงอัดเม็ดโดยใช้เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.01 กรัม ยี่ห้อ OHAUS รุ่น PA413 (Pioneer) แล้วบันทึกเป็นมวลของตัวอย่าง (m_{sample}) เติมน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร ในถ้วยอลูมิเนียมขนาด 50 มิลลิลิตร นำตัวอย่างเชื้อเพลิงอัดเม็ดลงไปแช่ในน้ำ แล้วจับเวลานาน 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาวางพักบนผ้าเพื่อซับน้ำส่วนเกิน แล้วชั่งตัวอย่างเชื้อเพลิงอัดเม็ดภายหลังการดูดซึมน้ำเพื่อจะได้ทราบปริมาณน้ำที่ถูกดูดซึม แล้วคำนวณร้อยละการดูดซึมน้ำจากสมการ (3.12)

$$\text{Water absorbed (\%)} = \left(\frac{m_{\text{H}_2\text{O absorbed}}}{m_{\text{sample}}} \right) \times 100 \quad (3.12)$$

3.6 การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

เปรียบเทียบและวิเคราะห์ผลความแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยสมบัติต่างๆ ของแต่ละเงื่อนไขการทดลอง โดยใช้สถิติการวิเคราะห์ความแปรปรวนแบบทางเดียว (one-way ANOVA) เมื่อข้อมูลมีการกระจายปกติและมีความแปรปรวนเท่ากัน (Homogeneity of variance) ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 และเปรียบเทียบความแตกต่างรายคู่โดยวิธีการทดสอบของทูกีย์ (Tukey's HSD) [133] ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป SPSS

3.7 การศึกษาจลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อย

3.7.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อย

การวิจัยนี้ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อย โดยวิธีวิเคราะห์พฤติกรรมสลายตัวทางความร้อน/พฤติกรรมทางความร้อนแบบนอนไอโซเทอร์มอล ด้วยเครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิตามความร้อน รุ่น TGA 701 ยี่ห้อ LECO ประเทศสหรัฐอเมริกา ภายใต้สภาวะบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 25–800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน (β) คงที่ 3 ระดับคือ 5 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วสร้างกราฟการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ (TGA) และกราฟอัตราการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ (DTG)

3.7.2 การคำนวณพารามิเตอร์จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อย

ค่าพารามิเตอร์จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนที่คำนวณจากแบบจำลอง Kissinger– Akahira – Sunose (KAS) และแบบจำลอง Flynn – Wall – Ozawa (FWO) ได้แก่ ค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) และค่าแฟกเตอร์ความถี่ (A) ที่คอนเวอร์ชัน α ต่างๆ มีขั้นตอนการคำนวณดังนี้

3.7.2.1 วิธีการคำนวณพลังงานกระตุ้น

1) คำนวณค่าคอนเวอร์ชัน α จากผลการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อย โดยวิธีการวิเคราะห์พฤติกรรมสลายตัวทางความร้อนแบบนอนไอโซเทอร์มอล

2) อ่านค่า T_α จากข้อมูลการวิเคราะห์ TGA ที่ค่า α เท่ากับ 0.1, 0.2, ..., 0.9 ของค่า β นั้นๆ

3) แทนค่า T_α และ β ในสมการ (2.26) และ (2.27) ของแบบจำลอง FWO และแบบจำลอง KAS

4) พล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \beta$ กับ $1/T$ ของแบบจำลอง OFW จากสมการ (2.26) และกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\beta/T^2)$ กับ $1/T$ ของแบบจำลอง KAS จากสมการ (2.27)

5) คำนวณค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลของแบบจำลอง OFW จากความชันของกราฟเส้นตรงซึ่งเท่ากับ $-1.052(E_a/R)$ และคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นของแบบจำลอง KAS จากความชันของกราฟเส้นตรงซึ่งเท่ากับ $-E_a/R$

3.7.2.2 วิธีการคำนวณค่าแฟกเตอร์ความถี่

การคำนวณค่าแฟกเตอร์ความถี่ที่คอนเวอร์ชัน α ต่างๆ มีขั้นตอนการคำนวณดังนี้

1) อ่านค่าจุดตัดแกน y จากกราฟความสัมพันธ์ของสมการ (2.26) และ (2.27) ที่ได้จากข้อ 3.7.2.1 ของแบบจำลอง FWO และแบบจำลอง KAS

2) แทนค่าพลังงานกระตุ้น ที่ได้จากหัวข้อ 3.7.2.1 และใช้รูปแบบอันดับของปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction) [118] โดยแทนค่ารูปแบบจำลอง

ปฏิกิริยา $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ ในพารามิเตอร์ $\ln\left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right]$ และ $\ln\left[\frac{AR}{E_ag(\alpha)}\right]$

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการปรับปรุงคุณภาพด้านเชื้อเพลิงของชีวมวลจากอ้อยด้วยกระบวนการทอรรีแฟกซ์และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน พร้อมทั้งวิเคราะห์เปรียบเทียบสมบัติด้านเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้จากทั้งสองกระบวนการ อีกทั้งผลิตเชื้อเพลิงไบโอชาร์อัดเม็ด ตลอดจนศึกษาจลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลดังกล่าว โดยมีผลการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

4.1 สมบัติพื้นฐานของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อย

ชีวมวลเป็นวัสดุลิกโนเซลลูโลสิก (Lignocellulosic materials) ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 3 ชนิดคือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ชานอ้อยมีส่วนประกอบเป็นขุยอ้อยและเส้นใยอ้อย ส่วนใบอ้อยมีเพียงท่อน้ำเลี้ยงซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้มีลักษณะความเป็นเส้นใยและความแข็งแรงที่แตกต่างกัน ดังผลวิเคราะห์ปริมาณลิกโนเซลลูโลสิกของชีวมวลใบและชานอ้อยในตารางที่ 4.1 ผลการศึกษาพบว่า ใบอ้อยมีสัดส่วนของปริมาณเซลลูโลสมากที่สุด รองลงมาคือเฮมิเซลลูโลส โดยมีค่าเป็นร้อยละ 41.41 และ 36.68 ตามลำดับ ส่วนชานอ้อยมีสัดส่วนของปริมาณเซลลูโลสมากที่สุดเช่นกัน รองลงมาคือเฮมิเซลลูโลส โดยมีค่าเป็นร้อยละ 55.22 และ 26.25 ตามลำดับ เป็นที่ทราบกันดีว่าชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินสูงสามารถนำมาใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงพลังงานสูงได้ อย่างไรก็ตาม สัดส่วนของปริมาณลิกนินของใบอ้อยและชานอ้อยที่พบในการศึกษานี้มีค่าร้อยละ 6.39 และ 14.23 ตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่าวัสดุประเภทไม้ซึ่งมีลิกนินประมาณร้อยละ 25 [134] แต่เมื่อพิจารณาวัสดุชีวมวลอื่นๆ ที่มีไม้ประเภทไม้ (Non-wood materials) ล้วนมีปริมาณลิกนินต่ำเช่นกัน เช่น เส้นใยกล้วย เปลือกถั่วเหลือง ใบสับปะรด ใบป่านศรนารายณ์ ใบอะบาคา (Abaca leaf) และใบคูรว (Curaua leaf) มีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 4.9–7.7 [135] สังเกตได้ว่าชานอ้อยมีสัดส่วนของปริมาณลิกนินสูงกว่าใบอ้อยเนื่องจากชานอ้อยเป็นเศษเหลือของลำต้นจากกระบวนการที่บั่นเอาอ้อยซึ่งส่วนนอกสุดของต้นอ้อยเป็นส่วนที่มีความแข็งมากเรียกว่า เปลือก (Hard rind) ประกอบด้วยเซลล์ผิวหนาซึ่งมีลิกนินเป็นส่วนประกอบที่สำคัญ ชั้นในเป็นส่วนประกอบที่เรียกว่า เนื้ออ้อย (Flesh) และไฟเบอร์หรือเส้นใย (Fiber) แต่ความหนาแน่นของเส้นใยมีมากที่บริเวณใกล้เปลือก ขณะที่ใบอ้อยมีเพียงเส้นใบ (Vein) แตกแขนงออกมาจากเส้นกลางใบ (Midrib) เพื่อลำเลียงสารต่างๆ จากท่อน้ำเลี้ยงไปสู่ทุกๆ เซลล์ของใบได้ทั่วถึง เป็นส่วนของพืชที่ได้มีความแข็ง ดังนั้นจึงพบปริมาณลิกนินในสัดส่วน

ที่ไม่มากนัก ปริมาณลิกนินของชานอ้อยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sanjuán และคณะ [136] ที่ศึกษาโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยและขุยจากชานอ้อยพันธุ์เม็กซิกันพบว่า เส้นใยอ้อยและขุยอ้อยมีสัดส่วนของลิกนินเป็นองค์ประกอบในปริมาณร้อยละ 17.7 และ 16.1 ตามลำดับ ซึ่งปริมาณลิกนินที่แตกต่างกันส่งผลถึงค่าความร้อน [34] ของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อย กล่าวคือ ชานอ้อยมีปริมาณลิกนินสูงกว่าใบอ้อย ดังนั้นจึงมีค่าความร้อนสูงกว่าใบอ้อยด้วยเช่นกัน ดังผลการคำนวณในตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่าชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อยมีค่าความร้อนสูงเป็น 17.69 และ 18.43 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 สมบัติบางประการของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อย

Analysis	Sugarcane leaf	Sugarcane bagasse	Sugarcane bagasse [137]	Sugarcane bagasse [138]	Sugarcane bagasse [139]
Proximate analysis (wt.%, dry basis)					
Moisture (wt.%, as received)	6.96±0.02	8.35±0.03	8.5		8.58
Fixed Carbon	15.33±0.42	14.53±0.18	13.4	13.15	13.05
Volatiles	74.89±0.41	83.33±0.51	82.4	83.65	74.82
Ash	9.78±0.13	2.13±0.32	4.2	3.2	3.56
Elemental analysis (wt.%, dry basis)					
C	44.51±0.14	48.42±0.23	47.3	45.38	43.35
H	6.14±0.01	7.32±0.13	5.7	5.96	6.25
N	0.65±0.08	0.32±0.05	0.4	0.15	-
O	38.76±0.08	42.62±0.10	46.7	45.21	45.79
S	0.16±0.02	0.11±0.04	-	0.1	0.05
LHV (MJ/kg)	16.35±0.04	16.91±0.01	-	17	
HHV (MJ/kg)	17.69±0.05	18.43±0.03	18.1	19	18.70
O/C	0.65	0.66			
H/C	1.66	1.81			
Molecular formula	C _{1.5} H _{2.5} O	C _{1.5} H _{2.7} O			
Chemical analysis (Major components) (wt.%, dry basis)					
Cellulose	41.41±0.18	55.22±0.62			
Hemicellulose	36.68±0.38	26.25±0.76			
Lignin	6.39±0.19	14.23±0.21			
Other*	15.53±0.01	4.30±0.35			

ปัจจัยที่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญในกระบวนการปรับสภาพทางความร้อนเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการมีค่าสูงขึ้นคือ ความชื้น และสารระเหย จากตารางที่ 4.1 ความชื้นของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อย มีค่าใกล้เคียงกันคือร้อยละ 6.96 และ 8.35 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาคาร์บอนคงตัวและสารระเหยซึ่งเป็นองค์ประกอบในชีวมวลที่เผาไหม้ได้พบว่า ชีวมวลใบอ้อยมีปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงกว่าชานอ้อยเล็กน้อยคือร้อยละ 15.33 และ 14.53 ตามลำดับ ขณะที่ชานอ้อยมีสัดส่วนของสารระเหยสูงกว่าใบอ้อยคือ มีค่าเป็นร้อยละ 83.33 และ 74.89 ตามลำดับ ซึ่งถือว่าปริมาณสารระเหยในชีวมวลจากอ้อยทั้งสองส่วนมีค่าสูงเช่นเดียวกับชีวมวลประเภทอื่น เช่น แกลบและไม้ มีปริมาณสารระเหยเป็นร้อยละ 70.64 [140] และ 85.4 ตามลำดับ สารระเหยในชีวมวลช่วยให้เกิดการลุกติดไฟได้ง่ายเมื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพเพื่อการเผาไหม้ [141] และการที่มีปริมาณสารระเหยในสัดส่วนที่สูงนั้นหมายถึง สามารถนำไปปรับสภาพด้วยกระบวนการไพโรไลซิสเพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพได้อีกด้วย

ถ้ำคือ ส่วนประกอบของสารอนินทรีย์ที่มีอยู่เดิมในชีวมวลที่ถูกออกซิไดซ์สมบูรณ์ จากผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.1 พบว่า ชีวมวลใบอ้อยมีปริมาณถ้ำร้อยละ 9.78 ส่วนชีวมวลชานอ้อยมีปริมาณถ้ำต่ำกว่าคือร้อยละ 2.13 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Granados [142] และ Das [143] ที่พบว่า ชานอ้อยมีปริมาณถ้ำร้อยละ 2.04 และ 1.94 ตามลำดับ ปัจจัยหนึ่งที่สูงผลให้ชีวมวลใบอ้อยมีปริมาณถ้ำสูงกว่าชานอ้อยเนื่องจากชานอ้อยคือเศษเหลือของลำต้นอ้อยที่มีลักษณะเป็นเส้นใยซึ่งมีลิกนินเป็นองค์ประกอบมากกว่าส่วนอื่นๆ ของอ้อย ดังนั้นภายหลังจากการเผาไหม้ที่สมบูรณ์จึงเหลือถ้ำในปริมาณที่น้อยกว่าใบอ้อย หากถ้ำมีปริมาณมากจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการเผาไหม้เมื่อนำไปใช้ในการผลิตพลังงานความร้อนเนื่องจากถ้ำเป็นส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้และส่งผลให้ประสิทธิภาพของระบบเผาไหม้ลดลง

ชีวมวลใบอ้อยมีองค์ประกอบเป็นคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนเท่ากับร้อยละ 44.51 6.14 และ 38.76 ตามลำดับ ขณะที่ชานอ้อยมีองค์ประกอบดังกล่าวเป็นร้อยละ 48.42 7.32 และ 42.62 ตามลำดับ ซึ่งมีสัดส่วนสูงกว่าใบอ้อยในทุกองค์ประกอบ สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ชานอ้อยของ Boer [137] Gao [138] และ Machado [139] ปริมาณคาร์บอนในชีวมวลส่งผลโดยตรงต่อคุณสมบัติทางความร้อนของเชื้อเพลิงแข็งในรูปของค่าความร้อน โดยค่าความร้อนจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณคาร์บอนมีค่ามากขึ้นเนื่องจากคาร์บอนเป็นองค์ประกอบที่สามารถเผาไหม้และปลดปล่อยพลังงานในรูปความร้อน เมื่อพิจารณาใบอ้อยพบว่ามีองค์ประกอบใกล้เคียงกับเศษวัสดุทางการเกษตรเช่นเดียวกันคือ ฟางข้าว ซึ่ง Agar และคณะ [144] ได้ศึกษาและพบว่าฟางข้าวมีองค์ประกอบทางเคมีเป็นคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนเป็นร้อยละ 44.60 5.57 และ 39.89 ตามลำดับ

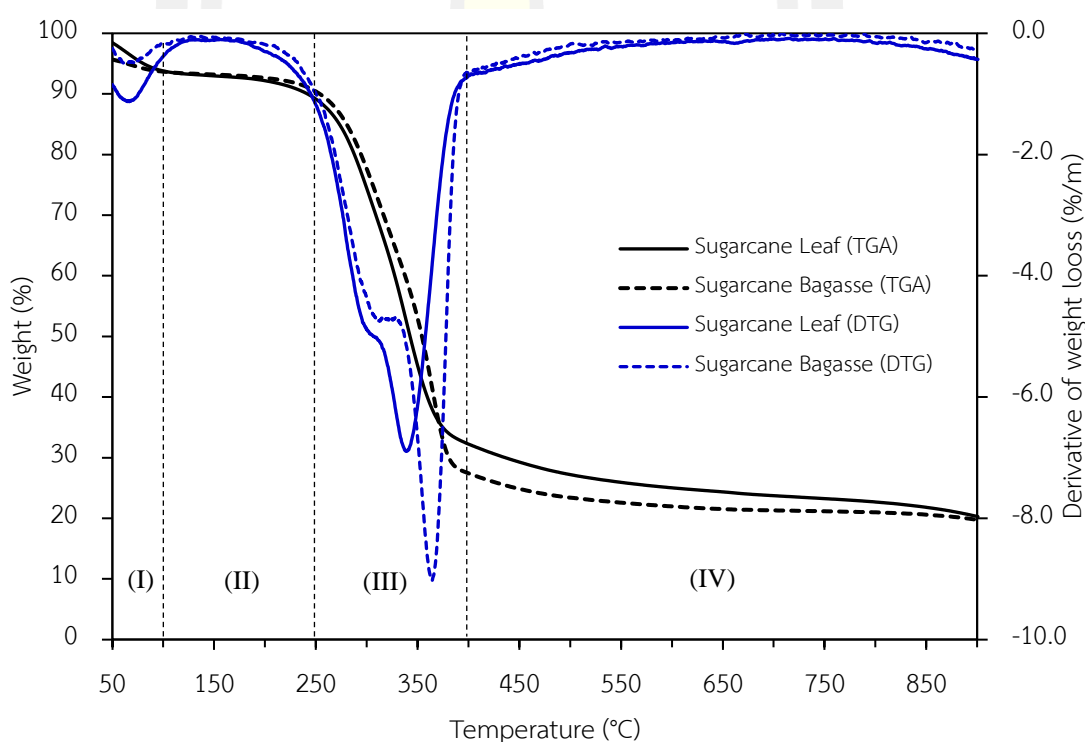
ปริมาณออกซิเจนของชีวมวลใบอ้อยมีค่าน้อยกว่าชานอ้อยเล็กน้อยคือร้อยละ 38.76 และ 42.62 ตามลำดับ ซึ่งออกซิเจนที่พบในชีวมวลนั้นอยู่ในรูปของทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยทั่วไปพบในรูปของ น้ำ ซิลิเกต คาร์บอนेट และกลุ่มของสารคาร์บอนิล (Carbonyl) ปริมาณออกซิเจนสอดคล้องกับค่าความร้อนของชีวมวลเนื่องจากการสลายพันธะออกซิเจนในเชื้อเพลิงของแข็งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้พลังงานความร้อนหรือดูดความร้อน (Endothermic reaction) เพื่อให้เกิดการแตกตัว (Decomposition) ของพันธะ ดังนั้นในขณะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงจึงส่งผลให้ค่าความร้อนที่ได้จากเชื้อเพลิงมีค่าลดลงเนื่องจากสูญเสียบางส่วนไปกับการใช้เพื่อสลายตัวของออกซิเจน [131]

ชีวมวลใบอ้อยมีองค์ประกอบเป็นไฮโดรเจน กำมะถัน และไนโตรเจน ในสัดส่วนร้อยละ 6.14 0.65 และ 0.16 ตามลำดับ ขณะที่ชานอ้อยมีองค์ประกอบดังกล่าวเป็นร้อยละ 7.32 0.32 และ 0.11 ตามลำดับ ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีเหล่านี้มีสัดส่วนน้อยมากเมื่อเทียบกับสัดส่วนของคาร์บอนและออกซิเจนในชีวมวลใบและชานอ้อย ไฮโดรเจนในชีวมวลเป็นส่วนหนึ่งของความชื้นซึ่งพบอยู่ทั้งในรูปของสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เมื่อนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้ พันธะในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะแตกตัว ไฮโดรเจนจะรวมกับออกซิเจนก่อตัวเป็นไอน้ำ จากนั้นคาร์บอนจะรวมตัวกับออกซิเจนที่เหลือ ซึ่งจะก่อตัวเป็นคาร์บอนแข็งหรือกลายเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งเป็นแก๊สพิษที่ไม่มีสีและกลิ่น สามารถเข้าไปเกาะแน่นกับฮีโมโกลบินในเลือดแทนที่ออกซิเจนหากสูดดมเข้าสู่ร่างกายจำนวนมากเป็นอันตรายแก่ชีวิตเนื่องจากขาดออกซิเจนในการหายใจ แม้ว่าสัดส่วนของกำมะถันและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบที่มีน้อยในชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อย แต่มีความสำคัญเนื่องจากเป็นสาเหตุที่ก่อให้เกิดสารพิษขณะเผาไหม้เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และกำมะถันที่เผาไหม้ในออกซิเจนจะได้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) เป็นผลิตภัณฑ์หลักและเป็นสาเหตุของฝนกรด อีกทั้งการเผาไหม้ไนโตรเจนเป็นสาเหตุที่ก่อให้เกิดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x)

อัตราส่วนอะตอมออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) ของชีวมวลใบและชานอ้อยมีค่าเป็น 0.65 และ 0.66 ตามลำดับ ขณะที่อัตราส่วนอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) ของชีวมวลใบและชานอ้อยมีค่าเป็น 1.66 และ 1.81 ตามลำดับ จะเห็นว่าอัตราส่วนอะตอม H/C ของใบและชานอ้อยยังเป็นค่าที่ไม่เหมาะสมสำหรับการใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งเนื่องจากอัตราส่วน O/C และ H/C ที่เหมาะสมควรมีค่าต่ำกว่า 1.0 [145] อีกทั้งเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนอะตอม O/C และ H/C ของถ่านหินลิกไนต์ซึ่งมีค่าในช่วง 0.2–0.38 และ 0.8–1.3 ตามลำดับ [131] พบว่าอัตราส่วนอะตอมของชีวมวลใบและชานอ้อยยังคงมีค่าสูงกว่าอยู่มาก ดังนั้นในการนำชีวมวลดังกล่าวมาใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวมวลจึงจำเป็นต้องทำการปรับปรุงคุณภาพของชีวมวลเพื่อให้สามารถเผาไหม้ร่วมกับถ่านหินในระดับอุตสาหกรรมได้ตลอดจนเพื่อให้สามารถใช้ประโยชน์จากชีวมวลได้อย่างคุ้มค่า

4.2 เงื่อนไขที่เหมาะสมในการปรับสภาพทางความร้อน

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อน (TGA) และผลอนุพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (DTG) ของชีวมวลใบและชานอ้อยแสดงดังภาพประกอบที่ 4.1 พบว่าแบ่งช่วงการสลายตัวได้เป็น 4 ช่วง ช่วงแรกเกิดขึ้นระหว่างอุณหภูมิ 50–100 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับพีคแรกในกราฟ DTG พบพฤติกรรมนี้ได้ในกระบวนการทำแห้งเพื่อลดความชื้น ในช่วงนี้น้ำหนักของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อยสูญเสียไปร้อยละ 1.99–4.66 ช่วงที่สองเกิดขึ้นระหว่างอุณหภูมิ 100–250 องศาเซลเซียส น้ำหนักของชีวมวลตัวอย่างสูญเสียไปร้อยละ 3.26–4.64 ช่วงที่สามเกิดขึ้นระหว่างอุณหภูมิ 250–400 องศาเซลเซียส ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของลิกโนเซลลูโลสในชีวมวลโดยเฉพาะ เฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลส



ภาพประกอบที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อย

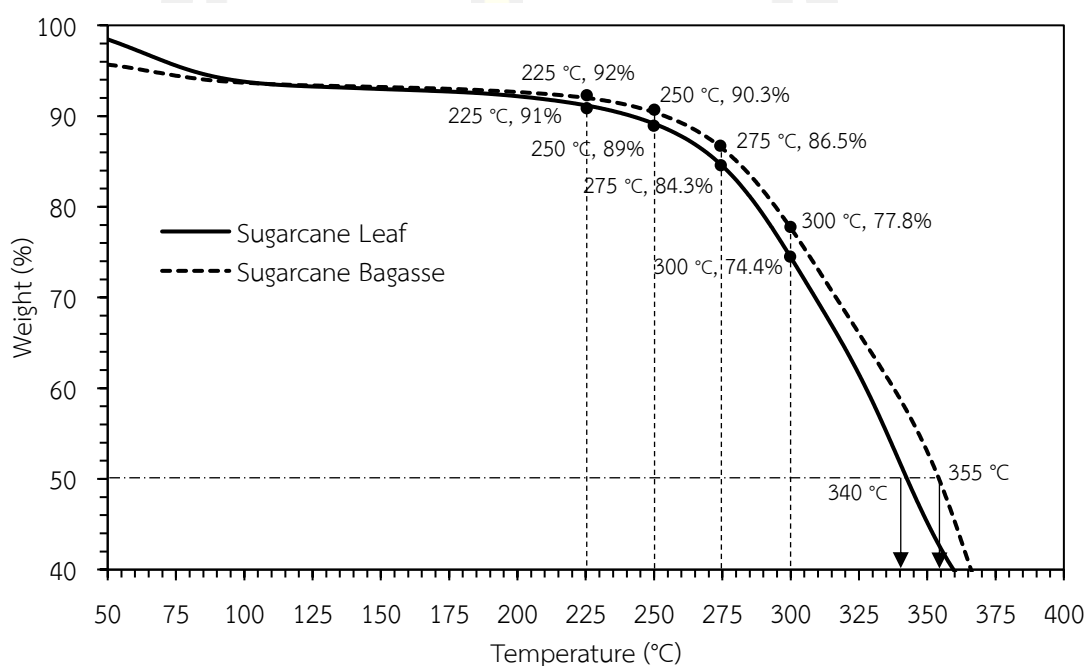
การสูญเสียมวลส่วนใหญ่เกิดขึ้นในช่วงที่สามเนื่องจากอุณหภูมิในช่วงนี้ส่งผลให้องค์ประกอบทางเคมีเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อยมีการสูญเสียมวลไปมากที่สุดที่อุณหภูมิประมาณ 339.47 และ 364.13 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การที่ชานอ้อยมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดที่สูงกว่าใบอ้อยเป็นผลมาจาก ชานอ้อยมีปริมาณองค์ประกอบซึ่งเป็น

เซลลูโลสในสัดส่วนที่มากกว่าเฮมิเซลลูโลส (ดังตารางที่ 4.1) ขณะที่ไบอ้อยมีปริมาณองค์ประกอบดังกล่าวที่ใกล้เคียงกัน และเนื่องจากเซลลูโลสมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงกว่าเฮมิเซลลูโลส ดังผลการศึกษา Yang และคณะ ที่พบว่าเซลลูโลสสลายตัวที่อุณหภูมิในช่วง 315–400 องศาเซลเซียส ขณะที่เฮมิเซลลูโลสสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าคือในช่วงอุณหภูมิ 220–315 องศาเซลเซียส [111] ดังนั้นการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลชานอ้อยจึงเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าไบอ้อยและสลายตัวได้มากในช่วงที่สาม สอดคล้องกับมวลของชีวมวลชานอ้อยสูญหายไปในช่วงนี้ร้อยละ 63.00 ซึ่งมากกว่าการสลายตัวของไบอ้อย (ร้อยละ 56.93)

ช่วงที่สี่เริ่มต้นจากอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และต่อเนื่องไปจนถึงอุณหภูมิสุดท้าย การสลายตัวอยู่ในระดับต่ำมากซึ่งเป็นช่วงการสลายตัวของเซลลูโลสและลิกนินเพียงบางส่วน ปริมาณผลิตภัณฑ์ของแข็งสุดท้ายของชีวมวลไบอ้อยและชานอ้อยที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละ 20.30 และ 19.75 โดยน้ำหนัก รูปแบบการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลจากอ้อยซึ่งเป็นชีวมวลประเภทที่มีไซ้ประเภทไม้สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Patel และคณะ [146] ซึ่งพบว่าปริมาณของแข็งเมื่อสิ้นสุดกระบวนการไพโรไลซิสของฟางข้าวสาลีและข้าวโพด พบว่ามีค่าร้อยละ 23.31 และ 25.36 ตามลำดับ การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลจากอ้อยทั้งสองชนิดบ่งชี้ว่า การปรับสภาพควรดำเนินการในช่วงอุณหภูมิ 250 ถึง 350 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับช่วงที่ชีวมวลมีการสูญเสียมวลไปมากที่สุดนั่นคือ เป็นช่วงที่เกิดการสลายตัวทางความร้อนของสารอินทรีย์ในชีวมวลมากที่สุด

ช่วงอุณหภูมิในกระบวนการทอรรีแฟกชันสามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วง [147]; (1) ช่วงอุณหภูมิต่ำ (200–235 องศาเซลเซียส), (2) ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (235–275 องศาเซลเซียส) และ (3) ช่วงอุณหภูมิสูง (275–320 องศาเซลเซียส) เมื่อพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลซึ่งประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 3 ชนิดคือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน การสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวได้มากและรุนแรงทำให้ผลได้เชิงมวลในส่วนที่เป็นของแข็งมีค่าลดต่ำลงมาก ดังนั้นเพื่อกำหนดอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้เพื่อปรับสภาพชีวมวลจากอ้อยด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชัน จึงควรพิจารณาช่วงอุณหภูมิดังกล่าวข้างต้นร่วมกับผลการทดสอบพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลจากอ้อยในช่วงอุณหภูมิ 200–300 องศาเซลเซียส ดังภาพประกอบที่ 4.2 พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 50–200 องศาเซลเซียส ปริมาณผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งมีค่าเปลี่ยนแปลงไม่มากนักนั่นคือ ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวยังไม่สามารถทำให้ลิกโนเซลลูโลสในชีวมวลเกิดการสลายตัวเมื่อเทียบกับในช่วงอุณหภูมิ 250–300 องศาเซลเซียส ซึ่งปริมาณผลได้เชิงมวลของแข็งมีค่าลดลงเหลือประมาณร้อยละ 74–78 ของชีวมวลดิบตั้งต้น และลดลงต่ำกว่าร้อยละ 50 เมื่ออุณหภูมิในการปรับสภาพชีวมวลไบอ้อยและชานอ้อยมีค่าสูงกว่า 340 องศาเซลเซียส และ 355 องศา-

เซลเซียส ตามลำดับ ดังนั้นจึงเป็นปัจจัยในการพิจารณาช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการทอรีรีแฟกชัน ควรเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เฮมิเซลลูโลสเริ่มเกิดการสลายตัว และเพิ่มขึ้นขั้นละ 25 องศาเซลเซียส จนถึง 300 องศาเซลเซียส จำนวน 4 ระดับคือ 225 250 275 และ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นระดับอุณหภูมิที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการสลายตัวของลิกโนเซลลูโลสและปริมาณผลได้เชิงมวลของแข็งที่มากกว่าร้อยละ 50 หากดำเนินการปรับสภาพที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส จะส่งผลกระทบต่อผลผลิตของผลิตภัณฑ์ในรูปแบบแข็งซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักในกาปรับสภาพเพื่อผลิตเชื้อเพลิงแข็งคุณภาพสูง



ภาพประกอบที่ 4.2 การสลายตัวทางความร้อนของชานอ้อยและใบอ้อย

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอไนเซชันเป็นการปรับสภาพทางความร้อนด้วยน้ำในสภาวะวิกฤตภายใต้ช่วงอุณหภูมิต่ำถึงปานกลางคือ 180–260 องศาเซลเซียส ในระหว่างการปรับสภาพ เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสจะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 160–180 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยามีค่ามากกว่า 200 องศาเซลเซียส การสลายตัวของมวลส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นเนื่องจากการสลายตัวของเซลลูโลส [148] ดังนั้นในการศึกษานี้ จึงเลือก 175 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิเริ่มต้นเพื่อให้สอดคล้องกับการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและเพิ่มขึ้นขั้นละ 25 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิสูง เพื่อเปรียบเทียบคุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพจากกระบวนการทั้งสอง อุณหภูมิสูงสุดของการปรับสภาพควรมีค่าไม่เกิน 260 องศาเซลเซียส และควรเป็นอุณหภูมิที่ซ้อนทับกับอุณหภูมิที่ใช้ปรับสภาพในกระบวนการทอรีรีแฟกชัน ดังนั้นจึงทำการศึกษาอุณหภูมิใน

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน 4 ระดับคือ 175 200 225 และ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งซ้อนทับกันในช่วงอุณหภูมิ 225 และ 250 องศาเซลเซียส

4.3 การปรับสภาพชีวมวลด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน

4.3.1 ลักษณะทางกายภาพของผลิตภัณฑ์

การสลายตัวทางความร้อนที่สำคัญของชีวมวลขึ้นอยู่กับสมบัติของชีวมวลและอุณหภูมิของปฏิกิริยาในระหว่างการปรับสภาพ ดังนั้นผลของอุณหภูมิในปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนแปลงของสีและปริมาณผลได้เชิงมวลของผลิตภัณฑ์ซึ่งจากกระบวนการทอรรีแฟกชัน (ไบโอชาร์) และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน (ไฮโดรชาร์) จากชีวมวลอ้อยจึงมีลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกัน ภายหลังจากการปรับสภาพด้วยกระบวนการทั้งสอง พบการเปลี่ยนสีของทั้งใบและชานอ้อยที่อุณหภูมิต่างๆ ดังภาพประกอบที่ 4.3 โดยเปลี่ยนจากสีน้ำตาลอ่อนเป็นสีน้ำตาลเข้มหรือสีดำขึ้นอยู่กับระดับอุณหภูมิในปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ของแข็งเริ่มเปลี่ยนเป็นสีดำ เห็นได้ชัดว่าอุณหภูมิในปฏิกิริยายังมีค่าสูงขึ้น สีของผลิตภัณฑ์ที่ถูกปรับสภาพจะยิ่งเข้มขึ้น ในระหว่างการปรับสภาพทางความร้อนจะเกิดการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและนำไปสู่การเปลี่ยนสีของชีวมวล เนื่องจากการสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กรดอะซิติก ฟีนอล และความชื้น สีของชีวมวลจากอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพแล้วในการศึกษานี้สอดคล้องกับผลการปรับสภาพชานอ้อย ชังข้าวโพด และฟางข้าว [142] ซึ่งสีของชีวมวลภายหลังจากการปรับสภาพสามารถใช้เป็นตัวบ่งชี้สมบัติการเป็นเชื้อเพลิง เช่น ชีวมวลที่มีสีเข้ม มักพบว่ามีย่านสูงด้วยเช่นกัน [149]

4.3.2 ปริมาณลิกโนเซลลูโลส

องค์ประกอบหลักของชีวมวลซึ่งเป็นวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulosic) คือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และอื่น ๆ (สารสกัดและเถ้า) ตารางที่ 4.2 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลจากใบและชานอ้อยรวมถึงไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากอ้อยภายหลังจากการปรับสภาพที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งชีวมวลใบอ้อยแห้งมีปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน เป็นร้อยละ 41.41 36.68 และ 6.39 ตามลำดับ ขณะที่ชีวมวลชานอ้อยมีปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน เป็นร้อยละ 55.22 26.25 และ 14.23 ตามลำดับ ภายหลังจากการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 175–250 องศาเซลเซียส พบว่าไฮโดรชาร์จากใบอ้อยมีปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ในช่วงร้อยละ 27.59–58.31, 1.47–15.62 และ 10.00–28.30 ตามลำดับ ส่วนไฮโดรชาร์จากชานอ้อยมีปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ในช่วงร้อยละ 44.53–52.97, 1.40–21.62 และ 18.00–28.30 ตามลำดับ ภายหลังจากการปรับ

สภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิ 225–300 องศาเซลเซียส พบว่าไบโอชาร์จากใบอ้อย มีปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ในช่วงร้อยละ 23.99–48.30, 0.66–36.65 และ 8.25–60.18 ตามลำดับ ส่วนไบโอชาร์จากขานอ้อยมีปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ในช่วงร้อยละ 51.47–58.09, 1.08–20.71 และ 14.42–41.21 ตามลำดับ ผลการศึกษาบ่งชี้ว่า ปริมาณเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสในตัวอย่างไฮโดรชาร์และไบโอชาร์มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อ อุณหภูมิในปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นระหว่างการปรับสภาพ โดยเฉพาะการลดลงของปริมาณเฮมิเซลลูโลส

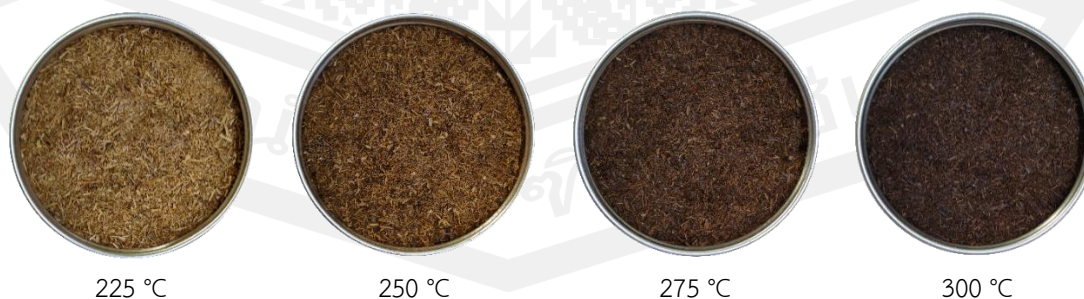
(a) Raw sugarcane leaves and bagasse



(b) Hydrothermal carbonization



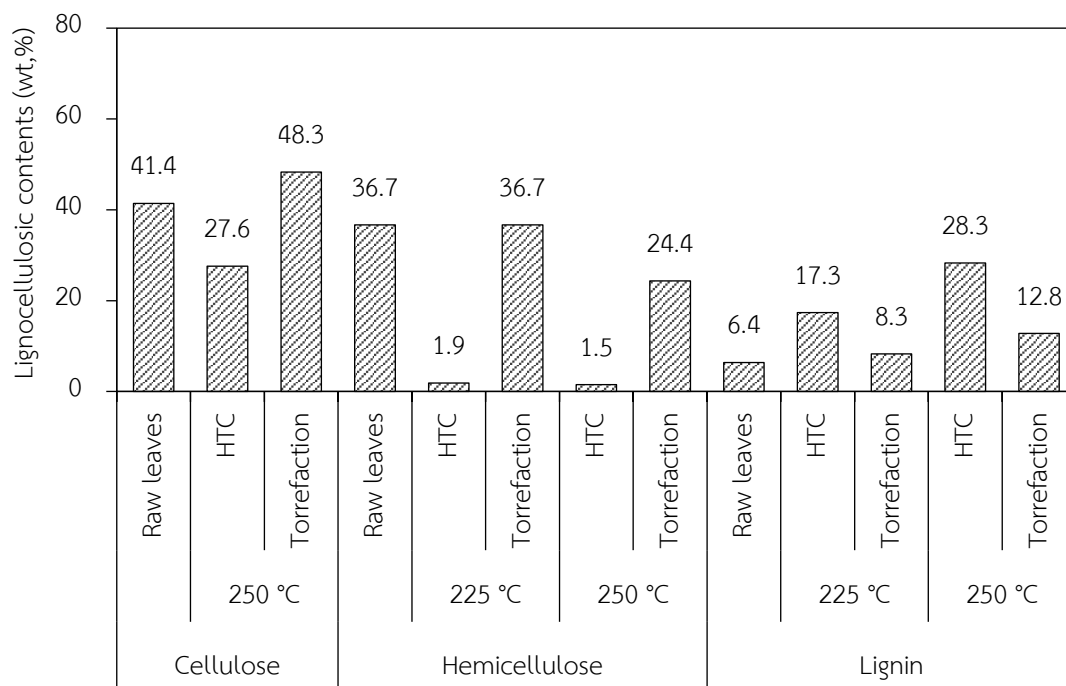
(c) Torrefaction



ภาพประกอบที่ 4.3 ตัวอย่างของชีวมวลใบอ้อย ไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากใบอ้อยที่อุณหภูมิต่างๆ

สังเกตพบการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสเกิดขึ้นอย่างมากในผลิตภัณฑ์ไฮโดรซาร์จากไบอ้อยและชานอ้อยเมื่อเทียบกับการปรับสภาพด้วยกระบวนการเทอร์รีแฟกชัน เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอิเล็กโตรเนกาติวิตีของโมเลกุลออกซิเจนจะมีขั้วน้อยลง ทำให้น้ำทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนในชีวมวลได้มากขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว [150] เฮมิเซลลูโลสถูกแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซและของเหลวอย่างสมบูรณ์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ไฮโดรซาร์แสดงระดับการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสที่สูงกว่าไบโอซาร์อย่างมีนัยสำคัญที่อุณหภูมิเดียวกัน เนื่องจากน้ำในสภาวะวิกฤตที่อุณหภูมิ 220–300 องศาเซลเซียส มีโอกาสเป็นทั้งตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยา [150] ดังนั้นจึงมีปฏิกิริยาตอบสนองและมีประสิทธิภาพมากในการทำลายพันธะไกลโคซิดิก (Glycosidic) ของเฮมิเซลลูโลส ส่งผลให้ปริมาณเฮมิเซลลูโลสของไฮโดรซาร์และไบโอซาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส มีค่าลดลงเป็นร้อยละ 1.86 และ 24.35 ตามลำดับ สอดคล้องกับการลดลงของปริมาณเฮมิเซลลูโลสของไฮโดรซาร์และไบโอซาร์จากชานอ้อยที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส มีค่าลดลงเป็นร้อยละ 1.40 และ 13.44 ตามลำดับ

การสลายตัวของเซลลูโลสเกิดขึ้นที่อุณหภูมิการปรับสภาพที่สูงกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส ดังแสดงในตารางที่ 4.2 การสลายตัวของเซลลูโลสเกิดขึ้นได้รุนแรงในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันมากกว่าในกระบวนการเทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิสูงกว่า 225 องศาเซลเซียส ตัวอย่างเช่น ปริมาณเซลลูโลสของไฮโดรซาร์จากไบอ้อยซึ่งปรับสภาพที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส มีค่าลดลงเป็นร้อยละ 27.59 ขณะที่ไบโอซาร์จากไบอ้อยเกิดการสลายตัวได้น้อยกว่าไฮโดรซาร์โดยมีค่าลดลงเป็นร้อยละ 48.30 ที่อุณหภูมิเดียวกัน ดังภาพประกอบที่ 4.4 เป็นไปได้ว่าค่าคงที่ไอออไนเซชันของน้ำ (Ionization constant) จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและมีค่าสูงสุดที่ใกล้อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส [151] ส่วนการสลายตัวของเซลลูโลสซึ่งเกิดจากการปรับสภาพด้วยกระบวนการเทอร์รีแฟกชันเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 275 องศาเซลเซียส ดังเช่นการลดลงของปริมาณเซลลูโลสของไบโอซาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละ 46.06 และลดลงเป็นร้อยละ 23.99 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สรุปได้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันมีอิทธิพลต่อการสลายตัวของเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิต่ำได้ดีกว่ากระบวนการเทอร์รีแฟกชัน



ภาพประกอบที่ 4.4 ร้อยละปริมาณลิกโนเซลลูโลสของชีวมวลใบอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพ

จากภาพประกอบที่ 4.4 ปริมาณลิกนินของไฮโดรชาร์จากใบอ้อยที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส มีสัดส่วนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 17.33 เป็น 28.30 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ขณะที่ปริมาณลิกนินที่อุณหภูมิเดียวกันของตัวอย่างไบโอชาร์จากใบอ้อยมีสัดส่วนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 8.25 ที่ 225 องศาเซลเซียส เป็นร้อยละ 12.76 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส นั่นคือการสลายตัวขององค์ประกอบหลักทางเคมีของชีวมวลใบอ้อยเกิดขึ้นได้รุนแรงในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันมากกว่ากระบวนการทอร์รีแฟกชัน การเพิ่มขึ้นของปริมาณลิกนินมิได้เกิดขึ้นในระหว่างการปรับสภาพแต่เกิดจากการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและสารสกัดออกจากชีวมวล ดังนั้นเมื่อพิจารณาเป็นสัดส่วนจึงพบว่าลิกนินมีสัดส่วนเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของปริมาณลิกนินเมื่ออุณหภูมิในการปรับสภาพมีค่าสูงขึ้นส่งผลต่อการสูงขึ้นของปริมาณคาร์บอนคงตัวและปริมาณคาร์บอนซึ่งพิจารณาได้จากองค์ประกอบแบบละเอียดและแบบประมาณ

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลดิบ ไบโอสาร์ และไฮโดรซาร์จากอ้อย

Conditions	Chemical composition (wt.%, dry basis)			
	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Other
Raw Sugarcane leaf	41.41±0.18	36.68±0.38	6.39±0.19	15.53±0.01
HTC				
175 °C	58.31±0.33	15.62±0.04	10.00±0.11	16.08±0.25
200 °C	61.38±0.00	2.13±0.00	15.05±0.00	21.44±0.00
225 °C	57.14±1.22	1.86±0.45	17.33±0.64	23.68±0.13
250 °C	27.59±0.06	1.47±0.08	28.30±0.04	42.65±0.11
Torrefaction				
225 °C	43.12±0.13	36.65±0.04	8.25±0.16	11.98±0.07
250 °C	48.30±1.28	24.35±0.14	12.76±0.86	14.60±0.56
275 °C	46.06±2.16	4.01±0.68	36.53±2.90	13.40±0.06
300 °C	23.99±1.32	0.66±0.33	60.18±0.38	15.18±0.61
Raw Sugarcane bagasse	55.22±0.62	26.25±0.76	14.23±0.21	4.30±0.35
HTC				
175 °C	52.97±0.17	21.62±0.04	18.00±0.11	7.42±0.09
200 °C	59.00±0.03	12.13±0.82	20.55±0.24	8.32±1.09
225 °C	65.50±0.38	2.40±0.21	25.33±0.64	6.78±0.06
250 °C	44.53±0.08	1.40±0.25	28.30±0.04	25.78±0.22
Torrefaction				
225 °C	58.09±0.69	20.71±0.59	14.42±0.18	6.79±0.08
250 °C	55.11±0.25	13.44±0.75	19.46±0.16	12.00±0.34
275 °C	51.98±0.38	8.38±1.76	27.53±0.27	12.12±1.11
300 °C	51.47±0.33	1.08±0.37	41.21±0.23	6.24±0.28

ตามที่กล่าวไว้ข้างต้น การสลายตัวขององค์ประกอบหลักของวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส (เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน) ขึ้นอยู่กับตัวกลางที่ทำปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการอย่างมีนัยสำคัญ กระบวนการหลักที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัว คือ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) และดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) [152] การสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสมีความสำคัญในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันเนื่องจากเกิดการถ่ายโอนความร้อนได้มากระหว่างชีวมวลกับตัวทำละลาย (น้ำ) และมีพื้นผิวสัมผัสมากเนื่องจากตัวกลางเป็นของเหลว [58]

นอกจากนี้ สารประกอบอินทรีย์และอินทรีย์ที่สกัดได้บางชนิดได้ถูกกำจัดออกไปเนื่องจากสามารถสลายตัวได้มากในน้ำที่อยู่ในสภาวะกึ่งวิกฤต [153] นอกจากนี้ การสลายตัวด้วยความร้อนของสารอินทรีย์ในชีวมวลยังสัมพันธ์กับลักษณะโครงสร้างทางเคมีของสารนั้น ซึ่งเฮมิเซลลูโลสประกอบด้วย กลูโคส กาแลกโตส แมนโนส ไฮโดรลิก ซึ่งล้วนเป็นแซ็กคาไรด์ที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นสายโซ่ที่มีกิ่งก้าน เป็นโครงสร้างแบบอสัณฐาน ที่จัดเรียงตัวไม่มีระเบียบ จึงส่งผลให้เกิดการแตกตัวของพันธะได้ง่าย ต่างจากเซลลูโลสที่มีโครงสร้างประกอบด้วยกลูโคสต่อกันเป็นสายโซ่ยาว ไม่มีกิ่งก้านเรียงตัวเป็นระเบียบจึงทนต่อความร้อนได้สูงกว่าเฮมิเซลลูโลส ส่วนลิกนินมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยวงแหวนอะโรมาติกที่มีกิ่งก้านมากมายจึงเกิดการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมากคือ 160–900 องศาเซลเซียส [111]

4.3.3 ผลได้เชิงมวล

การสลายตัวที่สำคัญของชีวมวลขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของชีวมวลและอุณหภูมิของปฏิกิริยาในระหว่างการปรับสภาพ ซึ่งผลของอุณหภูมิในปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณผลได้เชิงมวลของไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากไบโอและชานอ้อยภายหลังกระบวนการปรับสภาพดังตารางที่ 4.3 แสดงผลได้เชิงมวลจากชีวมวลไบโออ้อยที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการเทอร์รีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิในปฏิกิริยาต่างๆ พบว่าผลได้เชิงมวลของไฮโดรชาร์และไบโอชาร์จากไบโออ้อย มีปริมาณอยู่ในช่วงร้อยละ 34.54–62.20 และร้อยละ 52.45–88.63 ตามลำดับ ขณะที่ผลได้เชิงมวลของไฮโดรชาร์และไบโอชาร์จากชานอ้อย มีค่าในช่วงร้อยละ 37.10–63.10 และ 62.53–89.65 ตามลำดับ

ผลได้เชิงมวลมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่ออุณหภูมิในปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น ที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส ผลได้เชิงมวลของไบโอชาร์จากไบโออ้อยมีค่าลดลงจากร้อยละ 88.63 เป็น 82.05 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เนื่องจากความรุนแรงของอุณหภูมิในการปรับสภาพ ในทำนองเดียวกันผลได้เชิงมวลของไฮโดรชาร์จากไบโออ้อยมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิในปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น โดยผลได้เชิงมวลมีค่าเป็นร้อยละ 41.84 และ 34.54 ที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส และ 250 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่าผลได้เชิงมวลของไบโอชาร์ ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ปริมาณโฮโลเซลลูโลส (Holocellulose) ของไบโออ้อยมีค่าเป็นร้อยละ 78.09 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้องค์ประกอบทางเคมีส่วนใหญ่มีความคงตัวทางความร้อนต่ำและเกิดการสลายตัวได้ง่ายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน การที่ผลได้เชิงมวลไฮโดรชาร์จากไบโออ้อยมีค่าต่ำ สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Siruru และคณะ ซึ่งศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันของกากสาเกที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และพบว่าผลได้เชิงมวลมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 31.54–52.02 [154] การลดลงของผลได้

เชิงมวลและพลังงานภายหลังการปรับสภาพสามารถอธิบายได้ว่า ไบโอโพลีเมอร์เชิงโครงสร้างของชีวมวลลิกโนเซลลูโลสเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูง [155]

ตารางที่ 4.3 ผลได้เชิงมวลของชีวมวลจากอ้อยภายหลังการปรับสภาพทางความร้อน

Conditions	Sugarcane leaf	Sugarcane bagasse
HTC		
175 °C	62.20±7.73	63.10±0.00
200 °C	50.33±2.18	53.95±1.77
225 °C	41.84±6.63	47.70±0.85
250 °C	34.54±1.46	37.10±0.85
Torrefaction		
225 °C	88.63±0.25	89.65±0.85
250 °C	82.05±0.07	84.20±0.78
275 °C	67.85±0.35	72.63±0.53
300 °C	52.45±0.78	62.53±0.88

จากการเปรียบเทียบปริมาณผลได้เชิงมวลของไบโอชาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าร้อยละ 88.63 กับผลได้เชิงมวลของไฮโดรชาร์ที่อุณหภูมิเดียวกันซึ่งมีปริมาณผลได้เชิงมวลต่ำกว่าคือร้อยละ 41.84 พิสูจน์ได้ว่าเอมิเซลลูโลสเกิดการสลายตัวอย่างมีนัยสำคัญในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน ผลการศึกษานี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณเส้นใยในตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิในปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณเอมิเซลลูโลสของไฮโดรชาร์จากไบอ้อยมีค่าลดลงจากร้อยละ 36.68 เป็น 1.47 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งคิดเป็นปริมาณการสลายตัวร้อยละ 95.99 นอกจากนี้ การลดลงของผลได้เชิงมวลเกิดจากการสลายตัวบางส่วนของเซลลูโลสด้วยเช่นกัน พิจารณาได้จากปริมาณเซลลูโลสในผลิตภัณฑ์ไฮโดรชาร์และไบโอชาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส มีค่าลดลงร้อยละ 33.37 และ 42.06 ตามลำดับเมื่อเทียบกับชีวมวลดิบ เมื่อพิจารณาที่เงื่อนไขการทดลองเดียวกัน (เช่น อุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยา) พบแนวโน้มของปริมาณผลได้เชิงมวลของไฮโดรชาร์มีค่าต่ำกว่าไบโอชาร์อย่างมากเนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนของไฮโดรเซลลูโลส โดยเฉพาะอย่างยิ่งการสลายตัวของเอมิเซลลูโลส แนวโน้มเช่นนี้สังเกตพบได้เช่นเดียวกันในการศึกษาของ Merzari และคณะ [156] ซึ่งรายงานว่าผลได้

เชิงมวลของต้นอะกาเว (Agave) ที่ได้จากการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอน-เซชันที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละ 34.8 นอกจากนี้ผลได้เชิงมวลที่เป็นของแข็งแล้วยังได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวและก๊าซอีกด้วย ซึ่งมีองค์ประกอบเป็นกรดอะซิติก กรดไกลโคลิก และเอทานอล [156] ผลได้เชิงมวลในส่วนหนึ่งของเหลวเหล่านี้จำเป็นที่จะต้องทำการบำบัดหรือปรับสภาพเพิ่มเติม เช่น การย่อยแบบไม่ใช้ออกซิเจน เพื่อลดมลพิษและการนำไปผลิตก๊าซชีวภาพ [157] CO₂ เป็นแก๊สที่เกิดขึ้นในกระบวนการซึ่งมีสัดส่วนมากที่สุด นอกจากนี้ในผลิตภัณฑ์แก๊สยังมี CO, CH₄ และ H₂ ปรากฏอยู่ด้วย [158] ก๊าซที่เกิดขึ้นสามารถกำจัดออกได้โดยใช้ระบบบำบัดอากาศแบบเปียกหรือระบบควบแน่นเพื่อลดกลิ่นและการปล่อยก๊าซเรือนกระจก ส่วนหนึ่งของก๊าซที่ติดไฟได้ที่เกิดขึ้นในระหว่างการทอรรีแฟกชันสามารถรีไซเคิลและนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ เช่น ก๊าซชีวมวล (Torgas)

4.3.4 องค์ประกอบแบบประมาณและอัตราส่วนเชื้อเพลิง

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณและอัตราส่วนเชื้อเพลิง (คาร์บอนคงตัว/สารระเหย) ของชีวมวลใบและชานอ้อย อีกทั้งไบโอชาร์และไฮโดรชาร์ภายหลังการปรับสภาพแสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอน-เซชันส่งผลให้ปริมาณความชื้น คาร์บอนคงตัว สารระเหย และเถ้าของไฮโดรชาร์จากใบอ้อยมีค่าในช่วงร้อยละ 0.83–1.44, 14.14–29.64, 61.37–79.66 และ 6.19–8.99 ตามลำดับ ส่วนไฮโดรชาร์จากชานอ้อยมีค่าในช่วงร้อยละ 0.94–1.35, 13.44–37.09, 60.78–85.60 และ 0.96–2.13 ตามลำดับ ขณะที่ภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันส่งผลให้ปริมาณ ความชื้น คาร์บอนคงตัว สารระเหย และเถ้าของไบโอชาร์จากใบอ้อยมีค่าในช่วงร้อยละ 1.32–1.57, 16.04–31.86, 50.51–73.78 และ 10.19–17.62 ตามลำดับ และไบโอชาร์จากชานอ้อยมีค่าในช่วงร้อยละ 1.39–2.41, 14.63–25.68, 71.05–84.19 และ 1.18–3.27 ตามลำดับ สรุปได้ว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในกระบวนการปรับสภาพส่งผลต่อการลดลงของปริมาณสารระเหยและการเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนคงตัวของไบโอชาร์และไฮโดรชาร์อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติเมื่อเทียบกับชีวมวลที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ เมื่อพิจารณาไบโอชาร์จากใบอ้อยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่ามีคาร์บอนคงตัวและสารระเหยในปริมาณร้อยละ 31.86 และ 50.51 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Conag และคณะ [159] ที่พบว่าคาร์บอนคงตัวและสารระเหยของไบโอชาร์ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที มีค่าร้อยละ 31.95 และ 51.23 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบแบบประมาณและอัตราส่วนเชื้อเพลิงของชีวมวลที่ผ่านการปรับสภาพ

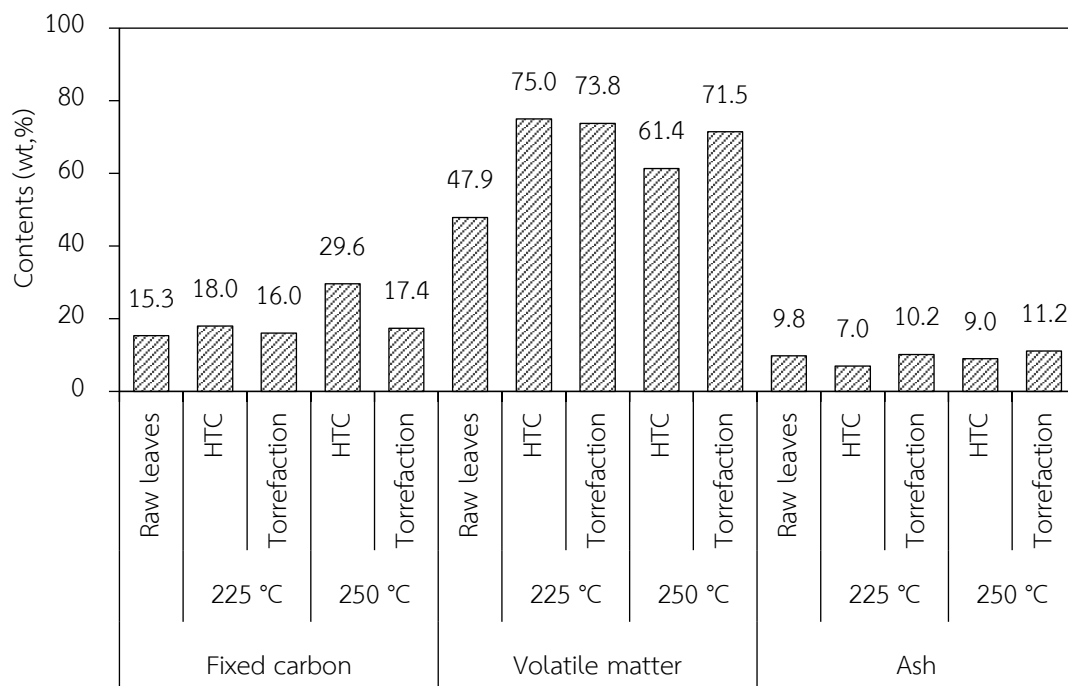
Conditions	Proximate analysis (wt.%, dry basis)				Fuel ratio (FC/VM)
	MC*	FC	VM	Ash	
Raw leaf	6.96±0.02	15.33±0.42	74.89±0.41	9.78±0.13	0.20
HTC					
175 °C	1.43±0.04	14.14±0.41	79.66±0.08	6.19±0.32	0.18
200 °C	1.44±0.11	15.36±0.31	77.56±0.68	7.09±0.37	0.20
225 °C	1.05±0.09	18.03±0.37	74.99±0.27	6.98±0.12	0.24
250 °C	0.83±0.08	29.64±0.24	61.37±0.14	8.99±0.10	0.48
Torrefaction					
225 °C	1.37±0.11	16.04±0.09	73.78±0.12	10.19±0.14	0.22
250 °C	1.32±0.11	17.38±0.43	71.47±0.51	11.15±0.14	0.24
275 °C	1.39±0.10	22.71±0.44	63.64±0.53	13.64±0.20	0.36
300 °C	1.57±0.05	31.86±0.29	50.51±0.31	17.62±0.13	0.63
Raw Bagasse	8.35±0.03	14.53±0.18	83.33±0.51	2.13±0.32	0.17
HTC					
175 °C	1.32±0.01	13.44±0.03	85.60±0.05	0.96±0.01	0.16
200 °C	0.94±0.11	14.39±0.16	84.59±0.17	1.02±0.00	0.17
225 °C	1.21±0.09	18.57±0.25	80.12±0.05	1.18±0.01	0.23
250 °C	1.35±0.03	37.09±0.17	60.78±0.23	2.13±0.06	0.61
Torrefaction					
225 °C	1.39±0.10	14.63±0.17	84.19±0.18	1.18±0.03	0.17
250 °C	1.56±0.10	15.28±0.47	82.95±0.49	1.78±0.04	0.18
275 °C	1.83±0.12	20.08±0.24	77.40±0.21	2.52±0.03	0.26
300 °C	2.41±0.07	25.68±0.13	71.05±0.20	3.27±0.11	0.36

* as received basis.

องค์ประกอบส่วนหนึ่งของชีวมวลดิบจะสลายตัวเป็นสารระเหยเนื่องจากเกิดการสลายตัวด้วยความร้อนของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส ดังนั้นจึงสังเกตเห็นการลดลงอย่างมีนัยสำคัญของปริมาณระเหยในผลิตภัณฑ์ของแข็ง ขณะที่ปริมาณคาร์บอนคงตัวและถ่านมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากสัดส่วนของสารระเหยได้ถูกกำจัดออกไปจากชีวมวล ข้อสรุปนี้สอดคล้องกับปริมาณผลได้เชิงมวลที่มีค่าลดลงเนื่องจากการที่ชีวมวลจากอ้อยมีปริมาณสารระเหยอยู่มากในชีวมวลซึ่งประมาณร้อยละ 30 ของมวลจะสูญเสียไปจากการสลายตัวได้ของสารระเหย ส่วนใหญ่สลายตัวไปเป็นแก๊ส CO₂ และแก๊ส

ชนิดที่ควบแน่นได้ [160] ตามที่ทราบกันว่าชีวมวลที่มีปริมาณสารระเหยสูงมักถูกใช้เป็นตัวบ่งชี้ถึงความง่ายในการเผาไหม้โดยตรงและการเผาไหม้ร่วมกับถ่านหิน ความแตกต่างอย่างมากในอัตราส่วนสารระเหยในชีวมวลและถ่านหินนำไปสู่การเผาไหม้ที่เกิดการแยกส่วน ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ลดลงและปล่อยมลพิษสูงขึ้น [161] เนื่องจากความแตกต่างของปริมาณสารระเหย ความหนาแน่นรวม ค่าความร้อน และอุณหภูมิการเผาไหม้ การปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกซ์ส่งผลให้ปริมาณเถ้ามีค่าสูงขึ้นอย่างมากตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในปฏิกิริยาเนื่องจากการปลดปล่อยสารระเหย

ผลของการปรับสภาพทางความร้อน ทำให้ปริมาณเถ้ามีค่าสูงขึ้นในตัวอย่างไบโอชาร์ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.4 เนื่องจากผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ลดลงระหว่างการปรับสภาพ ทำให้เกิดการสะสมของธาตุโลหะ [162] ดังนั้นปริมาณเถ้าจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ในขณะที่ไฮโดรคาร์บอนมีปริมาณเถ้าลดลงซึ่งไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันมีปริมาณเถ้าต่ำกว่าชีวมวลไบอ้อยและตัวอย่างไบโอชาร์อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ นั่นคือสารประกอบอนินทรีย์ในผลิตภัณฑ์ของแข็งที่กลายเป็นเถ้าภายหลังการเผาไหม้สามารถกำจัดให้มีค่าลดลงได้โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน ตัวอย่างเช่น ปริมาณเถ้า (ร้อยละ 6.98) ของตัวอย่างไฮโดรคาร์บอนจากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส นั้นมีค่าต่ำกว่าตัวอย่างไบโอชาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส (ร้อยละ 10.19) และชีวมวลไบอ้อย (ร้อยละ 9.78) เป็นอย่างมาก แม้ว่าปริมาณเถ้าจะสูงขึ้นในระหว่างการปรับสภาพ แต่ปริมาณเถ้าของไฮโดรคาร์บอนมีค่าต่ำกว่าปริมาณเถ้าของชีวมวลไบอ้อยและไบโอชาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิเดียวกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังภาพประกอบที่ 4.5 นั่นคือกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันสามารถกำจัดปริมาณเถ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ และเนื่องจากเถ้าทำให้เกิดปัญหาในการเผาไหม้ เช่น ตะกรัน การกัดกร่อน [163] ดังนั้นการกำจัดเถ้าด้วยตัวกลางที่เป็นของเหลวภายใต้สภาวะน้ำวิกฤตยิ่งยวดนั้นจึงมีประสิทธิภาพในการลดปริมาณเถ้าได้มากกว่ากระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ทำให้เกิดการสะสมของสารอนินทรีย์ในผลิตภัณฑ์ไบโอชาร์ [164]



ภาพประกอบที่ 4.5 ร้อยละองค์ประกอบแบบประมาณของไบอ้อยและไบอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพ

อัตราส่วนเชื้อเพลิงหมายถึงอัตราส่วน คาร์บอนคงตัวต่อสารระเหย (FC/VM) ซึ่งเป็นตัวแปรที่สำคัญเมื่อใช้ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ผ่านการปรับสภาพทางความร้อนเป็นเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ เนื่องจากจะระบุประเภทการเผาไหม้ที่อาจเกิดขึ้นในกระบวนการได้ อัตราส่วนเชื้อเพลิงของไฮโดรคาร์และไบโอชาร์จากไบอ้อยมีค่าในช่วง 0.18–0.48 และ 0.22–0.63 ตามลำดับ และจากชานอ้อยมีค่าในช่วง 0.16–0.61 และ 0.17–0.36 ตามลำดับ ขณะที่อัตราส่วนเชื้อเพลิงของชีวมวลไบอ้อยและชานอ้อยมีค่าเป็น 0.20 และ 0.17 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาอัตราส่วนเชื้อเพลิงของไบโอชาร์และไฮโดรคาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส มีค่า 0.24 และ 0.48 ตามลำดับ และอัตราส่วนเชื้อเพลิงของไบโอชาร์และไฮโดรคาร์จากชานอ้อยที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส มีค่า 0.18 และ 0.61 ตามลำดับ พบว่าให้ผลที่สอดคล้องกันคือการปรับสภาพชีวมวลจากไบและชานอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันส่งผลต่อค่าอัตราส่วนเชื้อเพลิงสูงกว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชัน

ชีวมวลทั่วไปมีสารระเหยในปริมาณสูงและคาร์บอนคงตัวค่อนข้างต่ำ จึงทำให้อัตราส่วนเชื้อเพลิงของชีวมวลมีค่าไม่สูงมากนัก เป็นที่ยอมรับกันว่าอัตราส่วนเชื้อเพลิงชีวมวลที่ต่ำมักส่งผลให้เกิดเปลวไฟขณะเผาไหม้มากขึ้น การเผาไหม้ของถ่านน้อยลงและเผาไหม้ได้ไม่นาน ในทางตรงกันข้ามปริมาณสารระเหยที่ลดลงและปริมาณคาร์บอนคงตัวที่สูงขึ้นของไบโอชาร์และไฮโดรคาร์ที่ผ่านการปรับสภาพทำให้เกิดความเสถียรในการเผาไหม้ได้มากกว่า อัตราส่วนเชื้อเพลิงของถ่านหินมีค่าในช่วง

0.5-3.0 [149] เมื่อเทียบกับไฮโดรซาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และไบโอซาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งมีอัตราส่วนเชื้อเพลิงเป็น 0.48 และ 0.63 ตามลำดับ ทำให้ระบุได้ว่าการปรับสภาพชีวมวลไบอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอไนเซชันที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สามารถผลิตผลิตภัณฑ์ของแข็งที่เหมาะสมในการเผาใช้สามารถผลิตผลิตภัณฑ์ ส่วนการปรับสภาพชานอ้อยที่ส่งผลให้มีค่าอัตราส่วนเชื้อเพลิงอยู่ในช่วงของถ่านหินพบเพียงเงื่อนไขเดียวคือ ปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอไนเซชันที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งส่งผลให้ไฮโดรซาร์จากชานอ้อยมีอัตราส่วนเชื้อเพลิงเป็น 0.61

4.3.5 องค์ประกอบแบบละเอียด

องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลเป็นตัวแปรที่ส่งผลต่อสมบัติด้านเชื้อเพลิงของชีวมวล ทั้งก่อนและหลังการปรับสภาพทางความร้อน โดยทั่วไปในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งซึ่งมีปริมาณออกซิเจนต่ำและคาร์บอนสูงจะมีสมบัติการเป็นเชื้อเพลิงที่ดี องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลจากอ้อย ทั้งก่อนและหลังปรับสภาพที่วิเคราะห์ในการศึกษานี้ ได้แก่ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และ กำมะถัน (S) ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่า ปริมาณ C H N O และ S ในชีวมวลไบอ้อยมีค่าเป็นร้อยละ 44.51 6.14 0.65 38.76 และ 0.16 ตามลำดับ และในชีวมวลชานอ้อยมีค่าเป็นร้อยละ 46.22 6.96 0.30 45.26 และ 0.11 ตามลำดับ

ภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอไนเซชันในช่วงอุณหภูมิ 175-225 องศาเซลเซียส พบว่าไฮโดรซาร์จากไบอ้อยมีปริมาณ C H N O และ S อยู่ในช่วงร้อยละ 45.95-57.33, 5.90-6.45, 0.40-0.56, 27.12-40.94 และ 0.06-0.09 ตามลำดับ และไฮโดรซาร์จากชานอ้อยมีปริมาณ C H N O และ S อยู่ในช่วงร้อยละ 48.38-59.68, 5.75-6.59, 0.21-0.30, 32.09-43.67 และ 0.05-0.14 ตามลำดับ ส่วนภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันในช่วงอุณหภูมิ 225-300 องศาเซลเซียส พบว่าไบโอซาร์จากไบอ้อยมีปริมาณ C H N O และ S อยู่ในช่วงร้อยละ 45.50-56.08, 4.66-5.29, 0.54-0.75, 20.67-38.34 และ 0.17-0.22 ตามลำดับ และไบโอซาร์จากชานอ้อยมีปริมาณ C H N O และ S อยู่ในช่วงร้อยละ 46.43-53.32, 6.10-6.66, 0.26-0.43, 36.83-45.35 และ 0.01-0.12 ตามลำดับ

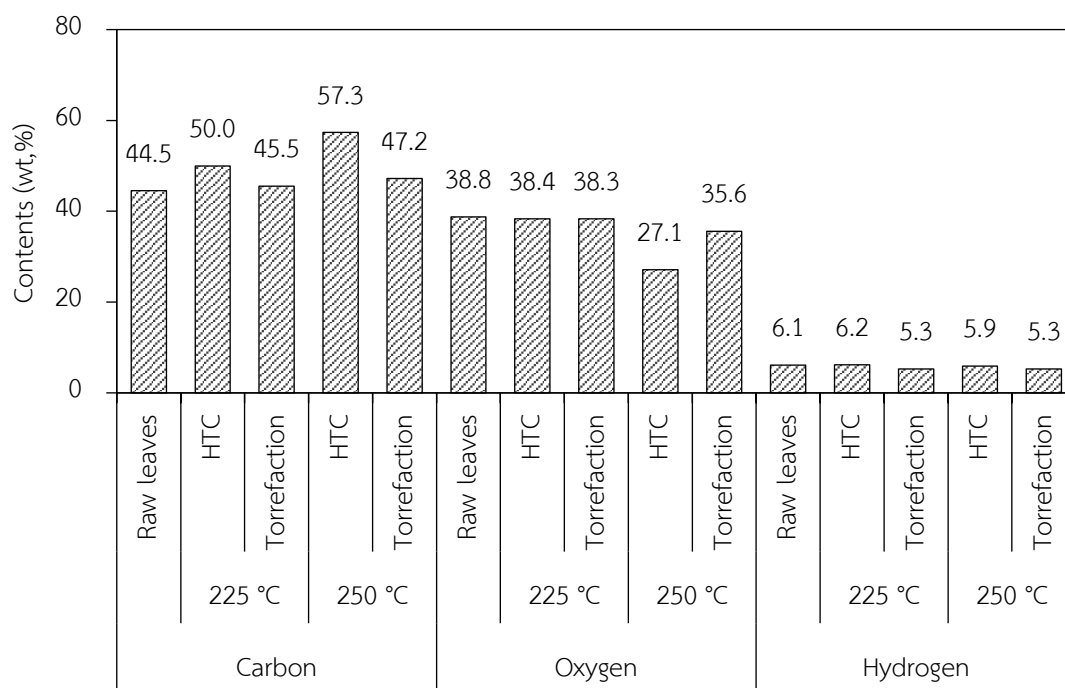
ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบแบบละเอียดและค่าความร้อนของชีวมวลย่อยที่ผ่านการปรับสภาพ

Conditions	Composition (wt.%, dry basis)					HHV (MJ/kg)
	C	H	N	O*	S	
Raw leaf	44.51±0.14	6.14±0.01	0.65±0.08	38.76±0.08	0.16±0.02	17.69±0.05
HTC						
175 °C	45.96±0.15	6.45±0.09	0.40±0.02	40.94±0.12	0.07±0.00	18.26±0.05
200 °C	47.73±0.28	6.28±0.04	0.47±0.01	38.35±0.14	0.07±0.00	18.98±0.12
225 °C	49.98±0.04	6.20±0.03	0.44±0.00	36.33±0.04	0.06±0.00	19.93±0.01
250 °C	57.33±0.31	5.90±0.07	0.56±0.00	27.12±0.10	0.09±0.00	23.31±0.20
Torrefaction						
225 °C	45.50±0.07	5.25±0.15	0.54±0.02	38.34±0.08	0.17±0.00	17.97±0.01
250 °C	47.20±0.17	5.29±0.04	0.58±0.02	35.60±0.07	0.18±0.00	18.60±0.07
275 °C	51.00±0.54	5.12±0.02	0.65±0.02	29.40±0.16	0.18±0.00	20.07±0.23
300 °C	56.08±0.25	4.66±0.08	0.75±0.00	20.67±0.09	0.22±0.00	22.07±0.15
Raw Bagasse	46.22±0.03	6.96±0.06	0.30±0.04	45.26±0.04	0.11±0.03	18.43±0.03
HTC						
175 °C	48.38±0.11	6.59±0.14	0.26±0.01	43.67±0.06	0.14±0.02	19.30±0.08
200 °C	49.30±0.06	6.43±0.03	0.27±0.00	42.94±0.02	0.04±0.01	19.67±0.04
225 °C	51.14±1.13	6.34±0.04	0.21±0.01	41.09±0.24	0.04±0.00	20.47±0.53
250 °C	59.68±2.49	5.75±0.04	0.30±0.00	32.09±0.52	0.05±0.00	24.41±1.34
Torrefaction						
225 °C	46.43±0.00	6.66±0.05	0.26±0.04	45.35±0.03	0.12±0.03	18.47±0.01
250 °C	47.41±0.05	6.51±0.01	0.28±0.00	43.96±0.02	0.06±0.01	18.87±0.02
275 °C	50.23±0.10	6.29±0.01	0.38±0.03	40.53±0.03	0.03±0.00	20.06±0.04
300 °C	53.32±0.13	6.10±0.01	0.43±0.00	36.83±0.06	0.01±0.00	21.43±0.05

* Calculated by difference.

ผลการศึกษาพบว่าภายหลังการปรับสภาพ ไฮโดรซาร์และไบโอซาร์จากชีวมวลย่อยมีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนและการลดลงของปริมาณออกซิเจนเมื่อเปรียบเทียบกับชีวมวลดิบ การปรับสภาพด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ไบโอซาร์จากใบอ้อยมีปริมาณคาร์บอนสูงขึ้นร้อยละ 6.05 เป็น 47.20 ขณะที่ภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิเดียวกัน ส่งผลให้ไฮโดรซาร์จากใบอ้อยมีปริมาณคาร์บอนสูงขึ้นร้อยละ 28.80 เป็น 57.33 ซึ่งให้เห็นว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการ

ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่มีปริมาณคาร์บอนสูงกว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันอย่างมีนัยสำคัญภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพมีค่าเท่ากัน ดังภาพประกอบที่ 4.6



ภาพประกอบที่ 4.6 ร้อยละองค์ประกอบแบบละเอียดของไบโอยล์และไบโอชาร์ที่ผ่านการปรับสภาพ

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณคาร์บอนของไฮโดรชาร์จากไบโอยล์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และไบโอชาร์จากไบโอยล์ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส พบว่ามีปริมาณคาร์บอนใกล้เคียงกันคือมีค่าเป็นร้อยละ 47.73 และ 47.20 ตามลำดับ หรือเมื่อเปรียบเทียบปริมาณคาร์บอนของไฮโดรชาร์จากชานอ้อยที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส และไบโอชาร์จากชานอ้อยที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส พบว่ามีปริมาณคาร์บอนใกล้เคียงกันเช่นเดียวกันคือมีค่าเป็นร้อยละ 51.14 และ 50.23 ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันมีความรุนแรงของปฏิกิริยาต่อการสลายตัวของสารอินทรีย์ในชีวมวลสูงกว่าอย่างมีนัยสำคัญขณะที่ดำเนินการปรับสภาพภายใต้อุณหภูมิในปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการทอร์รีแฟกชัน

เมื่อพิจารณาปริมาณออกซิเจนของไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากชีวมวลอ้อยภายหลังการปรับสภาพดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่ามีค่าลดลงตามความอุณหภูมิในปฏิกิริยาที่สูงขึ้นทั้งในกระบวนการทอร์รีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน ภายหลังการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 250

องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณออกซิเจนของไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากไบอ้อยมีค่าลดลงเป็นร้อยละ 35.60 และ 27.12 ตามลำดับ สังเกตได้ว่าการลดลงของปริมาณออกซิเจนเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน ดังภาพประกอบที่ 4.6 เมื่อพิจารณาการปรับสภาพไบอ้อยด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส และปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส พบว่าส่งผลต่อการลดลงของปริมาณออกซิเจนของไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากไบอ้อยได้ใกล้เคียงกันคือ มีค่าเป็นร้อยละ 38.34 และ 38.35 ตามลำดับ หรือเมื่อเปรียบเทียบปริมาณออกซิเจนของชีวมวลชานอ้อยภายหลังการปรับสภาพพบว่า ไฮโดรชาร์จากชานอ้อยที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส และไบโอชาร์จากชานอ้อยที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส มีปริมาณออกซิเจนใกล้เคียงกันคือ มีค่าเป็นร้อยละ 41.09 และ 40.53 ตามลำดับ สิ่งนี้บ่งชี้ว่าการกำจัดออกซิเจนในปริมาณที่เท่ากันสามารถเกิดขึ้นได้โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันและดำเนินการภายใต้อุณหภูมิในปฏิกิริยาที่ต่ำกว่ากระบวนการทอร์รีแฟกชัน การลดลงของออกซิเจนในตัวอย่างทั้งไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากชีวมวลอ้อยเกิดจากการปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งทำให้เกิดการระเหยน้ำและสารประกอบที่ประกอบด้วยออกซิเจน เช่น ฟีนอลและกรดในสถานะของเหลวและผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ เช่น CO₂ และ CO [160] ส่งผลให้สัดส่วนของปริมาณคาร์บอนมีค่าสูงขึ้น ปริมาณออกซิเจนที่ลดลงจากชีวมวลในรูปของก๊าซระหว่างการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันเกิดได้เร็วกว่าการลดลงของออกซิเจนด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ข้อสันนิษฐานนี้สามารถวิเคราะห์และยืนยันผลได้ด้วยการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ (โดยใช้ GC-FID/TCD) [165]

ปริมาณไฮโดรเจนในชีวมวลไบและชานอ้อยดังแสดงในตารางที่ 4.5 มีสัดส่วนน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณคาร์บอนและออกซิเจน อีกทั้งมีแนวโน้มการลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อผ่านการปรับสภาพทางความร้อน ซึ่งการลดลงของไฮโดรเจนเกิดจากปฏิกิริยาการกำจัดหมู่ -COOH ออกจากลิกนิน ในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งการลดลงของปริมาณไฮโดรเจนและออกซิเจนในชีวมวลภายหลังปรับสภาพส่วนใหญ่เกิดจากการสลายตัวของคาร์โบไฮเดรตและปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ขององค์ประกอบในชีวมวลที่ระเหยได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา

ชีวมวลไบอ้อยและชานอ้อยมีปริมาณไนโตรเจนร้อยละ 0.65 และ 0.30 ตามลำดับ ภายหลังการปรับสภาพชีวมวลไบอ้อยด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส พบว่าส่งผลให้ไบโอชาร์จากไบอ้อยมีปริมาณไนโตรเจนลดลงและมีค่าเป็นร้อยละ 0.54 แต่กลับเพิ่มขึ้นเป็น ร้อยละ 0.58 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งพบแนวโน้มที่คล้ายคลึงกันกับการปรับสภาพชีวมวลไบอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันคือ การปรับสภาพที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ไฮโดรชาร์จากไบอ้อยมีปริมาณไนโตรเจนลดลงเป็นร้อยละ 0.44 และกลับเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 0.56 ที่ 250 องศาเซลเซียส แต่สังเกตได้ว่าปริมาณไนโตรเจนมีการเปลี่ยนแปลงไม่

มากนักเนื่องจากไนโตรเจนที่พบในชีวมวลอยู่ในรูปของสารอินทรีย์ที่มีความเสถียรสูง การสลายตัวและการปลดปล่อยไนโตรเจนส่วนใหญ่เกิดในช่วงอุณหภูมิ 600–900 องศาเซลเซียส [62] แม้ว่าปริมาณไนโตรเจนจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่สูงขึ้นแต่ปริมาณไนโตรเจนของไฮโดรคาร์บอนภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันมีค่าต่ำกว่าชีวมวลใบอ้อยและต่ำกว่าไบโอชาร์จากใบอ้อยซึ่งปรับสภาพด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชัน ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันส่งผลต่อการกำจัดไนโตรเจนจากชีวมวลภายหลังการปรับสภาพได้ดีกว่ากระบวนการทอร์รีแฟกชัน ซึ่งมีประโยชน์ต่อการลดการปล่อย NO_x จำนวนมากในการเผาไหม้เมื่อเทียบกับการใช้ถ่านหิน

ปริมาณซัลเฟอร์ของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อยมีค่าเป็นร้อยละ 0.16 และ 0.11 ตามลำดับ แม้ว่าปริมาณซัลเฟอร์จะมีแนวโน้มสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพดังแสดงในตารางที่ 4.5 แต่จากการเปรียบเทียบปริมาณซัลเฟอร์ของไบโอชาร์และไฮโดรคาร์บอนพบว่า มีความแตกต่างกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันส่งผลให้ไฮโดรคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพในทุกเงื่อนไขมีปริมาณซัลเฟอร์ต่ำและต่ำกว่าชีวมวลใบอ้อยและไบโอชาร์จากใบอ้อยอย่างมีนัยสำคัญ (ลดลงร้อยละ 40–61 เมื่อเทียบกับชีวมวลใบอ้อย) ขณะที่ตัวอย่างไบโอชาร์จากใบอ้อยมีปริมาณซัลเฟอร์สูงกว่าชีวมวลใบอ้อย เพื่อพิจารณาปริมาณซัลเฟอร์ของไบโอชาร์และไฮโดรคาร์บอนของชานอ้อยเทียบกับชีวมวลชานอ้อย พบการลดลงของปริมาณซัลเฟอร์ได้อย่างชัดเจน อาจเนื่องด้วยปริมาณซัลเฟอร์ลดลงจากการสลายตัวไปในส่วนประกอบที่เป็นก๊าซและของเหลวซึ่งการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันเป็นการดำเนินการในระบบปิดจึงไม่มีการปลดปล่อยแก๊สที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการ อย่างไรก็ตามไบโอชาร์จากใบและชานอ้อยมีปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ำกว่าถ่านหิน ดังนั้นเมื่อนำไปใช้ในการเผาไหม้หรือเผาพร้อมกับเชื้อเพลิงอื่นๆ จึงเป็นข้อดีของเชื้อเพลิงแข็งที่ผ่านการปรับสภาพเนื่องจากเกิด NO_x และ SO_x ปริมาณต่ำ (หรือไม่มี) ในก๊าซไอเสีย [43]

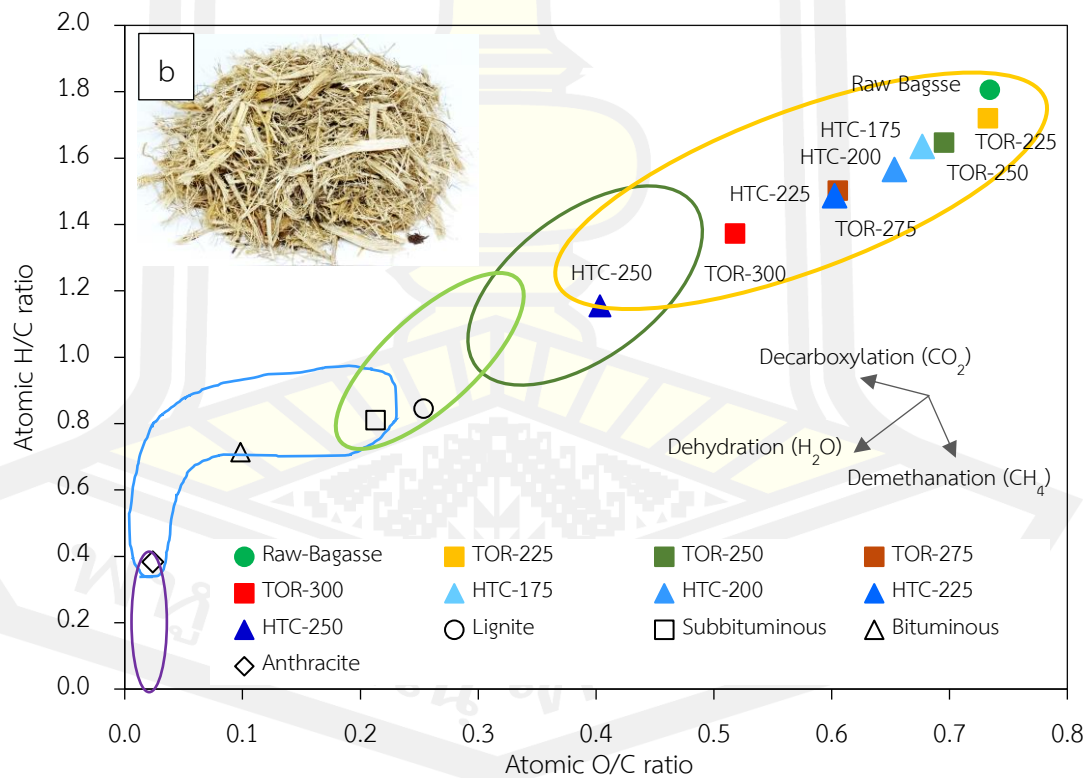
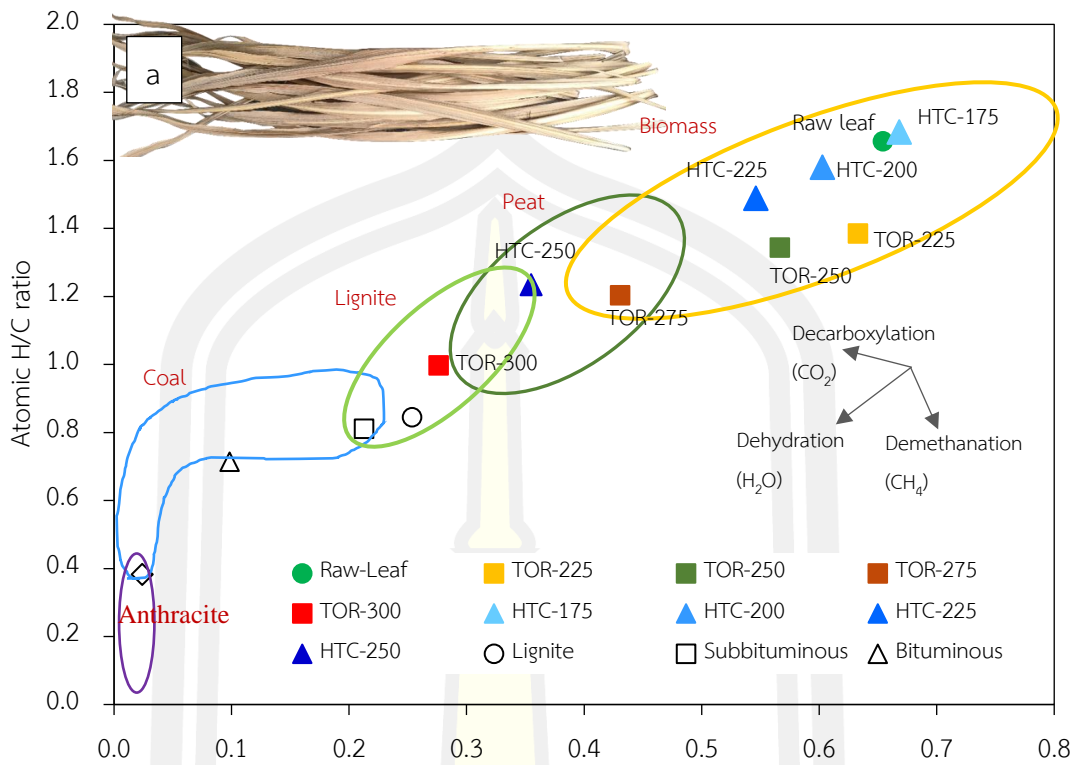
4.3.6 อัตราส่วนอะตอม

การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีและการประเมินคุณภาพของเชื้อเพลิงแข็ง ตลอดจนเส้นทางปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ในระหว่างการปรับสภาพชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อยด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน สามารถวิเคราะห์โดยพิจารณาเปรียบเทียบอัตราส่วนอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) และออกซิเจนต่อคาร์บอน (O /C) ของไบโอชาร์ และไฮโดรคาร์บอนจากชีวมวลดังกล่าวเทียบกับถ่านหินประเภทต่างๆ และอธิบายด้วยแผนภาพ Van Krevelen ดังภาพประกอบที่ 4.7 อัตราส่วนอะตอม H/C และ O/C ของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อยเท่ากับ 1.66 1.81 และ 0.65 0.73 ตามลำดับ ภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่

อุณหภูมิในปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นจาก 225 องศาเซลเซียส เป็น 300 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราส่วนอะตอม H/C ของไบโอชาร์จากไบอ้อยและชานอ้อยมีค่าลดลงต่ำกว่าในชีวมวลดิบโดยมีค่าอยู่ในช่วง 1.00–1.39 และ 1.37–1.72 ตามลำดับ และอัตราส่วนอะตอม O/C ของไบโอชาร์จากไบอ้อยและชานอ้อยมีค่าลดลงต่ำกว่าในชีวมวลดิบโดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.28–0.63 และ 0.52–0.73 ตามลำดับ ซึ่งพบการลดลงของอัตราส่วนอะตอมเช่นกันภายหลังปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิในปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นจาก 175 องศาเซลเซียส เป็น 225 องศาเซลเซียส ซึ่งอัตราส่วนอะตอม H/C ของไฮโดรชาร์จากไบอ้อยและชานอ้อยมีค่าลดลงอยู่ในช่วง 1.23–1.68 และ 1.16–1.64 ตามลำดับ และอัตราส่วนอะตอม O/C ของไฮโดรชาร์จากไบอ้อยและชานอ้อยมีค่าลดลงต่ำกว่าในชีวมวลดิบโดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.35–0.67 และ 0.40–0.68 ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องด้วยการลดลงของปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจน และการเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนภายหลังการปรับสภาพดังผลการวิเคราะห์องค์ประกอบละเอียดในตารางที่ 4.3

เมื่อพิจารณาอัตราส่วนอะตอมของชีวมวลไบอ้อย ไฮโดรชาร์ และไบโอชาร์จากไบอ้อย ดังภาพประกอบที่ 4.7 (a) พบการลดลงเชิงเส้นของอัตราส่วน H/C และ O/C ของตัวอย่างไฮโดรชาร์และไบโอชาร์จากไบอ้อยโดยมีแนวโน้มขยับลดลงตามเส้นปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและในขณะเดียวกันก็ขยับเลื่อนไปด้านซ้ายตามเส้นปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน เมื่อพิจารณาความชันของการเปลี่ยนแปลงตามเส้นปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเทียบกับการเปลี่ยนแปลงตามเส้นปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันพบว่า การเปลี่ยนแปลงตามเส้นปฏิกิริยาดีไฮเดรชันมีความชันสูงกว่านั้นคือ ดีไฮเดรชันเป็นปฏิกิริยาหลักที่ส่งผลต่อการลดลงของอัตราส่วนอะตอมของไฮโดรชาร์และไบโอชาร์จากไบอ้อย พบแนวโน้มเช่นเดียวกันนี้กับอัตราส่วนอะตอมของชีวมวลชานอ้อย ไฮโดรชาร์ และไบโอชาร์จากชานอ้อย ดังภาพประกอบที่ 4.7 (b)

การปรับสภาพไบอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ส่งผลให้อัตราส่วน H/C และ O/C ของไฮโดรชาร์มีค่าลดลงอยู่ในกลุ่มของถ่านหินพีต (Peat) ขณะที่การปรับสภาพไบอ้อยด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ส่งผลให้อัตราส่วน H/C และ O/C ของไบโอชาร์มีค่าลดลงอยู่ในกลุ่มของถ่านหินพีตเช่นเดียวกับตัวอย่างไฮโดรชาร์ซึ่งปรับสภาพที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส นั่นคือการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีต่อผลิตภัณฑ์ของแข็งได้มากกว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชัน ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันมีตัวกลางในปฏิกิริยาเป็นของเหลว สามารถสัมผัสกับชีวมวลได้ทั่วถึงและสม่ำเสมอ โครงสร้างโมเลกุลของชีวมวลจึงสามารถแตกตัวได้ง่าย ดังนั้นจึงสามารถใช้ปรับสภาพทางความร้อนของชีวมวลได้ในสภาวะที่อุณหภูมิมิให้เกิดปฏิกิริยามีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการทอรรีแฟกชัน [155]



ภาพประกอบที่ 4.7 แผนภาพ van Krevelen ของชีวมวลดิบ ไบโอดีเซล และไฮโดรคาร์บอนจากอ้อย

การปรับสภาพชีวมวลไบอ้อยด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเพียงเงื่อนไขเดียวที่ส่งผลให้อัตราส่วน H/C และ O/C ของไบอ้อยมีค่าลดลงจาก 1.66 และ 1.00 เป็น 0.65 และ 0.28 ตามลำดับ ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลเนื่องจากอัตราส่วน H/C และ O/C ดังกล่าวมีค่าต่ำกว่า 1.0 [145] และมีค่าลดลงอยู่ในกลุ่มของถ่านหินลิกไนต์ซึ่งอัตราส่วนอะตอม H/C และ O/C ของลิกไนต์ มีค่าอยู่ในช่วง 0.8–1.3 และ 0.2–0.38 ตามลำดับ [153] ส่วนการปรับสภาพชีวมวลขานอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเพียงเงื่อนไขเดียวที่ส่งผลให้อัตราส่วน H/C และ O/C ของขานอ้อยภายหลังการปรับสภาพมีค่าใกล้เคียงถ่านหิน คืออัตราส่วน H/C และ O/C ลดลงจาก 1.81 และ 0.73 เป็น 1.16 และ 0.40 ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในกลุ่มของถ่านหินพีต อาจเนื่องด้วยชีวมวลขานอ้อยมีปริมาณเซลลูโลสสูงและลิกนินสูงกว่าไบอ้อยอีกทั้งการปรับสภาพในการศึกษานี้มีเงื่อนไขการทดลองการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันและกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิสูงสุดเป็น 250 องศาเซลเซียส และ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นค่าอุณหภูมิที่ต่ำกว่าช่วงการสลายตัวของสารอินทรีย์ดังกล่าว ซึ่งการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินส่วนใหญ่สลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 220–315, 315–400 และ 160–900 องศาเซลเซียส [111] ตามลำดับ ดังนั้นจึงส่งผลไม่มากนักต่อการลดลงขององค์ประกอบทางเคมี อันได้แก่ ออกซิเจน คาร์บอน และ ไฮโดรเจน ซึ่งใช้ในการคำนวณอัตราส่วนอะตอม นำมาซึ่งสมบัติด้านเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ของแข็งที่เทียบเคียงได้กับถ่านหินเกรดต่ำ

การสูญเสียหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเกิดขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันทำให้ตัวอย่างมีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) ทั้งผลิตภัณฑ์ไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากไบและขานอ้อยล้วนมีค่าอัตราส่วนอะตอม H/C และ O/C ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับชีวมวลดิบ เนื่องจากการสลายองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลดิบไปในรูปแบบของการระเหยน้ำและแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ ส่งผลให้ไบโอชาร์และไฮโดรชาร์มีสมบัติใกล้เคียงถ่านหิน ซึ่งเป็นข้อดีเมื่อนำผลิตภัณฑ์ของแข็งเหล่านี้ไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเนื่องจากช่วยลดการเกิดไอน้ำ ความชื้นในเชื้อเพลิงเมื่อได้รับความร้อนจะกลายเป็นไอร้อนยิ่งยวด (Superheated vapor) พลังงานความร้อนส่วนหนึ่งที่ได้จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงจะสูญเสียไปกับการระเหยความชื้นที่คงเหลือในเชื้อเพลิงเหล่านี้ ส่งผลให้ค่าความร้อนจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงมีค่าลดลง ดังนั้นเนื่องด้วยที่การปรับสภาพช่วยลดการเกิดไอน้ำจึงช่วยลดการสูญเสียพลังงานความร้อนจากการใช้งานผลิตภัณฑ์ไบโอชาร์และไฮโดรชาร์เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ นอกจากนี้การลดลงของความชื้นยังส่งผลต่อการลดลงของเขม่าและควันระหว่างการเผาไหม้ อีกทั้งช่วยลดผลกระทบของลักษณะเปลวไฟ (Flame characteristic) ระหว่างการเผาไหม้ถ่านหินร่วมกับผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ผ่านการปรับสภาพทางความร้อนจากทั้งสองกระบวนการ

4.3.7 สมบัติด้านพลังงาน

การปรับสภาพทางความร้อนส่งผลให้สารอินทรีย์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของชีวมวลเกิดการสลายตัว กระทบต่อผลได้เชิงมวลหรือผลผลิตกัมมันต์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในกระบวนการปรับสภาพ ดังผลการวิเคราะห์ในหัวข้อ 4.3.3 นอกจากนี้ยังส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนและการลดลงของปริมาณไฮโดรเจนและออกซิเจนในชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพ อีกทั้งส่งผลกระทบโดยตรงต่อปริมาณพลังงานอันเนื่องมาจากอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนในผลิตภัณฑ์ของแข็งทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในปฏิกิริยาคายความร้อนระหว่างการเผาไหม้ ซึ่งความสัมพันธ์ของผลได้เชิงมวล ผลได้พลังงาน และค่าความร้อนสูง (Higher heating value, HHV) ที่เงื่อนไขการทดลองต่างๆ แสดงดังภาพประกอบที่ 4.5 โดยค่าความร้อนสูงของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อย และผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าค่าความร้อนของชีวมวลใบอ้อยและชานอ้อยมีค่าเป็น 17.69 และ 18.43 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ซึ่งชานอ้อยมีค่าความร้อนสูงกว่าใบอ้อยเนื่องจากชานอ้อยมีปริมาณคาร์บอนสูงกว่าและต่ำกว่าใบอ้อย

ตารางที่ 4.6 ค่าความร้อนของชีวมวลใบและชานอ้อยทั้งก่อนและหลังการปรับสภาพ

Conditions	Sugarcane leaf		Sugarcane bagasse	
	HHV	LHV	HHV	LHV
Raw	17.69 ^{fs} ±0.05	16.95±0.89	18.44 ^f ±0.04	16.91±0.01
HTC				
175 °C	18.26 ^{ef} ±0.05	17.52±0.97	19.30 ^{def} ±0.08	17.86±0.05
200 °C	18.98 ^d ±0.12	18.25±0.77	19.67 ^{cde} ±0.04	18.27±0.03
225 °C	19.93 ^c ±0.01	19.21±0.88	20.47 ^{bc} ±0.53	19.09±0.52
250 °C	23.31 ^a ±0.20	22.60±1.03	24.41 ^a ±1.34	23.16±1.33
Torrefaction				
225 °C	17.97 ^s ±0.01	17.32±0.74	18.47 ^f ±0.01	17.02±0.00
250 °C	18.60 ^{ed} ±0.07	17.96±0.80	18.87 ^{ef} ±0.02	17.45±0.02
275 °C	20.07 ^c ±0.23	19.44±0.91	20.06 ^{cd} ±0.04	18.69±0.04
300 °C	22.07 ^b ±0.15	21.49±0.44	21.43 ^b ±0.05	20.09±0.06

หมายเหตุ ค่าเฉลี่ยที่มีตัวอักษรแตกต่างกันในแนวสทมภ์ มีความแตกต่างกันทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P \leq 0.05$)

ขณะที่ค่า HHV ของไฮโดรซาร์และไบโอซาร์จากไบอ้อยภายหลังการปรับสภาพมีค่าอยู่ในช่วง 18.26–23.31 และ 17.97–22.07 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ และค่า HHV ของไฮโดรซาร์และไบโอซาร์จากชานอ้อยมีค่าอยู่ในช่วง 19.30–24.41 และ 18.47–21.43 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ซึ่งค่าความร้อนของไฮโดรซาร์และไบโอซาร์จากไบอ้อยและชานอ้อยมีค่าสูงขึ้นตามความรุนแรงในปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากอุณหภูมิในการปรับสภาพที่สูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณ H และ O ในไฮโดรซาร์และไบโอซาร์มีค่าลดลง ค่าความร้อนสูงที่สูงขึ้นเกิดจากการคงอยู่ของพันธะ C–C และ C–H ในผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังปรับสภาพ จึงมีความสามารถในการปลดปล่อยพลังงานได้สูงกว่าพันธะ O–H และ C–O ในชีวมวลดิบ [43] อีกปัจจัยที่ส่งผลให้ค่า HHV ของผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพมีค่าสูงขึ้นคือ การเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนคงตัวดังที่แสดงในตารางที่ 4.4 นอกจากนี้ ปริมาณความชื้นต่ำในผลิตภัณฑ์ภายหลังการปรับสภาพส่งผลให้ค่าความร้อนสูงขึ้นได้เนื่องจากสูญเสียพลังงานน้อยลงจากการระเหยความชื้น

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบค่า HHV ของชีวมวลไบอ้อยดิบและไบโอซาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส พบว่าไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 สอดคล้องกับผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมทางความร้อนของชีวมวลด้วยเทคนิค TGA ในหัวข้อ 4.2 ที่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักมากนักในช่วงอุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส (ดังแสดงในภาพประกอบที่ 4.1) อีกทั้งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดในตารางที่ 4.3 ที่ระบุว่าชีวมวลไบอ้อยและไบโอซาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส มีองค์ประกอบทางเคมีไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 ดังนั้นเมื่อนำองค์ประกอบแบบละเอียดไปคำนวณค่า HHV จึงพบว่าค่า HHV ของชีวมวลไบอ้อยและไบโอซาร์จากไบอ้อยที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียสได้ค่าความร้อนค่อนข้างใกล้เคียงกัน

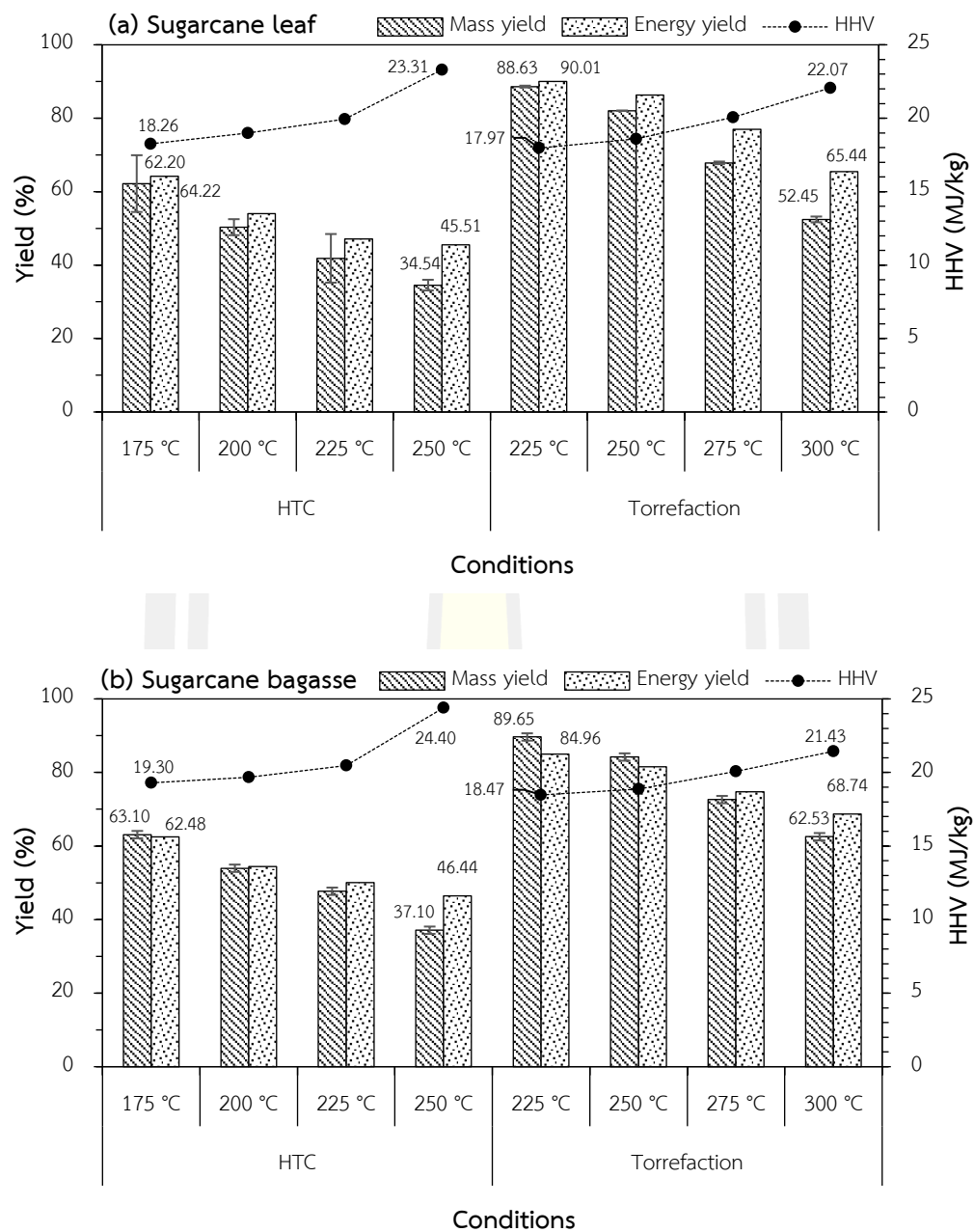
เมื่อเปรียบเทียบค่า HHV ของไฮโดรซาร์จากไบอ้อยและชานอ้อยที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส และค่า HHV ของไบโอซาร์จากไบอ้อยและชานอ้อยที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความร้อนไม่แตกต่างกันกับชีวมวลดิบที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 นั่นคือการปรับสภาพชีวมวลไบอ้อยและชานอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันหรือกระบวนการทอรัรีแฟกชันควรดำเนินการที่อุณหภูมิสูงกว่า 175 และ 225 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบค่า HHV ของไฮโดรซาร์จากไบอ้อยที่ 225 องศาเซลเซียส และไบโอซาร์จากไบอ้อยที่ 275 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าเป็น 19.93 และ 20.07 เมกะจูลต่อกิโลกรัมตามลำดับ พบว่ามีค่าไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 และเมื่อพิจารณาค่า HHV สูงสุดของไฮโดรซาร์จากไบอ้อยและชานอ้อยซึ่งมีค่า เป็น 23.31 และ 24.41 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และ HHV สูงสุดของไบโอซาร์จากไบอ้อยและชานอ้อยซึ่งมีค่าเป็น 22.07 และ 21.43 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ที่ 300 องศาเซลเซียส บ่งชี้ว่าการได้มาซึ่งค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่

ใกล้เคียงกันจากการปรับสภาพทั้งสองกระบวนการจะเกิดขึ้นได้ภายใต้เงื่อนไขที่การปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันจะต้องดำเนินการที่อุณหภูมิในปฏิกิริยาสูงกว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน หรืออีกนัยหนึ่งกล่าวได้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันสามารถนำไปใช้ในการปรับสภาพเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าความร้อนมากกว่าหรือเท่ากับ HHV ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการทอรรีแฟกชันในสภาวะอุณหภูมิในปฏิกิริยาที่มีค่าต่ำกว่า

อย่างไรก็ตามไม่สามารถพิจารณาเลือกกระบวนการปรับสภาพโดยพิจารณาจากค่าความร้อนเพียงปัจจัยเดียวได้ ต้องพิจารณาร่วมระหว่างปริมาณผลได้เชิงมวลและผลได้พลังงาน เช่น ที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส ผลได้พลังงานของไบโอชาร์จากไบอ้อยมีค่าสูงกว่าไฮโดรชาร์จากไบอ้อยประมาณร้อยละ 40 โดยทั่วไป ผลได้เชิงมวลและผลได้พลังงานจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (ภาพประกอบที่ 4.8) ซึ่งผลได้เชิงมวลของไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากไบอ้อยมีค่าระหว่างร้อยละ 52-88 และ 34-62 ตามลำดับ ขณะที่ผลได้เชิงมวลของไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากชานอ้อยมีค่าระหว่างร้อยละ 62-89 และ 37-63 ตามลำดับ จะเห็นว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งสูงกว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน อย่างไรก็ตาม ผลได้พลังงานมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 100 เสมอ เนื่องจากการลดลงของผลได้เชิงมวลที่มีอิทธิพลเหนือกว่าการเพิ่มขึ้นของ HHV





ภาพประกอบที่ 4.8 ความสัมพันธ์ของผลได้เชิงมวล ผลได้พลังงาน และความหนาแน่นพลังงานของไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จาก (a) ใบอ้อย และ (b) ชานอ้อย ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.3.8 หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์

หมู่ฟังก์ชันคือ กลุ่มของอะตอมที่เป็นส่วนหนึ่งของโมเลกุลที่มีบทบาทในการกำหนดสมบัติทางเคมีรวมทั้งสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ ดังนั้นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพด้วยการศึกษาหมู่ฟังก์ชันจึงใช้บ่งชี้สมบัติของผลิตภัณฑ์ของแข็งได้ โดยการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันเกิดจาก 3 ปฏิกริยาหลักคือ ปฏิกริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกริยาดีเมทิลเลชัน และปฏิกริยาดีคาร์บอนไนเซชัน สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงความเข้มของพีคการดูดกลืน ดังภาพประกอบที่ 4.9 และ 4.10 พบว่ามีพีคที่แสดงถึงการดูดกลืนแสงในช่วงความถี่ต่างๆ ที่มีความสูงของพีค (หรือปริมาณแสงที่ทะลุผ่านสารตัวอย่าง) ที่หลากหลายและเป็นจำนวนหลายพีค เนื่องจากชีวมวลเป็นสารประกอบอินทรีย์จึงมีพันธะมากกว่า 1 พันธะ และแต่ละพันธะจะมีรูปแบบการสั่นได้หลายรูปแบบที่ความถี่ต่างๆ โดยรูปแบบสเปกตรัมที่คล้ายคลึงกันของชีวมวลดิบ ตลอดจนผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพไบอ้อยและชานอ้อยด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน มีดังนี้

การปรากฏลักษณะแถบสเปกตรัมและความเข้มสูงเกิดขึ้นที่เลขคลื่น 3336 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของหมู่ไฮดรอกซิล -OH เห็นได้ชัดว่าความเข้มของพีคลดลงอย่างมากเมื่ออุณหภูมิการปรับสภาพของทั้งสองกระบวนการมีค่าสูงขึ้นนั่นคือ การมีอยู่ของหมู่ไฮดรอกซิลในไบโอชาร์และไฮโดรชาร์มีค่าลดลงจึงส่งผลต่อการดูดกลืนแสงได้น้อยลง ในกระบวนการทอรรีแฟกชันพบความสูงของพีคลดลงอย่างมากที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส นั่นสื่อถึงการสูญเสียหมู่ -OH ซึ่งเกิดจากปฏิกริยาดีไฮเดรชันอย่างสมบูรณ์และปฏิกริยาดีคาร์บอกซิเลชันของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสซึ่งมีหมู่ -OH เป็นองค์ประกอบ ดังนั้นผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการปรับสภาพจึงมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ซึ่งสอดคล้องกับแนวโน้มที่ลดลงของปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพดังแสดงในตารางที่ 4.5 ซึ่งเป็นที่ยอมรับกันว่าเชื้อเพลิงที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำจะสามารถกักเก็บไถ่ยาวนานโดยเกิดการสลายตัวทางชีวภาพได้น้อยลง

การสั่นที่เลขคลื่นประมาณ 2917 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นของสารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (-CH) ในแอลกอฮอล์และฟีนอล ซึ่งพบในทุกเงื่อนไขของการทดลองแต่ความเข้มพีคมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากภายหลังการปรับสภาพด้วยทั้งสองกระบวนการ ส่วนการสั่นที่เลขคลื่น 2849 cm^{-1} [131] พบเฉพาะในชีวมวลไบอ้อย และโอชาร์ ไฮโดรชาร์จากไบอ้อย การสั่นที่เลขคลื่นประมาณ 1729 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C=O ในโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส [166] ภายหลังปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันพบว่าความเข้มของพีคลดลงเล็กน้อย ขณะที่สังเกต

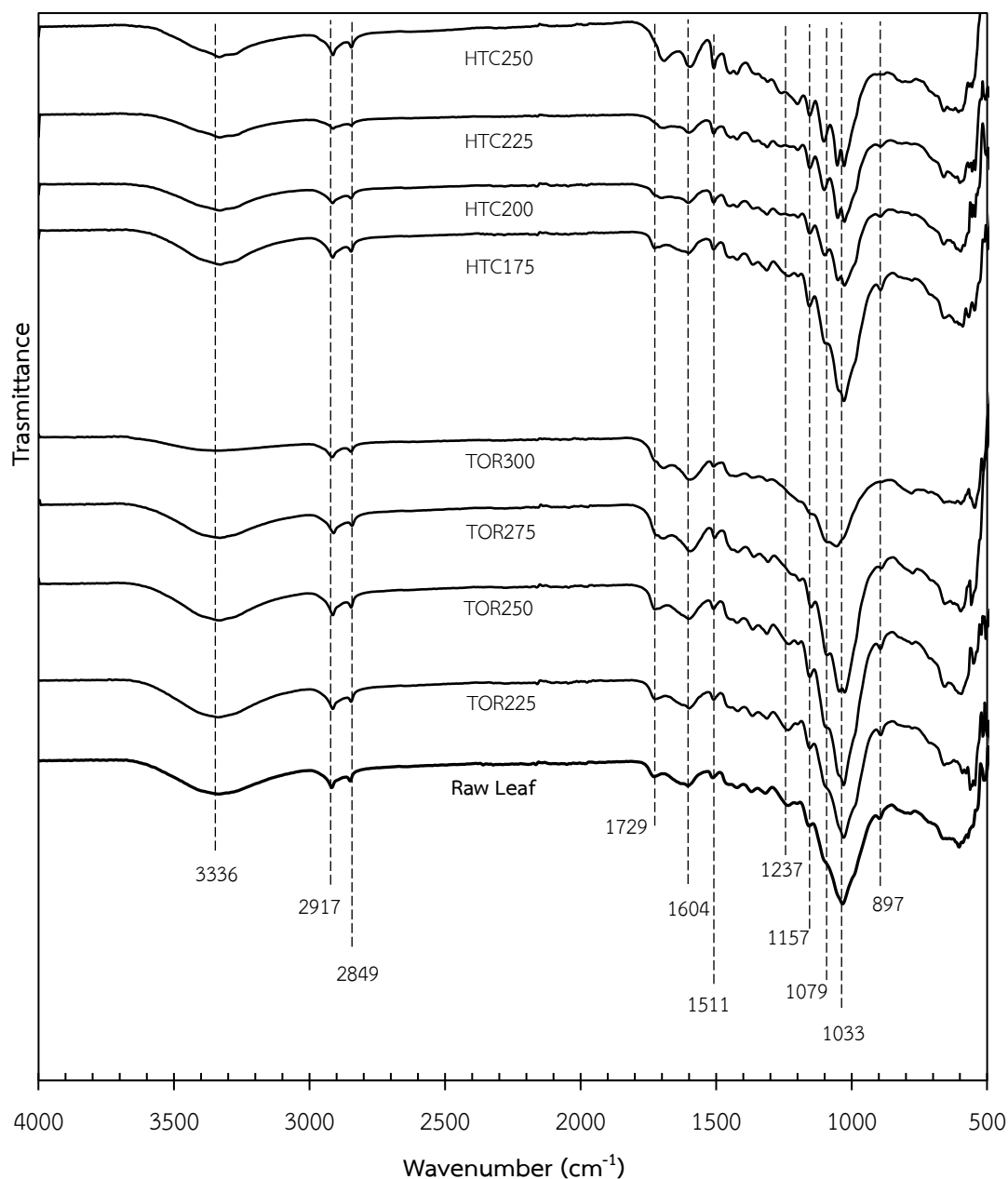
พบความเข้มของพีคสูงขึ้นในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเนชันเมื่ออุณหภูมิปฏิกิริยาสูงขึ้น เป็น 250 องศาเซลเซียส และพีคขยับไปที่เลขคลื่น 1694 ซม.⁻¹

การปรับสภาพทางความร้อนทำให้เอมิเซลลูโลสและเซลลูโลสสลายตัวไปมาก คงเหลือ สัดส่วนของลิกนินมากขึ้นและเนื่องจากลิกนินเป็นองค์ประกอบที่มีสารประกอบประเภทอะโรมาติก (Aromatic) อยู่มาก [167] ดังนั้นจึงสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงแถบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่ เกี่ยวข้องกับลิกนินได้ชัดเจนคือ พบแถบการสั่นที่ 1604 ซม.⁻¹ และ 1513 ซม.⁻¹ เนื่องจากเป็นแถบ การสั่นที่เกี่ยวข้องกับหมู่ C=O และ C=C ที่ยึดกันเป็นสารประกอบอะโรมาติก ความเข้มพีคใน ตัวอย่างไบโอชาร์ที่อุณหภูมิต่างๆ และในตัวอย่างไฮโดรชาร์คล้ายคลึงกับชีวมวลดิบ แต่พบความเข้ม พีคที่สูงขึ้นในตัวอย่างไฮโดรชาร์ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส บ่งชี้ถึงการเกิดอะโรมาติกของลิกนิน

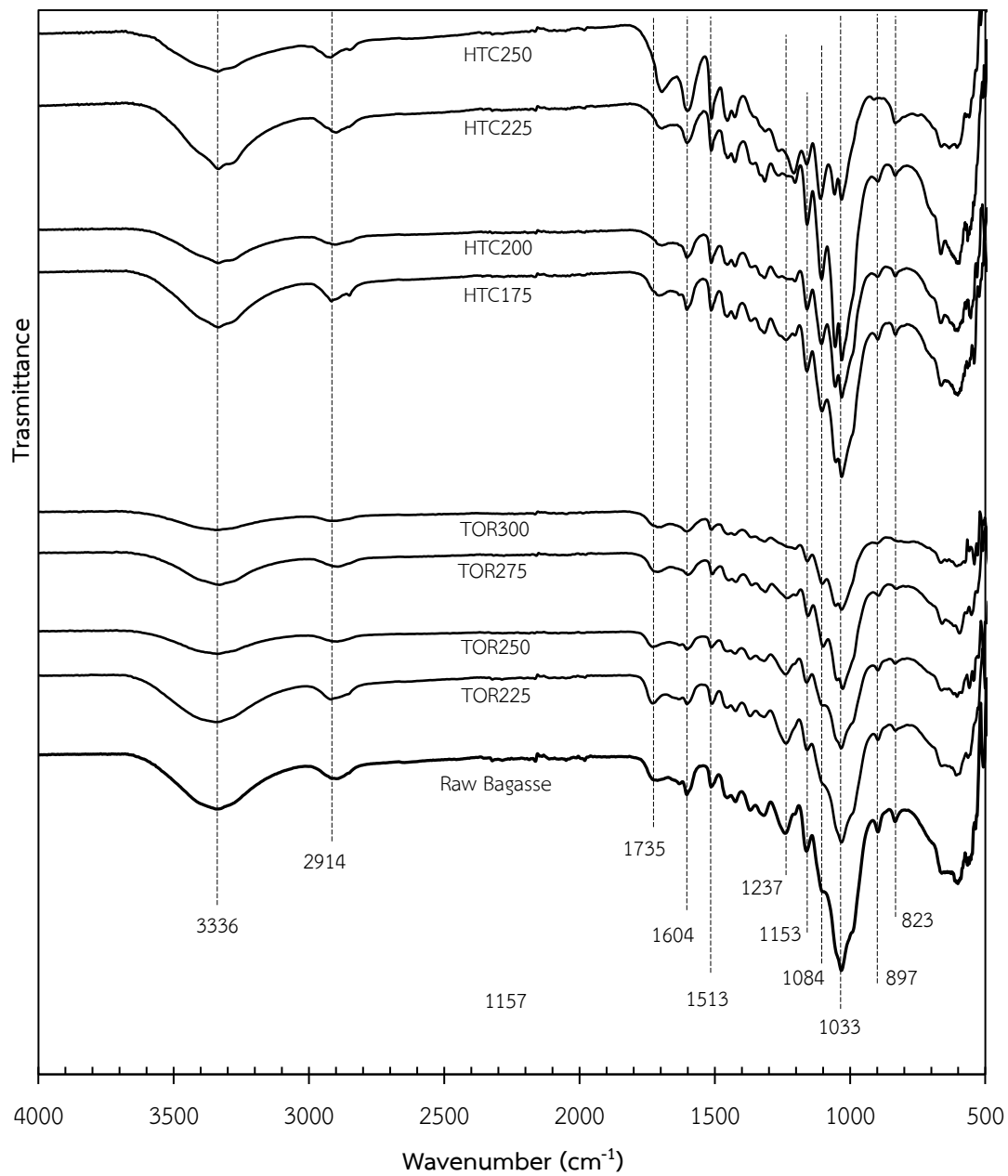
การปรากฏพีคที่ 1237 ซม.⁻¹ สอดคล้องกับลักษณะการสั่นของพันธะ C-O-C ในเซลลูโลส และเอมิเซลลูโลส [164] พบการลดลงของความเข้มพีคตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเมื่อปรับสภาพ ด้วยกระบวนการเทอร์รีแฟกชันและพบความสูงของพีคลดลงอย่างมากที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และพบการลดลงของความเข้มพีคเช่นเดียวกันเมื่อปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์- บอนเนชันแต่ความสูงของพีคลดลงอย่างมากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง 200 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็น ว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเนชันทำให้เกิดการสลายตัวของ สารอินทรีย์ที่รุนแรงกว่ากระบวนการเทอร์รีแฟกชันเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิเดียวกัน

พีคที่เลขคลื่น 1157 ซม.⁻¹ และ 1079 ซม.⁻¹ สัมพันธ์กับการเสีรูป C-H และพันธะอีเทอร์ (C-O-C) ของเซลลูโลสและเอมิเซลลูโลส การปรากฏพีคที่อุณหภูมิปฏิกิริยาสูงกว่า 275 องศา เซลเซียส พบว่า เมื่อปรับสภาพด้วยกระบวนการเทอร์รีแฟกชัน ความเข้มพีคลดลงมากและเกือบ หายไปที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับการสลายตัวของไฮโดรเซลลูโลสจากผลการ วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีดังแสดงในตารางที่ 4.1 เห็นได้ชัดว่าการสลายตัวเซลลูโลสที่มีนัยสำคัญ เกิดขึ้นอย่างมากเมื่อปรับสภาพด้วยกระบวนการเทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิสูงกว่า 275 องศาเซลเซียส ในทางตรงกันข้ามพีคมีความเข้มมากขึ้นเมื่อปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอน- เนชัน การปรากฏพีคที่ 1,033 ซม.⁻¹ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C-O ในเมทอกซี (Methoxy) ซึ่ง ความเข้มของพีคมีค่าลดลงนั่นคือเกิดการสลายตัวของพันธะ C-O จากการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอก- ซิเลชัน [164] แสดงให้เห็นว่าพบการสลายตัวของลิกนินระหว่างการปรับสภาพทางความร้อน การ ลดลงของความเข้มพีคที่เลขคลื่น 897 ซม.⁻¹ สอดคล้องกับพันธะ C-H ในเซลลูโลสและเอมิเซลลูโลสที่ เกิดการสลายตัวและลดลงอย่างมากเมื่อปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเนชันที่ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และปรับสภาพด้วยกระบวนการเทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิ 300 องศา เซลเซียส พบพีคที่เลขคลื่น 823 ซม.⁻¹ เฉพาะในชีวมวลชานอ้อย เนื่องจากที่เลขคลื่นดังกล่าว สอดคล้องกับพันธะ C-H ในลิกนินซึ่งจากการวิเคราะห์ปริมาณลิกโนเซลลูโลสในตารางที่ 4.2 บ่งชี้

ว่าชีวมวลขานอ้อยมีสัดส่วนของปริมาณลิกนินสูงกว่าใบอ้อย ดังนั้นจึงพบพีกดังกล่าวได้ชัดเจนและพบการลดลงของความเข้มพีกเมื่อปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันโดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ส่วนการปรับสภาพขานอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันส่งผลต่อการลดลงของพีกไม่มากนักแต่กลับพบความเข้มพีกสูงขึ้นที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส นั่นคือมีสัดส่วนของปริมาณลิกนินในไฮโดรชาร์สูงขึ้น



ภาพประกอบที่ 4.9 สเปกตรัมการส่งผ่านของชีวมวลใบอ้อย ใบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากใบอ้อย



ภาพประกอบที่ 4.10 สเปกตรัมการส่งผ่านของชานอ้อย ไบโอชาร์และไฮโดรชาร์จากชานอ้อย

4.4 การผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ด

ชีวมวลไบอ้อยบดละเอียดตั้งผลการวิเคราะห์ในหัวข้อ 4.3.4 พบว่ามีความชื้นร้อยละ 6.96 หากนำมาผลิตเป็นชีวมวลอัดเม็ดจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและแรงกดสูงเนื่องจากชีวมวลมีความชื้นต่ำ การปรับความชื้นของชีวมวลบดละเอียดให้มีค่าในช่วงร้อยละ 15–18 ช่วยให้ตัวประสานตามธรรมชาติในชีวมวลยึดติดกันได้อย่างแน่นมากขึ้นและช่วยลดพลังงานในการอัดเนื่องจากความชื้นทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่นในกระบวนการอัด ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดรูปทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร และมีความยาวในช่วง 3.15–40 มิลลิเมตร ตามมาตรฐาน ISO/TS 17225-8:2016 Solid biofuels — Fuel specifications and classes (Part 8: Graded thermally treated and densified biomass fuels) และทำการปรับความชื้นของส่วนผสมก่อนอัดเม็ดให้มีค่าร้อยละ 17 โดยวิธีการสเปรย์ละอองน้ำในทุกเงื่อนไขการทดลอง แล้วจึงเข้าสู่กระบวนการอัดเม็ดเชื้อเพลิงชีวมวล

4.4.1 เงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดจากไบอ้อย

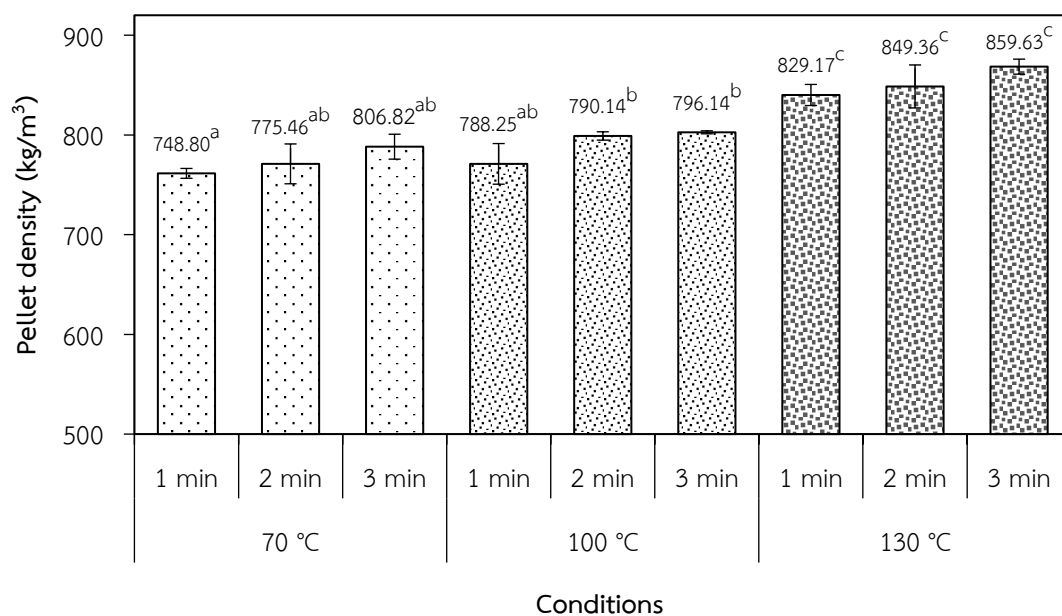
อุณหภูมิขณะอัดเม็ดเป็นปัจจัยที่สำคัญเนื่องจากส่งผลต่อความหนาแน่นและความแข็งของเม็ดเชื้อเพลิง [140] ลิกนินเป็นหนึ่งในตัวประสานตามธรรมชาติที่พบในชีวมวล การอัดเม็ดที่อุณหภูมิสูงช่วยให้ลิกนินอ่อนตัวได้ที่อุณหภูมิสภาพแก้ว (Glass transition temperature) กรณีของชีวมวลมีค่าประมาณ 100–140 องศาเซลเซียส [168] การอ่อนตัวของลิกนินช่วยเพิ่มกลไกการยึดติดและความแข็งของชีวมวลอัดเม็ดได้ และแม้การอัดเม็ดที่อุณหภูมิสูงจะช่วยให้สมบัติทางกลสูงขึ้นแต่ผลเสียของการอัดเม็ดที่อุณหภูมิสูงคือ ชีวมวลอัดเม็ดมีความเปราะ แตกหักได้ง่าย เนื่องจากชีวมวลสูญเสียความชื้นไปอย่างรวดเร็วก่อนที่กระบวนการอัดจะสิ้นสุดเกิดเป็นช่องว่างภายใน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลของอุณหภูมิขณะอัดเม็ดจำนวน 3 ระดับคือ ที่อุณหภูมิ 70 100 และ 130 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้ระยะเวลาในการกดอัดนาน 1 2 และ 3 นาที โดยลักษณะทางกายภาพของไบอ้อยอัดเม็ดตามเงื่อนไขของอุณหภูมิและเวลาในการผลิตดังกล่าวข้างต้นแสดงดังภาพประกอบที่ 4.11 พบว่าไบอ้อยอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส มีผิวเรียบ มีสีน้ำตาล และเข้มข้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ระหว่างการอัดมีค่าสูงขึ้นเป็น 130 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการระเหยของความชื้นในชีวมวลและการสลายตัวของสารระเหยบางส่วนเนื่องจากได้รับความร้อนที่อุณหภูมิในการสลายตัวต่ำ นอกจากนี้ยังพบลักษณะการโก่งงอของชีวมวลอัดเม็ดที่เกิดขึ้นเนื่องจากการยึดตัวภายหลังที่ถูกดันออกจากโม่ลัดและด้วยความไม่สม่ำเสมอของขนาดและการกระจายตัวของผงไบอ้อยบดละเอียดจึงส่งผลให้เกิดการขยายตัวที่แตกต่างกันในภาคตัดขวาง ดังนั้นจึงเกิดการยึดตัวที่ไม่เท่ากันตลอดพื้นที่หน้าตัดและเกิดการโก่งตัวไปด้านใดด้านหนึ่ง



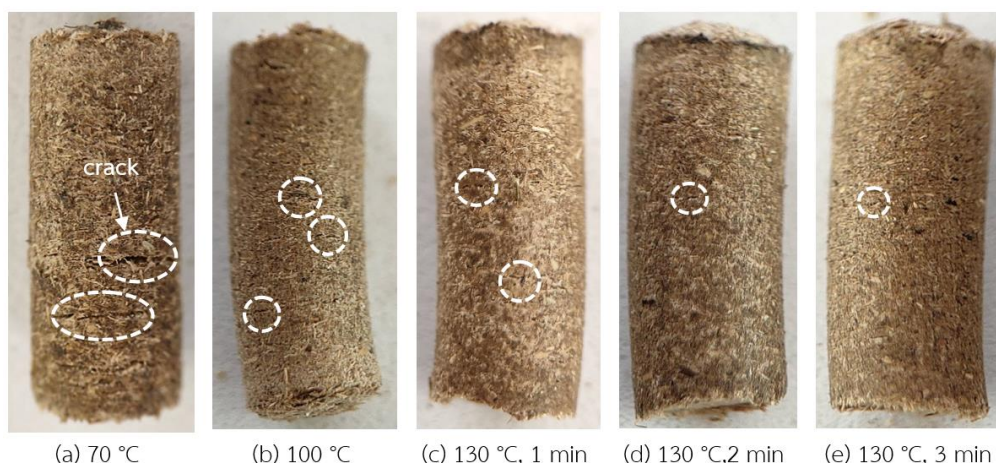
ภาพประกอบที่ 4.11 ชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ดที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

ความหนาแน่นของเชื้อเพลิงอัดเม็ดเป็นสมบัติที่สัมพันธ์กับสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางกล เช่น ความสามารถในการดูดซึมน้ำ และความต้านแรงกด ตลอดจนความสะดวกในการขนส่งและจัดเก็บ ดังนั้นความหนาแน่นจึงเป็นสมบัติที่สามารถใช้เพื่อพิจารณาเปรียบเทียบชีวมวลอัดเม็ดซึ่งผลิตด้วยเงื่อนไขในการอัดเม็ดที่แตกต่างกันได้ ดังภาพประกอบที่ 4.12 แสดงความหนาแน่นเฉลี่ยของชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 70 100 และ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 2 และ 3 นาที พบว่ามีค่าความหนาแน่นในช่วง 748.8–806.82, 788.25–796.14 และ 829.17–859.63 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ตามลำดับ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้เวลาอัดนาน 2 และ 3 นาที กับชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และใช้เวลาอัดนาน 1 นาที พบว่าความหนาแน่นเฉลี่ยไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 แต่เมื่อพิจารณาการผลิตชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้เวลาอัดนานขึ้นเป็น 2 และ 3 นาที พบว่าความหนาแน่นเฉลี่ยมีค่าแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับการอัดที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส นาน 1 2 และ 3 นาที และการอัดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 1 นาที นั่นคือการอัดเม็ดที่อุณหภูมิสูงขึ้นและใช้เวลาในการอัดเม็ดนานขึ้นส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่น

อย่างมีนัยสำคัญ โดยเงื่อนไขการอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่นเฉลี่ยแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญกับเงื่อนไขการอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 70 และ 100 องศาเซลเซียส แต่เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบเฉพาะการอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการอัดเม็ดนาน 1 2 และ 3 นาที พบว่าความหนาแน่นเฉลี่ยไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 และเมื่อพิจารณาร่วมกับรอยแตก (Crack) บนผิวภายนอกของชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ดที่สังเกตได้ด้วยตาเปล่าดังภาพประกอบที่ 4.13 พบว่า ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และ 100 องศาเซลเซียส พบรอยแตกได้ชัดเจน ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มีผิวที่เรียกว่าที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส พบว่ารอยแตกมีขนาดและจำนวนลดลง โดยเฉพาะที่เวลา 2 และ 3 นาที ดังนั้นเงื่อนไขการผลิตชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ดที่เหมาะสมคือ ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และเวลาในการอัดเม็ด 2 นาที เนื่องจากความหนาแน่นมีค่าสูง ผิวเรียบและรอยแตกมีขนาดเล็ก



ภาพประกอบที่ 4.12 ความหนาแน่นเฉลี่ยของชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ดที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ



ภาพประกอบที่ 4.13 ตัวอย่างรอยแตก (Crack) บนผิวชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ด

4.4.2 การผลิตไบโอชาร์อัดเม็ด

เงื่อนไขที่นำมาใช้ในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดซึ่งสรุปได้จากหัวข้อ 4.4.1 คือ ใช้อุณหภูมิขณะอัดเม็ด 130 องศาเซลเซียส และอัดค้างไว้นาน 2 นาที โดยใช้ตัวประสานเป็นไฮโดรชาร์จากไบอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส ซึ่งเงื่อนไขที่ทำการศึกษามีทั้งหมด 6 เงื่อนไข คือ อัตราส่วนผสมไบโอชาร์ต่อไฮโดรชาร์เป็น 100:0 90:10 80:20 70:30 50:50 และ 0:100 โดยใช้ชื่อย่อแทนเป็น B100, B90-H10, B80-H20, B70-H30, B50-H50, H100 ตามลำดับ โดย B100 คือไบโอชาร์อัดเม็ดจากไบอ้อยชนิดเดียวในสัดส่วนร้อยละ 100 และ H100 คือไฮโดรชาร์อัดเม็ดจากไบอ้อยชนิดเดียวในสัดส่วนร้อยละ 100 การใช้ไฮโดรชาร์เป็นตัวประสานมีสัดส่วนสูงสุดร้อยละ 50 เนื่องจากต้นทุนการผลิตไฮโดรชาร์สูงกว่าไบโอชาร์ [169]

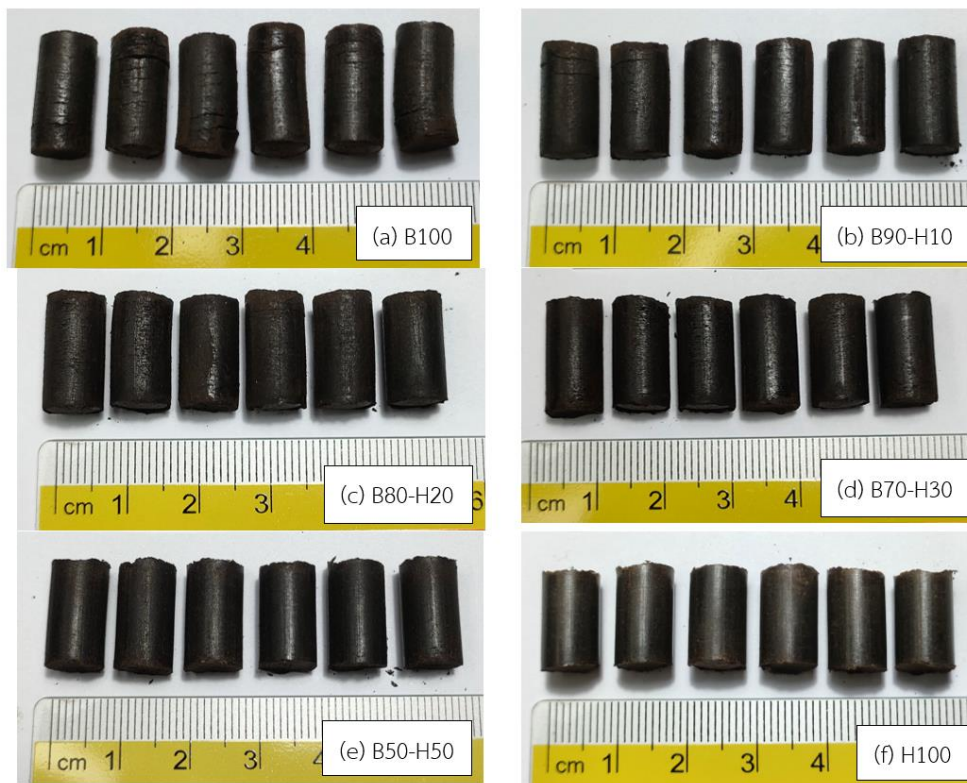
ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบความชื้นของไบโอชาร์ก่อนและหลังการอัดเม็ด

Ratio	Moisture (%)	
	Mixed of Biochar and hydrochar	After pelletizing
Raw	18.82±0.27	10.94±0.74
B100	18.84±0.67	7.82±0.19
B90-H10	18.51±1.08	7.84±1.34
B80-H20	19.04±4.70	8.30±0.98
B70-H30	17.38±2.46	8.20±0.84
B50-H50	18.21±0.06	8.94±0.07
H100	17.91±0.64	7.03±0.82

ภายหลังการอัดเม็ดพบลักษณะทางกายภาพและผิวภายนอกของไบโอชาร์อัดเม็ด แสดงดังภาพประกอบที่ 4.14-4.15 โดยภาพประกอบที่ 4.14 แสดงการเปรียบเทียบเชื้อเพลิงอัดเม็ด B100 และ H100 เทียบกับชีวมวลไบอ้อยดิบอัดเม็ด พบว่าพื้นผิวของไฮโดรชาร์อัดเม็ดดังภาพประกอบที่ 4.14(c) มีความเรียบเช่นเดียวกับไบอ้อยดิบอัดเม็ด (4.14 b) และมีความมันวาว ส่วนพื้นผิวภายนอกของไบโอชาร์อัดเม็ดดังภาพประกอบที่ 4.14(d) พบรอยแตกกระจายทั่วทั้งผิวบ่งชี้ถึงการประสานที่ไม่ดีของอนุภาคไบโอชาร์ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบทั้ง 6 เงื่อนไขดังภาพประกอบที่ 4.15 พบว่านอกจากผิวภายนอกที่เรียบและมันวาวขึ้นตามสัดส่วนผสมตัวประสาน (ไฮโดรชาร์) แล้วยังสังเกตพบการเปลี่ยนแปลงความยาวของเชื้อเพลิงอัดเม็ด โดยความยาวเฉลี่ยของไบโอชาร์อัดเม็ดมีค่าสั้นลงหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือการติดตัวกลับภายหลังการอัดเม็ด (Spring-back effect) เกิดได้น้อยลงเนื่องจากผลของการเพิ่มสัดส่วนตัวประสาน การใช้ตัวประสานเป็นไฮโดรชาร์ช่วยให้อนุภาคไบโอชาร์ประสานกันได้ดีขึ้นในระหว่างการอัดเม็ดเนื่องจากไฮโดรชาร์มีสมบัติของตัวประสานตามธรรมชาติมากกว่าไบโอชาร์ ส่งผลต่อการลดลงของการขยายตัวภายหลังการอัดเม็ด



ภาพประกอบที่ 4.14 ลักษณะพื้นผิวภายนอกของชีวมวลไบอ้อย ไฮโดรชาร์และไบโอชาร์อัดเม็ด



ภาพประกอบที่ 4.15 ไบโอชาร์อัดเม็ดที่ใช้ตัวประสานในสัดส่วนต่างๆ

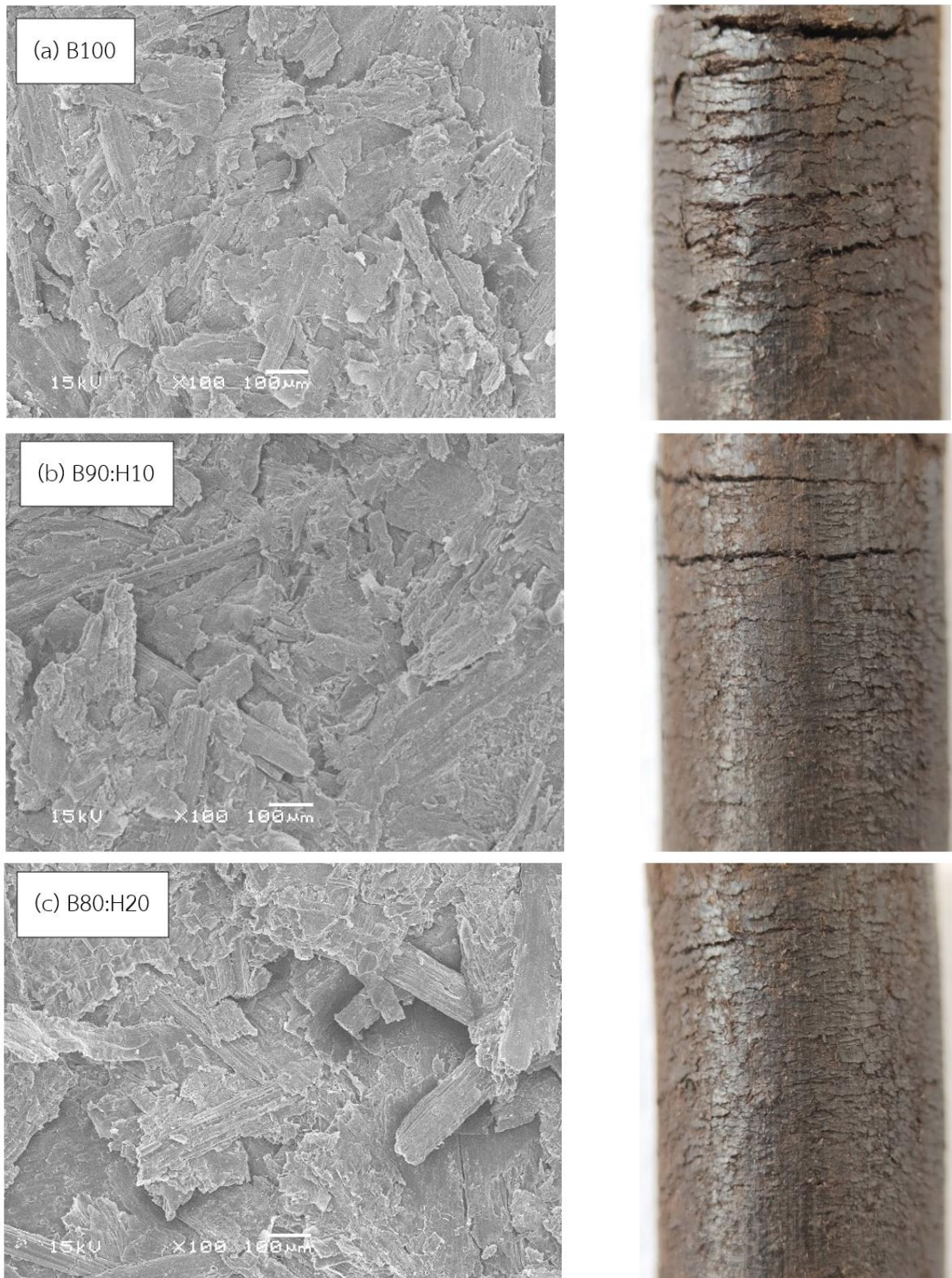
4.4.3 ผลการศึกษาภาคตัดขวางของไบโอชาร์อัดเม็ดด้วยเทคนิค SEM

ภาพประกอบที่ 4.16 (a-f) แสดงลักษณะพื้นผิวภาคตัดขวางของไบโอชาร์อัดเม็ดจากไบอ้อย โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยาย 100 เท่า ประกอบกับภาพถ่ายผิวภายนอกของไบโอชาร์อัดเม็ดโดยใช้กล้องดิจิทัล ภาพประกอบที่ 4.16 (a) คือภาพภาคตัดขวางของไบโอชาร์อัดเม็ดจากไบอ้อย (B100) ที่ปรับสภาพด้วยกระบวนการเทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส โดยไม่ใช้ตัวประสาน พบว่าพื้นผิวภาคตัดขวางมีลักษณะขรุขระ ผิวภายนอกมีรอยแตกเป็นเส้นยาวกระจายทั่วทั้งเม็ด เนื่องจากไบโอชาร์ที่ผ่านการปรับสภาพทางความร้อนจะสูญเสียความชื้นและตัวประสานตามธรรมชาติทำให้เมื่อนำมาอัดเม็ด อนุภาคของไบโอชาร์จึงเกิดการกดทับและยึดติดได้เพียงเพราะแรงอัดและความชื้น ยังขาดตัวประสานที่ทำหน้าที่เชื่อมติดระหว่างอนุภาคของไบโอชาร์ ภาพประกอบที่ 4.16 (f) คือภาพภาคตัดขวางของไฮโดรชาร์อัดเม็ดจากไบอ้อย (H100) ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส สังเกตพบอนุภาคของไฮโดรชาร์มีขนาดใหญ่และยาวกว่าไบโอชาร์อัดเม็ดในภาพประกอบที่ 4.16 (a) เนื่องจากไฮโดรชาร์ผ่านการปรับสภาพที่อุณหภูมิต่ำกว่า องค์ประกอบหลักจำพวกเส้นใย (เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และนิกินิน) สลายตัวไปบางส่วนจึงยังคงความเป็นเส้นใย รอยต่อระหว่าง

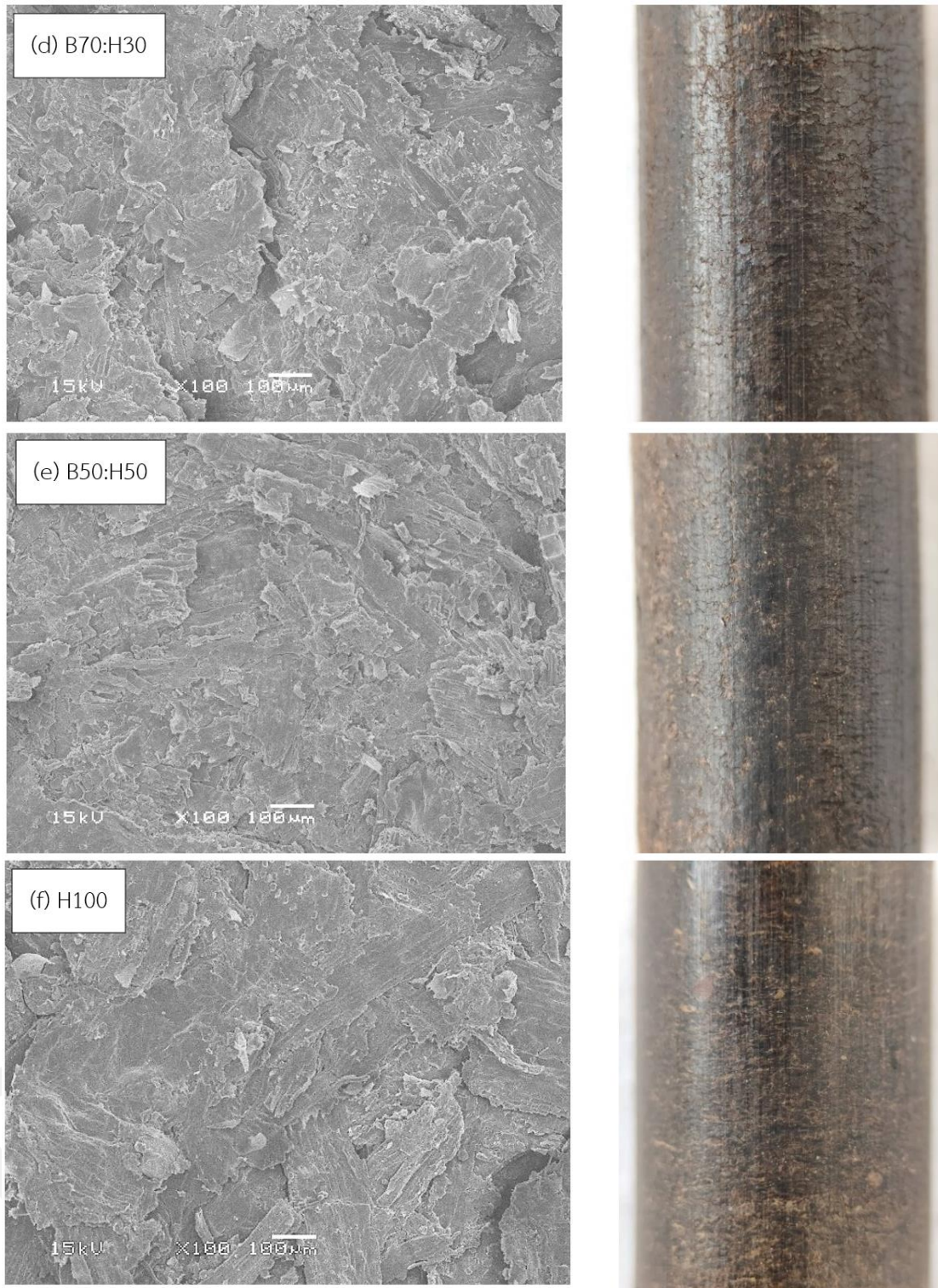
อนุภาคไฮโดรซาร์ค่อนข้างเรียบ มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อเทียบกับไบโอซาร์อัดเม็ด สอดคล้องกับภาพถ่ายผิวภายนอกที่เรียบและมันวาวเนื่องจากอนุภาคไฮโดรซาร์ซึ่งปรับสภาพที่อุณหภูมิต่ำกว่า ยังคงหลงเหลือหมู่ไฮดรอกซิล -OH และตัวประสานตามธรรมชาติ ส่งผลให้มีผิวสัมผัสที่อ่อนนุ่มมากกว่าไบโอซาร์ เมื่อผ่านขั้นตอนการอัดเม็ดด้วยแรงกดจึงเกิดการอ่อนตัวและประสานเชื่อมติดกันได้ง่าย และเนื่องด้วยไฮโดรซาร์ภายหลังการปรับสภาพ ยังคงไว้ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นขั้วสูง (High polarity) จึงเกิดการประสานกันได้ผ่านแรงดึงดูดของไฟฟ้าสถิต (Electrostatic attraction) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding) แรงวานเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) การประสานทางกล (Mechanical interlocking) และแรงหนืด (Viscous force) ระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันภายใต้ความดันขณะอัดเม็ด [169]

เมื่อใช้ไฮโดรซาร์เป็นตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 10 20 30 และ 50 เพื่อผลิตไบโอซาร์เม็ดที่มีสมบัติทางกลและทางกายภาพสูงขึ้น พบลักษณะพื้นผิวภาคตัดขวางของไบโอซาร์อัดเม็ดจากไบอ้อยที่เปลี่ยนไปดังภาพประกอบที่ 4.16 (b-e) คือ การเพิ่มสัดส่วนตัวประสานช่วยให้พื้นผิวทั้งภาคตัดขวางและผิวภายนอกมีความเรียบมากขึ้นแสดงให้เห็นว่าเกิดการประสานกันของอนุภาคไบโอซาร์ได้ดีขึ้น





ภาพประกอบที่ 4.16 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของไบโอชาร์อัดเม็ดที่กำลังขยาย 100 เท่า



ภาพประกอบที่ 4.17 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของไบโอสาร์อิ็ดเม็ดลิ่งขยาย 100 เท่า (ต่อ)

4.4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดและค่าความร้อน

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดและค่าความร้อนของชีวมวลใบอ้อยอัดเม็ด ไบโอชาร์และไฮโดรชาร์อัดเม็ดจากใบอ้อย แสดงดังตารางที่ 4.7 ซึ่ง ไบโอชาร์อัดเม็ด B100 มีปริมาณ C H N O และ S เท่ากับร้อยละ 51.70, 5.19, 0.66, 28.32 และ 0.19 ตามลำดับ และไฮโดรชาร์อัดเม็ด H100 มีปริมาณ C H N O และ S เท่ากับร้อยละ 50.50, 6.27, 0.45, 35.73 และ 0.06 ตามลำดับ ขณะที่ไบโอชาร์อัดเม็ดซึ่งใช้ไฮโดรชาร์เป็นตัวประสานที่สัดส่วนร้อยละ 10 20 30 และ 50 มีปริมาณ C H N O และ S ในช่วงร้อยละ 50.50–51.70, 5.19–6.27, 0.45–0.66, 28.32–35.73 และ 0.06–0.19 ตามลำดับ จากผลการศึกษาพบว่า ปริมาณคาร์บอนของไบโอชาร์อัดเม็ดที่สัดส่วนตัวประสานต่างๆ มีค่าไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 แต่การใช้ตัวประสานกลับส่งผลต่อการสูงขึ้นของไฮโดรเจนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติซึ่งช่วยให้ค่าความร้อนมีค่าสูงขึ้น [170] และสังเกตพบการลดลงของสัดส่วนซัลเฟอร์และไนโตรเจนเมื่อใช้ตัวประสานในสัดส่วนสูงกว่าร้อยละ 30 การใช้ไฮโดรชาร์เป็นตัวประสานส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในทุกสัดส่วนสูงขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณออกซิเจนส่งผลต่อการลดลงของค่าความร้อน [170] อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่าความร้อนของทุกสัดส่วนที่ใช้ไฮโดรชาร์เป็นตัวประสานในสัดส่วนที่สูงขึ้น (ร้อยละ 10 20 30 และ 50) พบว่ามีค่าความร้อนไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 ดังนั้นเมื่อใช้ไฮโดรชาร์เป็นตัวประสานในการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดจึงช่วยปรับปรุงคุณภาพของไบโอชาร์อัดเม็ดโดยไม่กระทบต่อการลดลงของค่าความร้อนสุทธิ ซึ่งแตกต่างจากการใช้ตัวประสานชนิดอื่นดังรายงานการศึกษาของ Dmitry และคณะ [98] ที่ศึกษาการใช้ กลีเซอรอลดิบ กาวแป้ง ลิกโนซัลโฟเนต (Lignosulfonate) กากน้ำตาล และน้ำมันเครื่อง เป็นตัวประสานในชีวมวลอัดเม็ดจากไม้พบว่า กาวแป้ง และลิกโนซัลโฟเนต ช่วยเพิ่มสมบัติทางกลคือ ความทนทาน (Durability) แต่ส่งผลต่อการลดลงของค่าความร้อนของชีวมวลอัดเม็ด ส่วนตัวประสานจำพวกน้ำมันเครื่องและน้ำมันจากพืช ช่วยเพิ่มค่าความร้อนได้ไม่มากนักแต่ส่งผลโดยตรงต่อการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ตรวจพบรายงานการใช้ชีวมวลดิบเป็นตัวประสานอยู่บ้างเนื่องจากชีวมวลดิบที่ไม่ผ่านการปรับสภาพทางความร้อน ยังคงหลงเหลือตัวประสานตามธรรมชาติคือ แป้ง โปรตีน ลิกนิน และคาร์โบไฮเดรตที่ละลายน้ำได้ (Water-soluble carbohydrates) [171] ดังเช่นการศึกษาของ Jianghong และคณะ [16] ที่ผลิตซีลื้อยทอร์รีไฟต์อัดเม็ดโดยใช้ซีลื้อยไม้สนดิบ (ไม่ผ่านการปรับสภาพทางความร้อน) เป็นตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 5–30 โดยน้ำหนัก พบว่าส่งผลต่อการลดลงของค่าความร้อนสุทธิของซีลื้อยทอร์รีไฟต์อัดเม็ดเนื่องจากค่าความร้อนของซีลื้อยดิบมีค่าต่ำกว่าซีลื้อยทอร์รีไฟต์ นอกจากนี้ยังตรวจพบการใช้สารสังเคราะห์จำพวกน้ำมันเครื่องยนต์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว (Waste oil engine) ซึ่ง Xianfei และคณะ [18] รายงานค่าความร้อนของน้ำมันเครื่องยนต์มีค่าสูงถึง 30 เมกะจูลต่อกิโลกรัม จึงช่วยให้เชื้อเพลิงอัดเม็ดมีค่าความร้อนสุทธิสูงขึ้น สารสังเคราะห์อีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจนำมาใช้เป็นตัวประสานคือ กลีเซอรอลดิบ ช่วยให้อนุภาคของชีวมวลจับตัว

กันเป็นเม็ดได้ง่ายมากขึ้น [14] แต่ความสามารถในการอัดเม็ดมีค่าลดลงเนื่องจากกลีเซอรอลดิบมี
บทบาทเป็นสารหล่อลื่นระหว่างซีมวลและโมลด์จึงทำให้การเกาะกันระหว่างซีมวลมีค่าลดลง แต่
จากการรายงานของ Chatcharin และ คณะ [93] ที่ผลิตเชื้อเพลิงอัดแท่งโดยใช้กลีเซอรินเป็นตัว
ประสาน ในสัดส่วนร้อยละ 0-30 พบว่าใช้กลีเซอรินในสัดส่วนร้อยละ 30 ช่วยเพิ่มค่าความร้อนสุทธิ
ได้แต่หากผสมในสัดส่วนที่มากกว่าร้อยละ 35 จะไม่สามารถอัดขึ้นรูปเป็นเชื้อเพลิงอัดเม็ดได้



ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบแบบละเอียดและค่าความร้อนของไปเอซาร์อัดเม็ด

Conditions	Composition (wt.%, dry basis)							O/C	H/C	Molecular formula	LHV (MJ/kg)	HHV (MJ/kg)
	C	H	N	O*	S							
Raw	44.51±0.14 ^b	6.14±0.01 ^b	0.65±0.08 ^a	38.83±0.08 ^a	0.16±0.02 ^{abc}		0.66	1.65	C _{1.5} H _{2.5} O	14.59±0.14	15.93±0.14 ^b	
B100	51.70±0.59 ^a	5.19±0.02 ^e	0.66±0.01 ^a	28.32±0.58 ^e	0.19±0.00 ^a		0.42	1.19	C _{2.4} H _{2.9} O	17.90±0.25	19.03±0.25 ^a	
B90-H10	51.58±0.54 ^a	5.29±0.02 ^f	0.64±0.01 ^a	29.06±0.52 ^{de}	0.17±0.00 ^{ab}		0.43	1.22	C _{2.4} H _{2.9} O	17.82±0.03	18.98±0.02 ^a	
B80-H20	51.46±0.48 ^a	5.40±0.02 ^e	0.62±0.01 ^a	29.80±0.46 ^{de}	0.16±0.00 ^{ab}		0.44	1.25	C _{2.3} H _{2.9} O	17.68±0.01	18.86±0.01 ^a	
B70-H30	51.34±0.42 ^a	5.51±0.03 ^d	0.60±0.01 ^a	30.55±0.40 ^{cd}	0.15±0.00 ^{bc}		0.45	1.28	C _{2.2} H _{2.9} O	17.63±0.30	18.83±0.30 ^a	
B50-H50	51.10±0.31 ^a	5.73±0.03 ^c	0.55±0.01 ^b	32.03±0.27 ^c	0.12±0.00 ^c		0.47	1.33	C _{2.1} H _{2.8} O	17.35±0.10	18.60±0.10 ^a	
H100	50.50±0.02 ^a	6.27±0.03 ^a	0.45±0.00 ^b	35.73±0.03 ^b	0.06±0.00 ^d		0.53	1.48	C _{1.9} H _{2.8} O	17.36±0.16	18.72±0.15 ^a	

หมายเหตุ ค่าเฉลี่ยที่มีตัวอักษรแตกต่างกันในแนวสดมภ์ มีความแตกต่างกันทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 (P≤0.05)

4.4.5 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณ

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณของชีวมวลใบอ้อยอัดเม็ดและไบโอชาร์อัดเม็ดจากใบอ้อยแสดงดังตารางที่ 4.8 ซึ่งชีวมวลใบอ้อยอัดเม็ดมีปริมาณความชื้น คาร์บอนคงตัว สารระเหย และเถ้า เป็นร้อยละ 10.94, 13.76, 66.65 และ 8.56 ตามลำดับ ขณะที่ไบโอชาร์อัดเม็ดซึ่งใช้ไฮโดรชาร์เป็นตัวประสานที่สัดส่วนร้อยละ 10 20 30 และ 50 มีค่าความชื้น คาร์บอนคงตัว สารระเหย และเถ้า ในช่วงร้อยละ 7.03–8.94, 16.96–21.02, 58.47–69.58 และ 6.43–12.68 ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่า ชีวมวลใบอ้อยอัดเม็ดมีค่าความชื้น (ร้อยละ 10.94) สูงกว่ามาตรฐาน ISO/TS 17225–8:2016 ซึ่งกำหนดไว้ต่ำกว่าร้อยละ 10 ส่วนความชื้นของไบโอชาร์อัดเม็ดที่สัดส่วนการใช้ตัวประสานต่างๆ มีค่าความชื้น (ร้อยละ 7.03–8.94) ต่ำกว่าชีวมวลใบอ้อยอัดเม็ดและผ่านมาตรฐานในทุกเงื่อนไขการทดลอง เมื่อเชื้อเพลิงอัดเม็ดมีค่าความชื้นต่ำบ่งชี้ได้ว่ามีแนวโน้มที่จะเกิดการแตกร่วนได้น้อยลงเมื่อนำไปใช้และจุดติดไฟได้ง่ายขึ้น เมื่อพิจารณาไฮโดรชาร์อัดเม็ด H100 พบว่ามีค่าคาร์บอนคงตัวน้อยกว่าไบโอชาร์อัดเม็ด B100 ดังนั้นเมื่อนำไฮโดรชาร์มาใช้เป็นตัวประสานในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ด จึงส่งผลต่อการลดลงของปริมาณคาร์บอนคงตัว แต่เมื่อเปรียบเทียบปริมาณคาร์บอนคงตัวของสัดส่วน B90–H10 กับ B100 พบการลดลงของคาร์บอนคงตัวแต่ไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 เช่นเดียวกับการเปรียบเทียบ B80–H20 และ B70–H30 อย่างไรก็ตามพบสัดส่วนที่สูงขึ้นของสารระเหยตามปริมาณการใช้ตัวประสานที่สูงขึ้นซึ่งช่วยให้ไบโอชาร์อัดเม็ดสามารถติดไฟได้ง่าย

ตารางที่ 4.9 องค์ประกอบแบบประมาณของชีวมวลและไบโอชาร์อัดเม็ดจากใบอ้อย

Conditions	Proximate analysis (wt.%, dry basis):			
	MC*	FC	VM	Ash
Leaves pellet	10.94±0.74 ^a	13.76±0.57 ^d	66.65±0.04 ^b	8.65±0.12 ^f
B100	7.82±0.18 ^{ab}	21.02±0.58 ^a	58.47±0.38 ^e	12.68±0.01 ^a
B90-H10	7.85±1.34 ^{ab}	20.59±0.19 ^a	59.51±1.30 ^{de}	12.05±0.21 ^b
B80-H20	8.30±0.98 ^{ab}	20.07±0.21 ^{ab}	60.26±1.02 ^{cde}	11.36±0.17 ^c
B70-H30	8.20±0.83 ^{ab}	19.68±0.55 ^{ab}	61.37±0.24 ^{cd}	10.75±0.05 ^d
B50-H50	8.94±0.07 ^{ab}	18.69±0.25 ^b	62.96±0.24 ^c	9.42±0.07 ^e
H100	7.03±0.82 ^b	16.96±0.16 ^c	69.58±0.51 ^a	6.43±0.14 ^g

หมายเหตุ ค่าเฉลี่ยที่มีตัวอักษรแตกต่างกันในแนวสทมภ์ มีความแตกต่างกันทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P \leq 0.05$)

จากตารางที่ 4.8 เมื่อพิจารณาข้อมูลปริมาณเถ้าพบว่าไบโอชาร์อัดเม็ด B100 มีปริมาณเถ้าในสัดส่วนมากที่สุดคือร้อยละ 12.68 ขณะที่ไฮโดรชาร์อัดเม็ด H100 มีเถ้าในสัดส่วนน้อยที่สุดคือร้อยละ 6.43 โดย B100 มีเถ้าสูงกว่า H100 มากถึงร้อยละ 49.3 ดังนั้นเมื่อใช้ไฮโดรชาร์ H100 เป็นตัวประสานจึงส่งผลต่อการลดลงของปริมาณเถ้าในไบโอชาร์อัดเม็ดและเป็นการลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติในทุกเงื่อนไขที่ใช้ตัวประสาน ดังนั้นการใช้ตัวประสานซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันจึงเป็นแนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาปริมาณเถ้าสูงในเชื้อเพลิงอัดเม็ด ซึ่งการมีสัดส่วนเถ้าต่ำเป็นสมบัติที่ดีของเชื้อเพลิงอัดเม็ดเนื่องจากเถ้าเป็นส่วนที่เหลือจากการเผาไหม้ซึ่งไม่สามารถติดไฟและให้พลังงานได้ หากมีสัดส่วนอยู่มากมีผลทำให้ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงอัดเม็ดมีค่าลดลงและอาจส่งผลให้ประสิทธิภาพในระบบเผาไหม้ลดลงได้ ตรวจพบรายงานปัญหาเถ้าจากการใช้ตัวประสานในชีวมวลทอร์รีไฟด์ (Torrefied biomass) อัดเม็ด ดังผลการศึกษาของ Liang และคณะ [17] ซึ่งผลิตชีวมวลทอร์รีไฟด์อัดเม็ดโดยใช้น้ำมันละหุ่งเป็นตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 15 และพบว่าน้ำมันละหุ่งมีเถ้าในปริมาณสูงจึงส่งผลให้ปริมาณเถ้าสุทธิของชีวมวลหลังจากอัดเม็ดมีค่าสูงขึ้นด้วย

4.4.6 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นและความต้านทานแรงกด

งานวิจัยนี้วิเคราะห์ความหนาแน่นของเชื้อเพลิงอัดเม็ดด้วยวิธีการคำนวณมวลต่อปริมาตร [172] โดยชั่งมวลของเชื้อเพลิงอัดเม็ดด้วยเครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.01 ตำแหน่งและวัดขนาดด้วยเวอร์เนียคาลิเปอร์ ความละเอียด 0.02 มิลลิเมตร ผลการคำนวณแสดงได้ดังตารางที่ 4.9 พบว่าความหนาแน่นของทุกเงื่อนไขการทดลองมีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 8.34–8.59 มิลลิเมตร ซึ่งมีค่าผ่านมาตรฐาน ISO/TS 17225–8:2016 ที่กำหนดให้เชื้อเพลิงอัดเม็ดขนาด 8 มิลลิเมตร สามารถมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางได้ในช่วง 7–9 มิลลิเมตร ไบโอชาร์อัดเม็ด B100 มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 8.59 มิลลิเมตร ขณะที่ไบโอชาร์อัดเม็ด B90–H10, B80–H20, B70–H30 และ B50–H50 มีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยในช่วง 8.37–8.44 มิลลิเมตร แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวประสานที่สัดส่วนต่างๆ ล้วนส่งผลต่อการลดลงของการขยายตัวในแนวรัศมีของไบโอชาร์อัดเม็ดที่ไม่ได้ใช้ตัวประสาน (B100) อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ แต่เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบการใช้ตัวประสานในสัดส่วนที่สูงขึ้นจากร้อยละ 10 เป็น 20, 30 และ 50 พบว่ามีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05

ความหนาแน่นเฉลี่ยของชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ด เท่ากับ 848.59 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เมื่อปรับสภาพทางความร้อนแล้วผลิตเป็นไบโอชาร์อัดเม็ด พบว่าความหนาแน่นเฉลี่ยมีค่าสูงขึ้นเป็น 891.18 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร และเมื่อผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดจากไบอ้อยโดยใช้ตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 10 20 30 และ 50 ส่งผลให้ความหนาแน่นเฉลี่ยมีค่าสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญโดยมีค่า

ในช่วง 1040.19–1117.81 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ซึ่งผ่านเกณฑ์มาตรฐานเนื่องจากความหนาแน่น ซึ่งเป็นที่ยอมรับในการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดแบบเม็ดเดียวมีค่าในช่วง 1000–1400 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร [173] สังเกตพบการใช้ตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 10 และ 20 ส่งผลให้ความหนาแน่นเฉลี่ยมีค่าไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 และพบแนวโน้มเช่นเดียวกับการใช้ตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 30 และ 50

ความต้านแรงกดเป็นสมบัติทางกลที่สำคัญของเชื้อเพลิงประเภทอัดเม็ดเนื่องจากช่วยป้องกันการแตกหักระหว่างขนส่งและกักเก็บ ผลการศึกษานี้วิเคราะห์สมบัติทางกลของไบโอชาร์อัดเม็ดจากสมบัติความต้านแรงกด ดังผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 4.9 ซึ่งแสดงค่าความต้านแรงกดของชีวมวลอัดเม็ด ไบโอชาร์อัดเม็ด และไฮโดรชาร์อัดเม็ด พบว่าชีวมวลอัดเม็ดมีค่าความต้านแรงกดน้อยที่สุดคือ 2.44 เมกะปาสคาล ไบโอชาร์อัดเม็ด B100 มีค่าความต้านแรงกดเฉลี่ยสูงกว่าชีวมวลอัดเม็ดคือ 3.18 เมกะปาสคาล ขณะที่ไฮโดรชาร์อัดเม็ดมีค่าความต้านแรงกดมากที่สุดคือ 9.51 เมกะปาสคาล ความต้านแรงกดสัมพันธ์กับปริมาณลิกนินในผลิตภัณฑ์ของแข็งนั้นๆ โดยชีวมวลอัดเม็ดไฮโดรชาร์อัดเม็ด (H100) และไบโอชาร์อัดเม็ด (B100) จากไบอ้อย มีปริมาณลิกนินร้อยละ 6.39, 17.33 และ 36.53 ตามลำดับ พบว่า H100 มีปริมาณลิกนินน้อยกว่า B100 จึงมีสภาพยืดหยุ่น (Elasticity) สูงกว่า B100 ดังนั้นจึงต้องใช้แรงกดสูงกว่าในการทำให้ไฮโดรชาร์อัดเม็ดแตกหัก แต่เมื่อพิจารณาปริมาณลิกนินของไบอ้อยพบว่ามีค่าน้อยกว่า B100 และ H100 แต่กลับมีค่าความต้านแรงกดต่ำที่สุดเนื่องจากปริมาณความชื้นของชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ดภายหลังการอัดเม็ด (ร้อยละ 10.94) ยังคงมีค่าสูงกว่า B100 (ร้อยละ 7.82) และ H100 (ร้อยละ 7.03) ส่งผลให้เกิดการขยายตัว ความหนาแน่นของเม็ดเชื้อเพลิงมีค่าน้อยลง ดังนั้นจึงรับแรงกดได้น้อยลง

การปรับปรุงไบโอชาร์อัดเม็ดด้วยการใช้ตัวประสานในสัดส่วนสูงขึ้นจากร้อยละ 10 20 30 และ 50 พบว่าส่งผลให้ความต้านแรงกดเฉลี่ยมีค่าสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญโดยมีค่าเป็น 5.01 5.06 6.66 และ 7.55 เมกะปาสคาล ตามลำดับ สอดคล้องกับความหนาแน่น แต่ผลวิเคราะห์ทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 0.05 บ่งชี้ว่า การใช้ตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 10 และ 20 ส่งผลให้ความต้านแรงกดเฉลี่ยมีค่าไม่แตกต่างกันและพบแนวโน้มเช่นเดียวกันกับการใช้ตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 30 และ 50

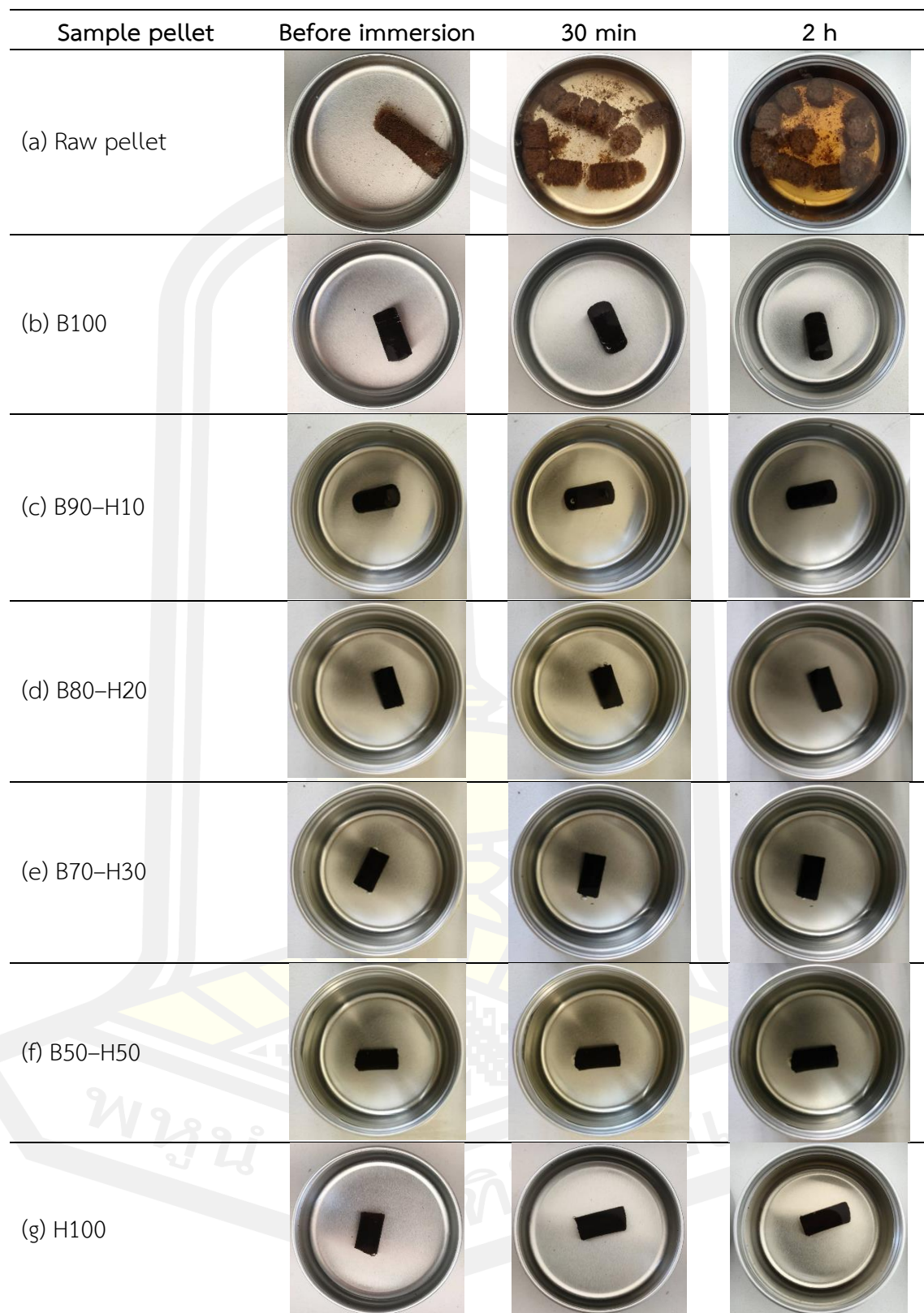
ตารางที่ 4.10 ขนาด ความหนาแน่น และความต้านแรงกดของเชื้อเพลิงอัดเม็ดจากใบอ้อย

Ratio	Moisture (%)	Diameter (mm)	Length (mm)	Pellet density (kg/m ³)	Compression Strength (MPa)
Raw	10.94±0.74	8.40±0.07 ^b	20.81±0.38 ^a	848.59±21.56 ^e	2.44±0.08 ^f
B100	7.82±0.19	8.59±0.05 ^a	17.42±0.41 ^b	891.18±9.81 ^d	3.18±0.03 ^e
B90-H10	7.84±1.34	8.44±0.03 ^b	15.78±0.15 ^c	1040.19±18.97 ^c	5.01±0.06 ^d
B80-H20	8.30±0.98	8.42±0.03 ^b	15.42±0.48 ^c	1058.21±8.28 ^c	5.06±0.04 ^d
B70-H30	8.20±0.84	8.41±0.04 ^b	15.63±0.35 ^c	1100.38±10.80 ^b	6.66±0.12 ^c
B50-H50	8.94±0.07	8.37±0.04 ^{bc}	14.87±0.16 ^d	1117.81±17.73 ^b	7.55±0.77 ^b
H100	7.03±0.82	8.34±0.02 ^c	13.48±0.44 ^e	1253.78±27.74 ^a	9.51±0.18 ^a

หมายเหตุ ค่าเฉลี่ยที่มีตัวอักษรแตกต่างกันในแนวสดมภ์ มีความแตกต่างกันทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P \leq 0.05$)

4.4.7 ผลการวิเคราะห์ไฮโดรโฟบิซิตีของไบโอชาร์อัดเม็ด

ความสามารถในการดูดซึมน้ำของชีวมวลส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับชนิดและองค์ประกอบทางเคมี เช่น ชีวมวลที่ประกอบด้วยธาตุไฮโดรเจนและคาร์บอน จะเป็นชีวมวลประเภทที่ไม่ชอบน้ำ ในขณะที่ชีวมวลซึ่งมีองค์ประกอบของออกซิเจน หรือกลุ่มออกซีไฮโดรเจนจะไวต่อการดูดซึมน้ำ ซึ่งการแทรกซึมของความชื้นเข้าสู่โครงสร้างของชีวมวลแบ่งได้ 3 กลไก คือ 1) การแทรกซึมของน้ำเข้าสู่รูพรุนต่างๆ 2) การไหลซึมเข้าผิวหน้าระหว่างอนุภาคของชีวมวลเนื่องจากการยึดเกาะที่ไม่ดีระหว่างชีวมวลและตัวประสาน และ 3) การแพร่ของโมเลกุลน้ำในช่องว่างเล็กๆ (Micro gaps) ระหว่างโซ่พอลิเมอร์และในรอยแตกเล็กๆ (Microcracks) องค์ประกอบหลักของชีวมวลได้แก่ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน สารประกอบอินทรีย์เหล่านี้มีโครงสร้างที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของน้ำหรือเรียกว่าส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic group) เช่น หมู่ -OH, -COOH, -CONH₂, -CONH- และ -SO₃H เป็นต้น และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic group) เช่น หมู่ -CH₂- และ -CH₂ เป็นต้น ดังนั้นการปรับสภาพทางความร้อนที่กำจัดหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ก็ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพโดยตรงต่อความสามารถในการสร้างพันธะกับน้ำหรือความชื้นในสิ่งแวดล้อม

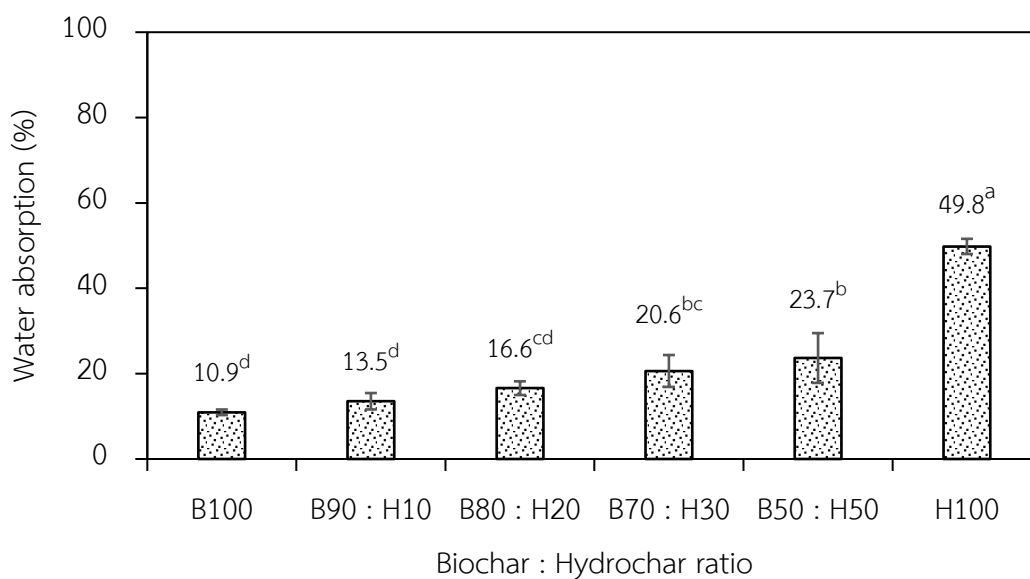


ภาพประกอบที่ 4.18 การทดสอบการดูดซึมน้ำของไบโอชาร์อัดเม็ดที่อัตราส่วนต่างๆ

ลักษณะทางกายภาพและร้อยละการดูดซึมน้ำของซีเมนต์มวลไบออยอัดเม็ด ไบโอชาร์อัดเม็ด และไฮโดรชาร์อัดเม็ด ภายหลังทดสอบการแช่ในน้ำกลั่นนาน 2 ชั่วโมง แสดงดังภาพประกอบที่ 4.18–4.19 พบว่าแต่ละเงื่อนไขการทดลองมีความสามารถในการดูดซึมน้ำที่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ลักษณะทางกายภาพของซีเมนต์มวลไบออยอัดเม็ดที่ดูดซึมน้ำแล้วขยายตัวจนกระทั่งไม่สามารถรูปได้ดังภาพประกอบที่ 4.18 (a) ส่วนไบโอชาร์อัดเม็ดที่อัตราส่วนผสมอื่นๆ ในภาพประกอบที่ 4.18 (b)–(g) สามารถคงรูปอยู่ได้ตลอดช่วงเวลาทดสอบ สังเกตพบเพียงฟองอากาศ เกาะที่ผิวของไบโอชาร์อัดเม็ดอันเนื่องมาจากการแทนที่ของน้ำในช่องว่างอากาศซึ่งอยู่ภายใน

เมื่อคำนวณร้อยละการดูดซึมน้ำของไบโอชาร์อัดเม็ด ไฮโดรชาร์อัดเม็ด และไบโอชาร์อัดเม็ดที่ใช้ตัวประสานในสัดส่วนต่างๆ โดยนำค่ามวลของน้ำที่เชื้อเพลิงอัดเม็ดดูดซึมน้ำไว้คำนวณเทียบกับมวลของเชื้อเพลิงอัดเม็ดก่อนทดสอบการดูดซึมน้ำ ได้ผลร้อยละการดูดซึมน้ำดังภาพประกอบที่ 4.19 พบว่าไบโอชาร์อัดเม็ดที่ไม่ใช้ตัวประสาน (B100) มีค่าการดูดซึมน้ำต่ำที่สุดคือ ร้อยละ 10.9 ขณะที่ไฮโดรชาร์อัดเม็ด (H100) ซึ่งใช้เป็นตัวประสาน มีค่าการดูดซึมน้ำสูงสุดคือ ร้อยละ 49.8 ทั้งนี้เนื่องจาก B100 ผลิตจากเงื่อนไขการปรับสภาพไบออยด้วยกระบวนการเทอร์ราฟลักซ์ที่อุณหภูมิสูงถึง 275 องศาเซลเซียส ซึ่งส่งผลต่อการลดลงของหมู่ OH ด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันระหว่างการปรับสภาพนำมาซึ่งการลดลงของการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลน้ำ การดูดซึมน้ำจึงมีค่าต่ำ ขณะที่ H100 ผลิตจากเงื่อนไขการปรับสภาพไบออยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส ซึ่งส่งผลต่อการลดลงของหมู่ OH น้อยกว่า B100 ผลการดูดซึมน้ำสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดในหัวข้อ 4.4.4 คือ B100 และ H100 มีปริมาณออกซิเจนเป็นร้อยละ 29.40 และ 36.33 ตามลำดับ และมีปริมาณไฮโดรเจนร้อยละ 5.12 และ 6.20 ตามลำดับ จะเห็นว่า B100 มีปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนต่ำจึงมีค่าร้อยละการดูดซึมน้ำต่ำกว่า H100 [6]

เมื่อพิจารณาไบโอชาร์อัดเม็ดซึ่งมีค่าการดูดซึมน้ำร้อยละ 10.9 ภายหลังปรับปรุงสมบัติโดยใช้ตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 10 20 30 และ 50 ของน้ำหนักรวม พบแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของร้อยละการดูดซึมน้ำสูงขึ้นเป็นร้อยละ 13.5 16.6 20.6 และ 23.7 ตามลำดับ แต่การใช้ตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 10 และ 20 หรือไม่เกินร้อยละ 20 ส่งผลต่อการดูดซึมน้ำไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 กับไบโอชาร์อัดเม็ดที่ไม่ใช้ตัวประสาน



ภาพประกอบที่ 4.19 ร้อยละการดูดซึมน้ำของไบโอชาร์อัดเม็ดที่อัตราส่วนต่างๆ

4.4.8 ผลการวิเคราะห์สัดส่วนตัวประสานที่เหมาะสมในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ด

จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องพบว่า การใช้ตัวประสานในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดส่งผลต่อการลดลงของค่าความร้อนสุทธิอีกทั้งปริมาณเถ้าของไบโอชาร์อัดเม็ดมีค่าสูงขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดคุณภาพสูงโดยที่ไม่ส่งผลกระทบต่อค่าความร้อนและปริมาณเถ้าของเชื้อเพลิงอัดเม็ดโดยมีแนวทางใช้ไฮโดรซาร์เป็นตัวประสานที่สัดส่วนร้อยละ 10 20 30 และ 50 โดยพิจารณาสัดส่วนตัวประสานที่เหมาะสมภายใต้เงื่อนไขของค่าความร้อนและปริมาณเถ้าของไบโอชาร์อัดเม็ด ผลการศึกษาสรุปได้ว่า ค่าความร้อนของไบโอชาร์อัดเม็ดที่ใช้ไฮโดรซาร์เป็นตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 10 20 30 และ 50 มีค่าความร้อนไม่แตกต่างกันที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 นั่นคือการใช้ไฮโดรซาร์เป็นตัวประสานไม่ส่งผลต่อการลดลงของค่าความร้อนสุทธิ นอกจากนี้การใช้ไฮโดรซาร์เป็นตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 10 20 30 และ 50 ส่งผลต่อการลดลงของสัดส่วนเถ้าอย่างมีนัยสำคัญในทุกสัดส่วน โดยมีค่าลดลงร้อยละ 4.96 10.41 15.22 และ 25.71 ตามลำดับ เมื่อเทียบกับไบโอชาร์อัดเม็ดที่ไม่ใช้ตัวประสาน อีกข้อพิจารณาที่สำคัญเนื่องจากการใช้งานไบโอชาร์อัดเม็ดนั้นเพื่อการเผาไหม้ให้ได้พลังงานความร้อน ดังนั้นเงื่อนไขการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดที่ส่งผลต่อการลดลงของการเกิด NO_x และ SO_x ปริมาณต่ำ (หรือไม่มี) ในก๊าซไอเสีย จึงมีความสำคัญ ซึ่งผลการศึกษาพบว่า การใช้ไฮโดรซาร์เป็นตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 30 และ 50 ส่งผลต่อการลดลงของซัลเฟอร์ในไบโอชาร์อย่างมีนัยสำคัญ อีกทั้งส่งผลต่อค่าความต้านแรงกดสูงชันอย่างมีนัยสำคัญด้วยเช่นกันเมื่อเทียบกับการใช้ตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 10 และ 20

ดังที่กล่าวมาข้างต้นจึงได้เงื่อนไขในการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดคุณภาพสูงจากไบอ้อยที่ผ่านปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ด้วยการใช้ไฮโดรชาร์จากไบอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส เป็นตัวประสานในสัดส่วนผสมร้อยละ 30 จึงจะทำให้ไบโอชาร์อัดเม็ดมีสมบัติตามวัตถุประสงค์

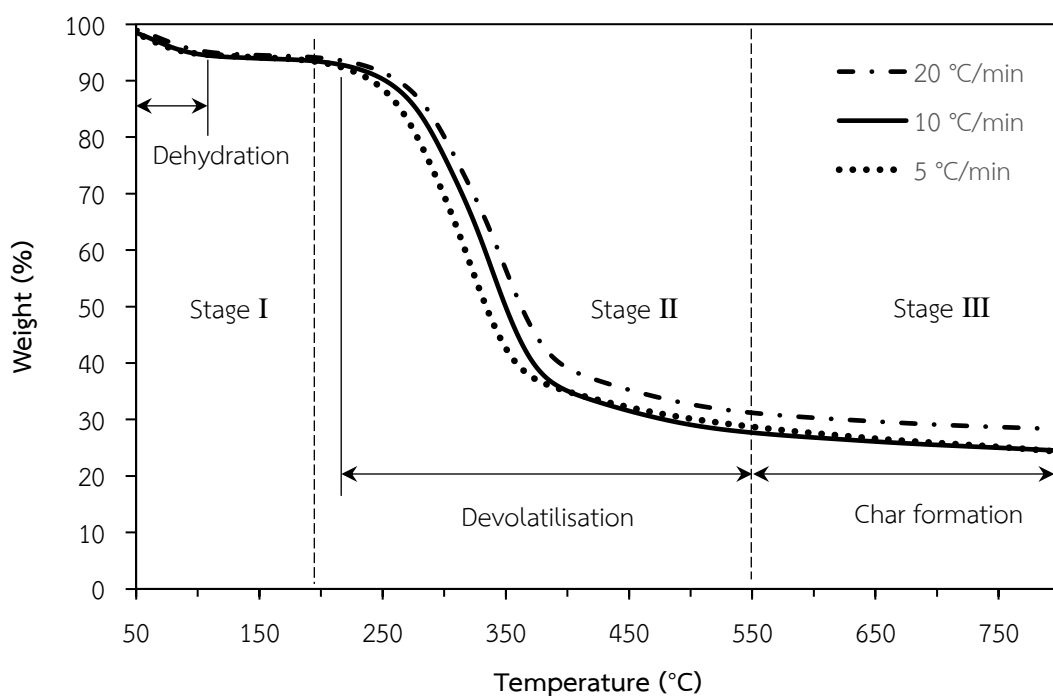
4.5 ผลวิเคราะห์กลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลไบอ้อย

4.5.1 ผลการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลไบอ้อย

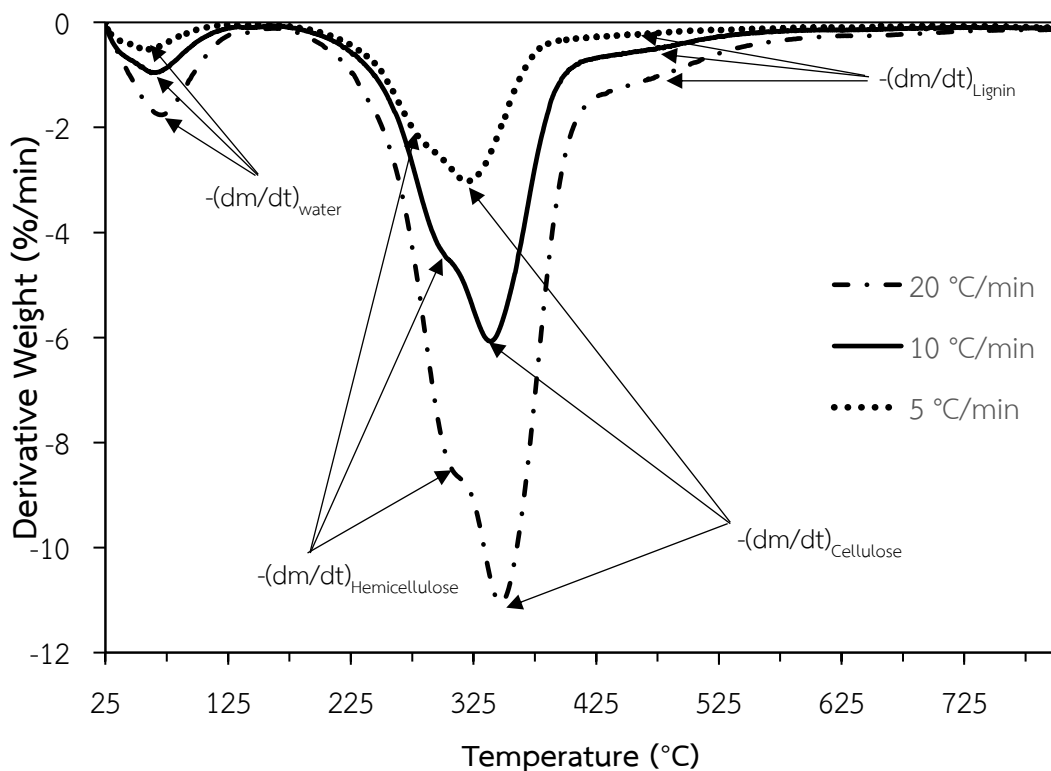
ภาพประกอบที่ 4.20 และ 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เหลือของชีวมวลที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่ออัตราการให้ความร้อนมีค่าเป็น 5 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลไบอ้อยแบ่งเป็น 3 ชั้นคือ ดีไฮเดรชัน (Dehydration) ดีโวลาทิลไลเซชัน (Devolatilization) และการเกิดถ่าน (Char formation)

ชั้นที่ 1 เกิดการสลายตัวด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ในช่วงอุณหภูมิ 46.79–113.9 องศาเซลเซียส ทำให้สูญเสียน้ำหนักของชีวมวลไปร้อยละ 3.88 โดยพื้นที่ของโซนแห้ง (Drying zone) กว้างขึ้นตามอัตราการให้ความร้อนที่สูงขึ้น ชั้นที่ 2 เกิดกลไกปฏิกิริยาดีโวลาทิลไลเซชัน ในช่วงอุณหภูมิ 213.5–552.8 องศาเซลเซียส ทำให้สูญเสียน้ำหนักของชีวมวลไปร้อยละ 59.3 ชั้นที่ 3 เกิดกลไกการฟอร์มตัวเป็นถ่าน โดยเริ่มต้นที่อุณหภูมิในช่วง 300–400 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส สังเกตได้ว่าที่อัตราการให้ความร้อนเป็น 5 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ส่งผลให้อุณหภูมิเริ่มต้นของชีวมวลไบอ้อยที่ใช้เพื่อการฟอร์มตัวเป็นถ่านมีค่าเป็น 350.2 372.3 และ 390.9 องศาเซลเซียส นั่นคืออุณหภูมิเริ่มต้นของชีวมวลที่ใช้เพื่อการฟอร์มตัวเป็นถ่านมีค่าสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการให้ความร้อน ซึ่งแสดงพฤติกรรมฮิสเทอรีซิสของอุณหภูมิเนื่องจากอัตราการให้ความร้อน [53] อธิบายได้ว่าที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ ชีวมวลจะได้รับความร้อนสะสม ณ อุณหภูมิของการสลายตัวด้วยเวลานานมากพอที่สารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่จะเกิดสลายตัว เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการให้ความร้อนที่สูงขึ้น ชีวมวลจะได้รับความร้อนสะสม ณ อุณหภูมิของการสลายตัวในช่วงเวลาที่สั้นลงอีกทั้งอัตราการถ่ายโอนความร้อน (Heat transfer) ระหว่างสิ่งแวดล้อมและชีวมวลจึงต่ำกว่าอุณหภูมิที่กำหนด ดังนั้นจึงเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์เพียงบางส่วนแต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและสูงกว่าอุณหภูมิของการสลายตัว จึงส่งผลให้สารประกอบอินทรีย์คงเหลือเหล่านั้นเกิดการสลายตัวได้มากขึ้น ดังนั้นจึงเกิดพีค DTG ขยับไปที่ตำแหน่งที่อุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่ามวลคงเหลือ (Residual mass) ที่อุณหภูมิ 800 ของ

อัตราการให้ความร้อนเป็น 5 10 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที มีค่าเป็นร้อยละ 24.3 24.5 และ 28.4 ตามลำดับ นั่นคือมวลคงเหลือซึ่งส่วนใหญ่กลายเป็นถ่านชาร์แล้วนั้นมีค่าสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการให้ความร้อน เนื่องจากเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน สลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 200–400 275–430 และ 127–900 องศาเซลเซียส [111] เมื่อพิจารณากราฟ DTG ภาพประกอบที่ 4.1 พบการสูญเสียมวลแบ่งเป็น 4 ช่วง ช่วงแรกสอดคล้องกับการระเหยน้ำ ช่วงที่สองคือการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 171–312 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับช่วงที่เฮมิเซลลูโลสสลายตัวมากที่สุดคือ 200–300 องศาเซลเซียส [174] ช่วงที่สามสอดคล้องกับการสลายตัวของเซลลูโลส 320.6–408 องศาเซลเซียส และซ้อนทับกับการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ทำให้เกิดการสูญเสียน้ำหนักชีวมวลมากที่สุด และช่วงสุดท้ายคือการสลายตัวของลิกนิน ซึ่งช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของลิกนินค่อนข้างกว้างและอัตราของการสูญเสียมวลเกิดขึ้นได้ช้ากว่าเมื่อเทียบกับเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส การสูญเสียมวลเกิดขึ้นได้มากตามอัตราการให้ความร้อนที่สูงขึ้นและเกิดขึ้นได้ไวในช่วงแรก เนื่องจากการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส น้ำ สารประกอบเบา (Light compounds) คาร์บอนไดออกไซด์ และกรดอะซิติก (Acetic acid)



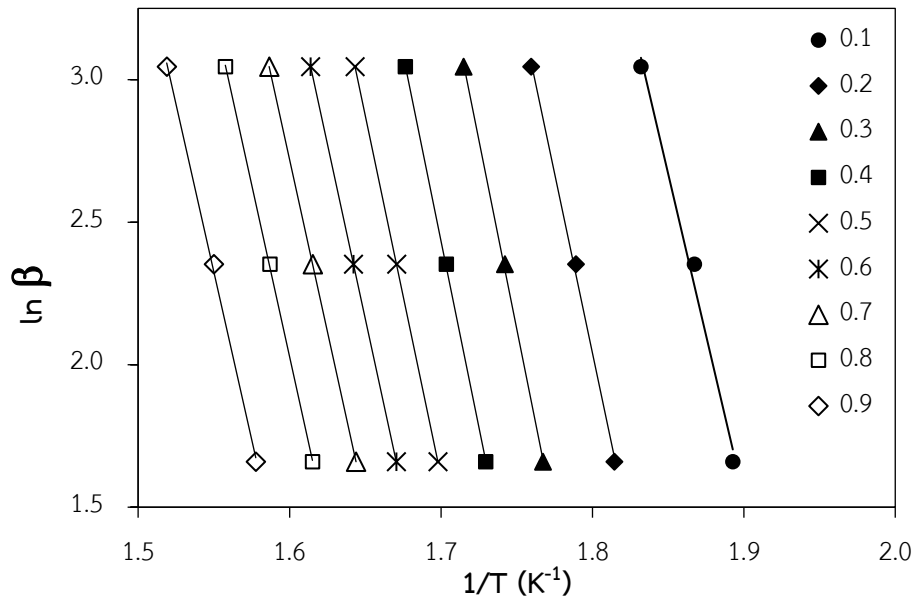
ภาพประกอบที่ 4.20 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน (TGA) ของชีวมวลใบบ่อย



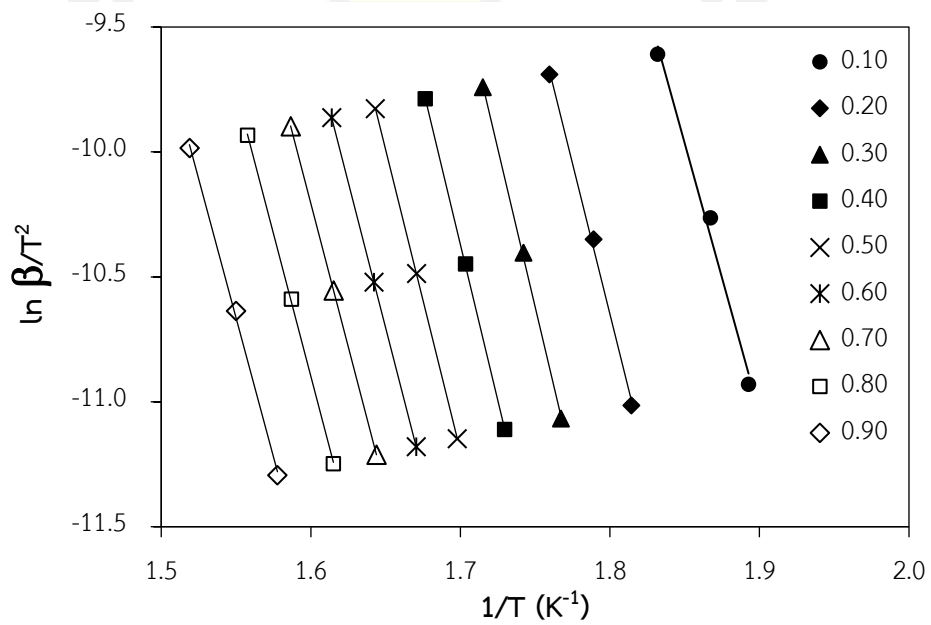
ภาพประกอบที่ 4.21 ผลอนุพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (DTG) ของชีวมวลใบอ้อย

4.5.2 ผลการคำนวณพารามิเตอร์จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของใบอ้อย

การวิจัยนี้ ใช้แบบจำลอง Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) และแบบจำลอง Flynn– Wall– Ozawa (FWO) เพื่อหาค่าพารามิเตอร์จลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อยโดยใช้ข้อมูลผลการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ดังภาพประกอบที่ 4.20–4.21 เมื่อนำค่าอุณหภูมิ T ที่ค่า α เป็น 0.1, 0.2, 0.3, ..., 1.0 ของอัตราการให้ความร้อน (β) จากกราฟ TG ของการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อย แทนในสมการ (2.26) ของแบบจำลอง FWO แล้วเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \beta$ กับ $1/T$ ได้ผลดังภาพประกอบที่ 4.22 และเมื่อแทนในสมการ (2.27) ของแบบจำลอง KAS แล้วเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\beta/T^2)$ กับ $1/T$ ได้ผลดังภาพประกอบที่ 4.23 ซึ่งแต่ละภาพให้กราฟเส้นถดถอย (Linear regression) เส้นตรง 9 เส้น ของค่าสัดส่วนการสลายตัว α เป็น 0.1, 0.15, 0.2, ..., 1.0 ตามลำดับ



ภาพประกอบที่ 4.22 กราฟอัตราการให้ความร้อนและการเปลี่ยนแปลงมวลโดยวิธี FWO



ภาพประกอบที่ 4.23 กราฟอัตราการให้ความร้อนและการเปลี่ยนแปลงมวลโดยวิธี KAS

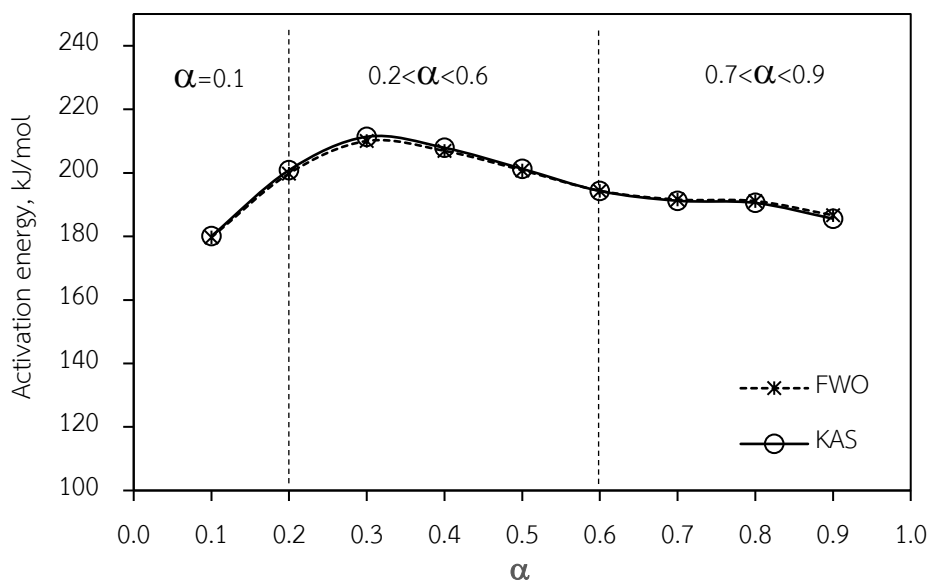
ค่าพลังงานกระตุ้นที่สัดส่วนการสลายตัว α เป็น 0.1, 0.2, ..., 0.9 ซึ่งคำนวณจากความชันของกราฟเส้นถดถอย แสดงดังตารางที่ 4.11 และภาพประกอบที่ 4.24 พบว่าพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวทางความร้อนและค่าแฟกเตอร์ความถี่ที่คำนวณด้วยวิธี FWO มีค่าในช่วง 179.15–209.40 กิโลจูลต่อโมล และ 1.44×10^{18} – 3.12×10^{21} นาที่⁻¹ ตามลำดับ ขณะที่การคำนวณด้วยวิธี KAS พบว่า พลังงานกระตุ้นและแฟกเตอร์ความถี่มีค่าในช่วง 179.46–210.66 กิโลจูลต่อโมล และ 1.13×10^{12} – 3.99×10^{15} นาที่⁻¹ ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่าพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวทางความร้อนของไบอ้อยที่คำนวณได้จากทั้ง 2 วิธีพบว่ามีความใกล้เคียงกันคือมีค่าเฉลี่ยเป็น 195.08 และ 195.27 กิโลจูลต่อโมล และสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Kumar และคณะ [175] ที่พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวทางความร้อนของไบอ้อยที่คำนวณด้วยวิธี FWO และ KAS มีค่าเป็น 204.78 และ 205.63 กิโลจูลต่อโมล นอกจากนี้ยังพบว่ามีความใกล้เคียงกับพลังงานกระตุ้นของฟางข้าว (192.66 กิโลจูลต่อโมล) [176] ขณะที่เมื่อพิจารณาแฟกเตอร์ความถี่พบว่ามีความแตกต่างกันในช่วง 10^6 – 10^8 นาที่⁻¹ ซึ่งพบความแตกต่างของค่าแฟกเตอร์ความถี่ที่คำนวณได้จากวิธี FWO และ KAS ได้เช่นเดียวกันกับการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของกระถินทางกระรอกของ Chandrasekaran และคณะ [177] ซึ่งพบว่าแฟกเตอร์ความถี่ที่คำนวณด้วยวิธี FWO และ KAS มีค่าเป็น 1.5×10^4 และ 1.4×10^{10} นาที่⁻¹ ตามลำดับ และพบได้ในการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของไม้สน ซึ่ง Wilk และคณะ [178] พบว่าแฟกเตอร์ความถี่ที่คำนวณด้วยวิธี FWO และ KAS มีค่าเป็น 4.08×10^{20} และ 1.18×10^{12} นาที่⁻¹ ตามลำดับ

จากภาพประกอบที่ 4.24 แบ่งการเปลี่ยนแปลงพลังงานกระตุ้นเป็น 3 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 พิจารณาที่ $0.1 < \alpha < 0.2$ พบว่าพลังงานกระตุ้นมีค่าประมาณ 179 กิโลจูลต่อโมล ช่วงที่ 2 พิจารณาที่ $0.2 < \alpha < 0.6$ พบว่าพลังงานกระตุ้นเฉลี่ยมีค่าสูงขึ้นในช่วง 202.39–203.14 กิโลจูลต่อโมล ช่วงที่ 3 พิจารณาที่ $0.6 < \alpha < 0.9$ พบว่าพลังงานกระตุ้นเฉลี่ยมีค่าลดลงเป็น 189 กิโลจูลต่อโมล จากผลการศึกษาของ Cai และคณะ [179] ที่พบว่าพลังงานกระตุ้นของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน มีค่าในช่วง 169.7–186.8, 204.2–212.5, และ 237.1–266.6 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ โดยมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) เป็น 4.6–8.8, 0.7–1.8 และ 26.5–41.8 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวทางความร้อนของซีวมวลไบอ้อยในช่วงที่ 1 ($0.1 < \alpha < 0.2$) พบว่าช่วงนี้มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดเนื่องจากอยู่ในช่วงที่ใช้เพื่อการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส น้ำ สารประกอบเบา [180] ซึ่งเฮมิเซลลูโลสมีโครงสร้างผลึกโพลีเมอร์แบบไม่เป็นระเบียบ (Non-crystalline หรือ amorphous) [181] ดังนั้นจึงสลายตัวได้ง่าย ใช้พลังงานกระตุ้นต่ำ ส่วนช่วงที่ 2 ($0.2 < \alpha < 0.6$) มีค่าพลังงานกระตุ้นสูงขึ้นใกล้เคียงกับช่วงที่ใช้เพื่อการสลายตัวของเซลลูโลส เนื่องจากเซลลูโลสเป็นโพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบผสม (Semi-

crystalline) โดยจะมีส่วนผสมระหว่างโครงสร้างที่เป็นระเบียบ (Crystalline) และโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบปะปนกัน ซึ่งโครงสร้างที่เป็นระเบียบจะมีความแข็งแรงมากกว่าโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบ ดังนั้นจึงใช้พลังงานกระตุ้นสูงขึ้นกว่าช่วงที่ 1 ขณะที่พบการลดลงของพลังงานกระตุ้นในช่วงที่ 3 ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Mamleev และคณะ [182] ที่พบว่าพลังงานกระตุ้นในช่วง $0.2 < \alpha < 0.62$ มีค่า 195.9 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งใช้เพื่อการสลายตัวของเซลลูโลสโดยปฏิกิริยาการโยกย้ายหมู่ไกลโคซิด (Transglycosylation) จนกระทั่งถึง $\alpha = 0.6$ พลังงานกระตุ้นจึงมีแนวโน้มลดลงโดยมีค่าเฉลี่ยเป็น 188-189 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งเป็นช่วงเริ่มการสลายตัวของลิกนิน

ตารางที่ 4.11 พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลใบอ้อย ด้วยวิธี FWO และ KAS

Conversion (α)	FWO			KAS		
	E_a (kJ/mol)	A (min^{-1})	R^2	E_a (kJ/mol)	A (min^{-1})	R^2
0.10	179.68	2.21E+19	0.9913	180.06	2.35E+13	0.9904
0.20	199.80	6.96E+20	0.9980	200.85	8.47E+14	0.9978
0.30	210.03	3.12E+21	0.9995	211.37	3.99E+15	0.9994
0.40	206.93	8.46E+20	0.9999	207.89	1.00E+15	0.9999
0.50	200.82	1.40E+20	1.0000	201.27	1.49E+14	1.0000
0.60	194.35	2.43E+19	1.0000	194.29	2.35E+13	1.0000
0.70	191.59	9.54E+18	1.0000	191.22	8.65E+12	1.0000
0.80	191.12	5.83E+18	0.9998	190.54	5.07E+12	0.9998
0.90	186.65	1.44E+18	0.9989	185.57	1.13E+12	0.9987
$\alpha=0.1-0.9$	195.66	5.41E+20		195.90	6.72E+14	



ภาพประกอบที่ 4.24 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกระตุ้นที่ได้จากวิธี FWO และ KAS และการเปลี่ยนแปลงของมวล



บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการปรับสภาพเชื้อเพลิงแข็งจากไบอ้อยและชานอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันในสภาวะน้ำกึ่งวิกฤตที่อุณหภูมิ 4 ระดับคือ 175 200 225 และ 250 องศาเซลเซียส และกระบวนการทอรรีแฟกชัน ในบรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 4 ระดับคือ 225 250 275 และ 300 องศาเซลเซียส ด้วยระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน 30 min ได้ศึกษาผลของการปรับสภาพโดยวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ องค์ประกอบทางเคมี และสมบัติด้านพลังงานของผลิตภัณฑ์แข็งเพื่อหาเงื่อนไขการปรับสภาพที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดโดยใช้ตัวประสานตลอดจนศึกษาพารามิเตอร์จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลอ้อย สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1 สรุปผล

5.1.1 การปรับสภาพทางความร้อนของชีวมวลจากอ้อย

การปรับสภาพทางความร้อนของไบอ้อยและชานอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันและทอรรีแฟกชันพบว่า ผลิตภัณฑ์ไฮโดรชาร์และไบโอชาร์ที่ได้มีสมบัติด้านเชื้อเพลิงสูงขึ้นเมื่อเทียบกับชีวมวลดิบ อาทิเช่น อัตราส่วนเชื้อเพลิงและค่าความร้อนสูงขึ้น อัตราส่วนอะตอมลดลงอยู่ในกลุ่มของถ่านหินพีตและลิกไนต์ ส่งผลให้เชื้อเพลิงมีสมบัติดูดซับความชื้นได้ลดลง ผลได้เชิงมวลของไบโอชาร์สูงกว่าไฮโดรชาร์ที่อุณหภูมิการปรับสภาพเดียวกัน อย่างไรก็ตามการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันส่งผลให้ไฮโดรชาร์มีส่วนแฉะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ อุณหภูมิที่เหมาะสมของการปรับสภาพชีวมวลจากอ้อยด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันคือ 275 และ 225 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

5.1.2 การผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ดคุณภาพสูง

เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการผลิตชีวมวลไบอ้อยอัดเม็ดคือ ความชื้นร้อยละ 17 และให้ความร้อนในขณะอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ค้างไว้นาน 2 นาที เงื่อนไขเดียวกันนี้นำมาผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดคุณภาพสูงโดยใช้ไฮโดรชาร์เป็นตัวประสานในสัดส่วนร้อยละ 70 ต่อ 30 (ไบโอชาร์ต่อไฮโดรชาร์) ส่งผลให้เชื้อเพลิงจากไบโอชาร์อัดเม็ดมีความชื้น ค่าความร้อน ปริมาณเถ้า ซัลเฟอร์ ไนโตรเจนและความหนาแน่นเฉลี่ย ผ่านเกณฑ์ขั้นคุณภาพที่ 1 ตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมเชื้อเพลิงชีวมวลแข็งอัดเม็ด (มอก. 2772-2560) การใช้ไฮโดรชาร์เป็นตัว

ประสานช่วยให้อนุภาคไบโอชาร์จับตัวกันแน่นมากขึ้น ทำให้ชีวมวลอัดเม็ดที่ได้สามารถรับแรงกดได้มากขึ้น นอกจากนี้การใช้ไฮโดรซาร์เป็นตัวประสานส่งผลให้สัดส่วนเถ้าของไบโอชาร์อัดเม็ดลดลงอย่างมีนัยสำคัญโดยไม่กระทบต่อค่าความร้อนสุทธิของเชื้อเพลิงอัดเม็ด

5.1.3 พารามิเตอร์จลนศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลอ้อย

การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลอ้อยเกิดได้มากขึ้นเมื่ออัตราการให้ความร้อนสูงขึ้น โดยในช่วงอุณหภูมิ 250–400 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียมวลมากที่สุด (ร้อยละ 56.9) พลังงานกระตุ้นที่คำนวณโดยใช้แบบจำลอง Kissinger–Akahira–Sunose และ Flynn–Wall–Ozawa มีค่า 195.27 และ 195.08 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ โดยค่าที่ได้จากแบบจำลองทั้งสองมีความแม่นยำซึ่งพิจารณาได้จากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์กำลังสอง (R^2) ที่มีค่าเท่ากับ 0.99

5.2 ข้อเสนอแนะ

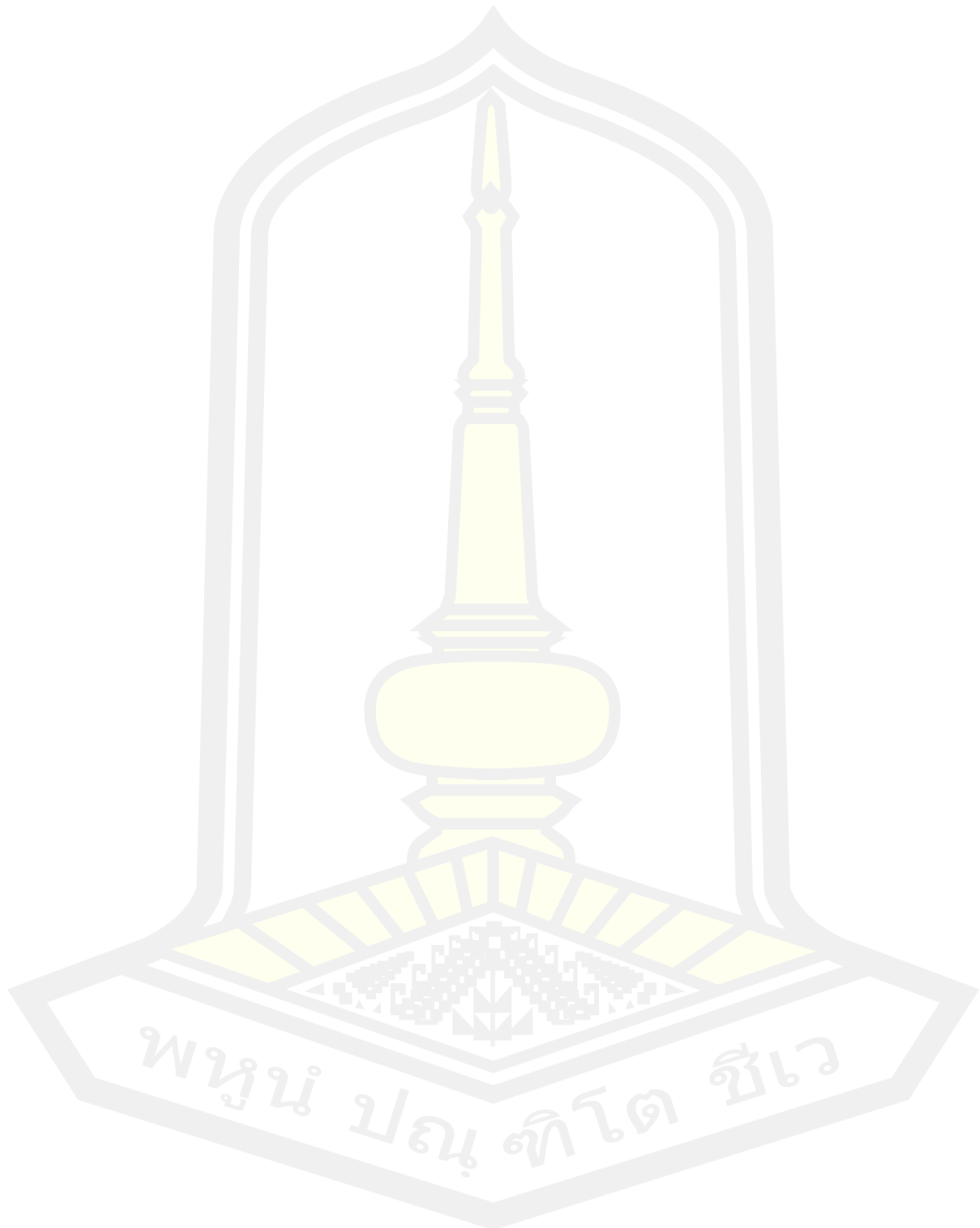
5.2.1 วิเคราะห์ต้นทุนการผลิตไฮโดรซาร์ในการใช้งานเป็นตัวประสานพร้อมทั้งเปรียบเทียบกับตัวประสานชนิดอื่นๆ เช่น แป้งมัน

5.2.2 ศึกษาต่อยอดการผลิตไบโอชาร์อัดเม็ดในระดับอุตสาหกรรม

5.2.3 ศึกษาสมบัติการเผาไหม้ของการใช้งานไบโอชาร์อัดเม็ดร่วมกับถ่านหิน

5.2.4 ศึกษาความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ เพื่อต่อยอดในเชิงพาณิชย์

บรรณานุกรม



- [1] สำนักนโยบายและแผนพลังงาน, “แผนบูรณาการพลังงานระยะยาว พ.ศ.2558 - 2579,” 2558.
- [2] S. Suttibak, “Influence of reaction temperature on yields of bio-oil from fast pyrolysis of sugarcane residues,” *Eng. Appl. Sci. Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 142–147, 2017.
- [3] H. Hosseinizand, S. Sokhansanj, and C. J. Lim, “Co-pelletization of microalgae *Chlorella vulgaris* and pine sawdust to produce solid fuels,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 177, no. February, pp. 129–139, 2018.
- [4] A. Abedi and A. K. Dalai, “Study on the quality of oat hull fuel pellets using bio-additives,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 106, pp. 166–175, 2017.
- [5] D. Lu, L. G. Tabil, D. Wang, G. Wang, and S. Emami, “Experimental trials to make wheat straw pellets with wood residue and binders,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 69, no. 17, pp. 287–296, 2014.
- [6] R. Azargohar *et al.*, “Thermo-physical characterization of torrefied fuel pellet from co-pelletization of canola hulls and meal,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 128, no. November 2018, pp. 424–435, 2019.
- [7] X. Song, Y. Yang, M. Zhang, K. Zhang, and D. Wang, “Ultrasonic pelleting of torrefied lignocellulosic biomass for bioenergy production,” *Renew. Energy*, vol. 129, pp. 56–62, 2018.
- [8] G. Zhu *et al.*, “Characterization and pelletization of cotton stalk hydrochar from HTC and combustion kinetics of hydrochar pellets by TGA,” *Fuel*, vol. 244, no. January, pp. 479–491, 2019.
- [9] M. Manouchehrinejad and S. Mani, “Torrefaction after pelletization (TAP):

- Analysis of torrefied pellet quality and co-products,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 118, no. March, pp. 93–104, 2018.
- [10] P. Nanou, W. J. J. Huijgen, M. C. Carbo, and J. H. A. Kiel, “The role of lignin in the densification of torrefied wood in relation to the final product properties,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 111, pp. 248–262, Mar. 2018.
- [11] Y. Yang, M. Sun, M. Zhang, K. Zhang, D. Wang, and C. Lei, “A fundamental research on synchronized torrefaction and pelleting of biomass,” *Renew. Energy*, vol. 142, pp. 668–676, 2019.
- [12] X. Bai, G. Wang, C. Gong, Y. Yu, W. Liu, and D. Wang, “Co-pelletizing characteristics of torrefied wheat straw with peanut shell,” *Bioresour. Technol.*, vol. 233, pp. 373–381, 2017.
- [13] C. Whittaker and I. Shield, “Factors affecting wood, energy grass and straw pellet durability – A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, no. November 2016, pp. 1–11, 2017.
- [14] G. Marrugo, C. F. Valdés, C. Gómez, and F. Chejne, “Pelletizing of Colombian agro-industrial biomasses with crude glycerol,” *Renew. Energy*, vol. 134, pp. 558–568, 2019.
- [15] J. Peng *et al.*, “Sawdust as an effective binder for making torrefied pellets,” *Appl. Energy*, vol. 157, pp. 491–498, May 2015.
- [16] J. Peng *et al.*, “Sawdust as an effective binder for making torrefied pellets,” *Appl. Energy*, vol. 157, pp. 491–498, 2015.
- [17] L. Cao *et al.*, “Complementary effects of torrefaction and co-pelletization: Energy consumption and characteristics of pellets,” *Bioresour. Technol.*, vol.

- 185, pp. 254–262, 2015.
- [18] X. Xia, K. Zhang, H. Xiao, S. Xiao, Z. Song, and Z. Yang, “Effects of additives and hydrothermal pretreatment on the pelleting process of rice straw: Energy consumption and pellets quality,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 133, no. January, pp. 178–184, 2019.
- [19] S. Wu, S. Zhang, C. Wang, C. Mu, and X. Huang, “High-strength charcoal briquette preparation from hydrothermal pretreated biomass wastes,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 171, no. December 2017, pp. 293–300, 2018.
- [20] I. N. Zaini, S. Novianti, A. Nurdiawati, A. R. Irhamna, M. Aziz, and K. Yoshikawa, “Investigation of the physical characteristics of washed hydrochar pellets made from empty fruit bunch,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 160, pp. 109–120, Apr. 2017.
- [21] R. Kc, I. Babu, S. Alatalo, J. Föhr, T. Ranta, and I. Tiihonen, “Hydrothermal Carbonization of Deciduous Biomass (“Alnus incana“) and Pelletization Prospects,” *J. Sustain. Bioenergy Syst.*, vol. 07, no. 03, pp. 138–148, 2017.
- [22] T. Wang *et al.*, “Co-hydrothermal carbonization of food waste-woody biomass blend towards biofuel pellets production,” *Bioresour. Technol.*, vol. 267, no. June, pp. 371–377, 2018.
- [23] M. T. Reza, M. H. Uddin, J. G. Lynam, and C. J. Coronella, “Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 63, pp. 229–238, 2014.
- [24] P. Basu, “Chapter 3 - Pyrolysis and Torrefaction,” P. B. T.-B. G. and P. Basu, Ed. Boston: Academic Press, 2010, pp. 65–96.

- [25] J. S. Tumuluru, C. T. Wright, J. R. Hess, and K. L. Kenney, "A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 5, no. 6, pp. 683–707, Nov. 2011.
- [26] C. Laine, "Structures of Hemicelluloses and Pectins in Wood and Pulp," Jan. 2005.
- [27] Y. Zhao, H. Sun, B. Yang, and Y. Weng, "Hemicellulose-Based Film: Potential Green Films for Food Packaging," *Polymers*, vol. 12, no. 8. 2020.
- [28] J. Huang, S. Fu, and L. B. T.-L. C. and A. Gan, Eds., "Chapter 2 - Structure and Characteristics of Lignin," Elsevier, 2019, pp. 25–50.
- [29] "ข้อมูลการผลิตสินค้าเกษตร," สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, 2561. [Online]. Available: <http://www.oae.go.th/view/1/ข้อมูลการผลิตสินค้าเกษตร/TH-TH>.
- [30] C. C. Schmitt *et al.*, "From agriculture residue to upgraded product: The thermochemical conversion of sugarcane bagasse for fuel and chemical products," *Fuel Process. Technol.*, vol. 197, p. 106199, Mar. 2020.
- [31] D. Supramono, Y. M. Devina, and D. Tristantini, "Effect of heating rate of torrefaction of sugarcane bagasse on its physical characteristics," *Int. J. Technol.*, vol. 6, no. 7, pp. 1084–1093, 2015.
- [32] F. Xu and Y. Li, "Biomass Digestion," in *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, M. A. Abraham, Ed. Oxford: Elsevier, 2017, pp. 197–204.
- [33] C. Telmo and J. Lousada, "The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35,

no. 5, pp. 1663–1667, Aug. 2011.

- [34] A. Demirbaş, “Relationships between lignin contents and heating values of biomass,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 42, no. 2, pp. 183–188, 2001.
- [35] A. K. Varma and P. Mondal, “Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pp. 704–717, 2017.
- [36] M. A. Mahmud and F. R. Anannya, “Sugarcane bagasse - A source of cellulosic fiber for diverse applications,” *Heliyon*, vol. 7, no. 8, p. e07771, Mar. 2021.
- [37] A. Akhtar, V. Krepl, and T. Ivanova, “A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass,” *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 7, pp. 7294–7318, Jul. 2018.
- [38] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review,” *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, May 2006.
- [39] C. Branca, C. Di Blasi, A. Galgano, and M. Broström, “Effects of the Torrefaction Conditions on the Fixed-Bed Pyrolysis of Norway Spruce,” *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 9, pp. 5882–5891, Jul. 2014.
- [40] S. Ramos-Carmona, J. D. Martínez, and J. F. Pérez, “Torrefaction of patula pine under air conditions: A chemical and structural characterization,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 118, pp. 302–310, 2018.
- [41] X. Lin, L. Kong, X. Ren, D. Zhang, H. Cai, and H. Lei, “Catalytic co-pyrolysis of torrefied poplar wood and high-density polyethylene over hierarchical HZSM-5 for mono-aromatics production,” *Renew. Energy*, vol. 164, pp. 87–95, 2021.
- [42] J. Lamaming, N. H. Sharudin, R. Hashim, and O. Sulaiman, “Characterization of

- cellulose microfibers isolated from rubberwood (*Hevea brasiliensis*),” *Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 170–174, 2016.
- [43] P. Kongto, A. Palamanit, S. Chaiprapat, and N. Tippayawong, “Enhancing the fuel properties of rubberwood biomass by moving bed torrefaction process for further applications,” *Renew. Energy*, vol. 170, pp. 703–713, 2021.
- [44] T. L. Kelly-Yong, K. T. Lee, A. R. Mohamed, and S. Bhatia, “Potential of hydrogen from oil palm biomass as a source of renewable energy worldwide,” *Energy Policy*, vol. 35, no. 11, pp. 5692–5701, 2007.
- [45] R. Saidur, E. A. Abdelaziz, A. Demirbas, M. S. Hossain, and S. Mekhilef, “A review on biomass as a fuel for boilers,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 5, pp. 2262–2289, 2011.
- [46] W.-H. Chen, K.-M. Lu, and C.-M. Tsai, “An experimental analysis on property and structure variations of agricultural wastes undergoing torrefaction,” *Appl. Energy*, vol. 100, pp. 318–325, 2012.
- [47] S.-H. Kong, S.-K. Loh, R. T. Bachmann, S. A. Rahim, and J. Salimon, “Biochar from oil palm biomass: A review of its potential and challenges,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 729–739, 2014.
- [48] S. Naik, V. V Goud, P. K. Rout, K. Jacobson, and A. K. Dalai, “Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel,” *Renew. Energy*, vol. 35, no. 8, pp. 1624–1631, 2010.
- [49] M. Kumar, S. N. Upadhyay, and P. K. Mishra, “A comparative study of thermochemical characteristics of lignocellulosic biomasses,” *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 8, p. 100186, 2019.

- [50] “Upgrading of rice husk by torrefaction and its influence on the fuel properties :: BioResources.” 01-Mar-2021.
- [51] S. Zhang, Q. Dong, L. Zhang, Y. Xiong, X. Liu, and S. Zhu, “Effects of water washing and torrefaction pretreatments on rice husk pyrolysis by microwave heating,” *Bioresour. Technol.*, vol. 193, pp. 442–448, 2015.
- [52] Y. Mei *et al.*, “Torrefaction of different parts from a corn stalk and its effect on the characterization of products,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 92, pp. 26–33, 2016.
- [53] D. Nhuchhen, P. Basu, and B. Acharya, “A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction,” *Int. J. Renew. Energy Biofuels*, vol. DOI: 10.51, p. 56, Apr. 2014.
- [54] K. Nakason *et al.*, “Upgrading properties of biochar fuel derived from cassava rhizome via torrefaction: Effect of sweeping gas atmospheres and its economic feasibility,” *Case Stud. Therm. Eng.*, vol. 23, p. 100823, Apr. 2021.
- [55] J. Deng, G. Wang, J. Kuang, Y. Zhang, and Y. Luo, “Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 86, no. 2, pp. 331–337, 2009.
- [56] N. Homdoug, J. Uttaruan, K. Sasujit, T. Wongsiriumnauy, and N. Tippayawong, “Characterization of torrefied biomass pellets from corncobs and rice husks for solid fuel production,” *Agric. Eng. Int. CIGR e-journal*, vol. 22, pp. 118–128, Sep. 2020.
- [57] Z. Yang, M. Sarkar, A. Kumar, J. S. Tumuluru, and R. L. Huhnke, “Effects of torrefaction and densification on switchgrass pyrolysis products,” *Bioresour. Technol.*, vol. 174, pp. 266–273, 2014.
- [58] Y. Sun, Z. He, R. Tu, Y. Wu, E. Jiang, and X. Xu, “The mechanism of wet/dry

torrefaction pretreatment on the pyrolysis performance of tobacco stalk,” *Bioresour. Technol.*, vol. 286, p. 121390, Mar. 2019.

- [59] D. Chen, Z. Zheng, K. Fu, Z. Zeng, J. Wang, and M. Lu, “Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products,” *Fuel*, vol. 159, pp. 27–32, 2015.
- [60] C. Wang, X. Yuan, S. Li, and X. Zhu, “Enrichment of phenolic products in walnut shell pyrolysis bio-oil by combining torrefaction pretreatment with fractional condensation,” *Renew. Energy*, vol. 169, pp. 1317–1329, 2021.
- [61] Q. Wu *et al.*, “Study on the preparation of wood vinegar from biomass residues by carbonization process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 179, pp. 98–103, 2015.
- [62] Y. Mei *et al.*, “Torrefaction of cedarwood in a pilot scale rotary kiln and the influence of industrial flue gas,” *Bioresour. Technol.*, vol. 177, pp. 355–360, 2015.
- [63] A. Becker and V. Scherer, “A comparison of the torrefaction behavior of wood, miscanthus and palm kernel shells: Measurements on single particles with geometries of technical relevance,” *Fuel*, vol. 224, pp. 507–520, 2018.
- [64] B. Keivani, S. Gultekin, H. Olgun, and A. T. Atimtay, “Torrefaction of pine wood in a continuous system and optimization of torrefaction conditions,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 42, no. 15, pp. 4597–4609, Dec. 2018.
- [65] C. Franco, F. Pinto, I. Gulyurtlu, and I. Cabrita, “The study of reactions influencing the biomass steam gasification process ☆,” *Fuel*, vol. 82, no. 7, pp. 835–842, 2003.

- [66] N. Setkit, X. Li, H. Yao, and N. Worasuwannarak, "Torrefaction behavior of hot-pressed pellets prepared from leucaena wood," *Bioresour. Technol.*, vol. 321, p. 124502, 2021.
- [67] J. Wannapeera, B. Fungtammasan, and N. Worasuwannarak, "Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, no. 1, pp. 99–105, Jul. 2011.
- [68] D. Maxwell, B. A. Gudka, J. M. Jones, and A. Williams, "Emissions from the combustion of torrefied and raw biomass fuels in a domestic heating stove," *Fuel Process. Technol.*, vol. 199, p. 106266, 2020.
- [69] M. Phanphanich and S. Mani, "Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 1246–1253, Jul. 2011.
- [70] M. Strandberg, I. Olofsson, L. Pommer, S. Wiklund-Lindström, K. Åberg, and A. Nordin, "Effects of temperature and residence time on continuous torrefaction of spruce wood," *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 387–398, 2015.
- [71] S.-H. Ho, C. Zhang, W.-H. Chen, Y. Shen, and J.-S. Chang, "Characterization of biomass waste torrefaction under conventional and microwave heating," *Bioresour. Technol.*, vol. 264, pp. 7–16, 2018.
- [72] H. Mohd Faizal *et al.*, "Torrefaction of densified mesocarp fibre and palm kernel shell," *Renew. Energy*, vol. 122, pp. 419–428, 2018.
- [73] W.-H. Chen *et al.*, "Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 82, p. 100887, May 2021.
- [74] J. M. C. Ribeiro, R. Godina, J. C. de O. Matias, and L. J. R. Nunes, "Future

- Perspectives of Biomass Torrefaction: Review of the Current State-Of-The-Art and Research Development,” *Sustainability*, vol. 10, no. 7, pp. 1–17, Jul. 2018.
- [75] M. Manouchehrinejad, I. van Giesen, and S. Mani, “Grindability of torrefied wood chips and wood pellets,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 182, no. October, pp. 45–55, 2018.
- [76] N. Mišljenović, Q. V. Bach, K. Q. Tran, C. Salas-Bringas, and Ø. Skreiberg, “Torrefaction influence on pelletability and pellet quality of norwegian forest residues,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 4, pp. 2554–2561, 2014.
- [77] M. Manouchehrinejad and S. Mani, “Torrefaction after pelletization (TAP): Analysis of torrefied pellet quality and co-products,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 118, no. September, pp. 93–104, 2018.
- [78] T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, and G. Zeng, “A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 90, no. February, pp. 223–247, 2018.
- [79] T. Wang *et al.*, “Acetic Acid and Sodium Hydroxide-Aided Hydrothermal Carbonization of Woody Biomass for Enhanced Pelletization and Fuel Properties,” *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 11, pp. 12200–12208, 2017.
- [80] “Hydrothermal Carbonization: Upgrading Waste Biomass to Char.” 26-Mar-2022.
- [81] I. Budiman, D. Hermawan, F. Febrianto, G. Pari, and Subyakto, “Char properties and pollutant adsorption capability of oil palm shell using hydrothermal process,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 9, no. 4, pp. 681–688, Apr. 2019.

- ของ HTC,” *Fuel*, vol. 244, no. January, pp. 479–491, 2019.
- [90] R. Aguado, M. Cuevas, L. Pérez-Villarejo, M. L. Martínez-Cartas, and S. Sánchez, “Upgrading almond-tree pruning as a biofuel via wet torrefaction,” *Renew. Energy*, vol. 145, pp. 2091–2100, 2020.
- [91] X. Xia, H. Xiao, Z. Yang, X. Xie, and J. Bhimani, “Pelletization Characteristics of the Hydrothermal Pretreated Rice Straw with Added Binders,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 43, no. 9, pp. 4811–4820, 2018.
- [92] B. Acharya, I. Sule, and A. Dutta, “A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 2, 2012.
- [93] C. Sakkampang and T. Wongwuttanasatian, “Study of ratio of energy consumption and gained energy during briquetting process for glycerin-biomass briquette fuel,” *Fuel*, vol. 115, pp. 186–189, 2014.
- [94] R. García, M. P. González-Vázquez, C. Pevida, and F. Rubiera, “Pelletization properties of raw and torrefied pine sawdust: Effect of co-pelletization, temperature, moisture content and glycerol addition,” *Fuel*, vol. 215, no. May 2017, pp. 290–297, 2018.
- [95] P. Bartocci, G. Bidini, F. Asdrubali, C. Beatrice, F. Frusteri, and F. Fantozzi, “Batch pyrolysis of pellet made of biomass and crude glycerol: Mass and energy balances,” *Renew. Energy*, vol. 124, pp. 172–179, 2018.
- [96] P. Bartocci *et al.*, “Pyrolysis of pellets made with biomass and glycerol: Kinetic analysis and evolved gas analysis,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 97, no. 2017, pp. 11–19, 2017.

- [97] S. Potip and T. Wongwuttanasatian, "Combustion characteristics of spent coffee ground mixed with crude glycerol briquette fuel," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 190, no. 11, pp. 2030–2043, 2018.
- [98] D. Tarasov, C. Shahi, and M. Leitch, "Effect of Additives on Wood Pellet Physical and Thermal Characteristics: A Review," *ISRN For.*, vol. 2013, pp. 1–6, 2013.
- [99] Y. Yang, M. Sun, M. Zhang, K. Zhang, D. Wang, and C. Lei, "A fundamental research on synchronized torrefaction and pelleting of biomass," *Renew. Energy*, vol. 142, pp. 668–676, 2019.
- [100] T. Wongsiriamnuay and N. Tippayawong, "Effect of densification parameters on the properties of maize residue pellets," *Biosyst. Eng.*, vol. 139, pp. 111–120, 2015.
- [101] S. G. Christina Gerometta, Evan Almborg, Michael Twedt, *THEORETICAL AND APPLIED ASPECTS OF BIOMASS TORREFACTION: For Biofuels and Value-Added Products*, 1st Editio. Butterworth-Heinemann, 2017.
- [102] A. Friedl, E. Padouvas, H. Rotter, and K. Varmuza, "Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition," *Anal. Chim. Acta*, vol. 544, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 191–198, 2005.
- [103] B. J. Inkson, "2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization," G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, and H.-G. B. T.-M. C. U. N. E. (NDE) M. Herrmann, Eds. Woodhead Publishing, 2016, pp. 17–43.
- [104] Y. Zheng *et al.*, "Effect of the Torrefaction Temperature on the Structural Properties and Pyrolysis Behavior of Biomass," *Bioresources*, vol. 12, pp. 3425–

3447, 2017.

- [105] J. M. Cameron *et al.*, “Chapter 10 - Vibrational spectroscopic analysis and quantification of proteins in human blood plasma and serum,” in *Vibrational Spectroscopy in Protein Research*, Y. Ozaki, M. Baranska, I. K. Lednev, and B. R. Wood, Eds. Academic Press, 2020, pp. 269–314.
- [106] A. Zheng *et al.*, “Impact of Torrefaction on the Chemical Structure and Catalytic Fast Pyrolysis Behavior of Hemicellulose, Lignin, and Cellulose,” *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 12, pp. 8027–8034, Apr. 2015.
- [107] B. Patrizi, S. Cumis, Viciani, and D’Amato, “Dioxin and Related Compound Detection: Perspectives for Optical Monitoring,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, p. 2671, 2019.
- [108] Y. Hu, S. Wang, Q. Wang, Z. He, A. E.-F. Abomohra, and B. Cao, “Influence of torrefaction pretreatment on the pyrolysis characteristics of seaweed biomass,” *Cellulose*, vol. 26, no. 15, pp. 8475–8487, Mar. 2019.
- [109] H. M. Ng, N. mohamad saidi, F. S. Omar, R. Kasi, R. T subramaniam, and S. Baig, “Thermogravimetric Analysis of Polymers,” pp. 1–29, 2018.
- [110] เ. วณิชพิมลอนันต์, “Glass Transition Temperature and Melting Temperature in Polymers.” [Online]. Available: http://www.dss.go.th/images/st-article/pep_12_2546_transition_temperature.pdf.
- [111] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis,” *Fuel*, vol. 86, no. 12, pp. 1781–1788, Jul. 2007.
- [112] S. Ciuta, F. Patuzzi, M. Baratieri, and M. J. Castaldi, “Biomass energy behavior

- study during pyrolysis process by intraparticle gas sampling,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 108, pp. 316–322, 2014.
- [113] Y. Wang, H. Tan, X. Wang, W. Du, H. Mikulčić, and N. Duić, “Study on extracting available salt from straw/woody biomass ashes and predicting its slagging/fouling tendency,” *J. Clean. Prod.*, vol. 155, pp. 164–171, 2017.
- [114] V. Dhyani and T. Bhaskar, “A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass,” *Renew. Energy*, vol. 129, pp. 695–716, 2018.
- [115] J. H. Flynn, “Early papers by Takeo Ozawa and their continuing relevance,” *Thermochim. Acta*, vol. 282–283, pp. 35–42, Mar. 1996.
- [116] T. Ozawa, “Estimation of activation energy by isoconversion methods,” *Thermochim. Acta*, vol. 203, pp. 159–165, Mar. 1992.
- [117] H. E. Kissinger, “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis,” *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, Mar. 1957.
- [118] J. Zhang, D. T. Sekyere, N. Niwamanya, Y. Huang, A. Barigye, and Y. Tian, “Study on the Staged and Direct Fast Pyrolysis Behavior of Waste Pine Sawdust Using High Heating Rate TG-FTIR and Py-GC/MS,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 5, pp. 4245–4256, Mar. 2022.
- [119] M. Sajjad Ahmad *et al.*, “A modified DAEM: To study the bioenergy potential of invasive Staghorn Sumac through pyrolysis, ANN, TGA, kinetic modeling, FTIR and GC–MS analysis,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 221, p. 113173, 2020.
- [120] T. Ozawa, “A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 38, no. 11, pp. 1881–1886, Mar. 1965.
- [121] X. Yuan, T. He, H. Cao, and Q. Yuan, “Cattle manure pyrolysis process: Kinetic

- and thermodynamic analysis with isoconversional methods,” *Renew. Energy*, vol. 107, pp. 489–496, 2017.
- [122] Q. He, L. Ding, Y. Gong, W. Li, J. Wei, and G. Yu, “Effect of torrefaction on pinewood pyrolysis kinetics and thermal behavior using thermogravimetric analysis,” *Bioresour. Technol.*, vol. 280, pp. 104–111, Aug. 2019.
- [123] S. Matali, N. A. Rahman, S. S. Idris, and N. Yaacob, “Dynamic Model-Free and Model-Fitting Kinetic Analysis during Torrefaction of Oil Palm Frond Pellets,” *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 15, no. 1, pp. 253–263, Aug. 2020.
- [124] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, “ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data,” *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1, pp. 1–19, 2011.
- [125] M. Sharara and S. Sadaka, “Thermogravimetric Analysis of Swine Manure Solids Obtained from Farrowing, and Growing-Finishing Farms,” *J. Sustain. Bioenergy Syst.*, vol. 04, no. 01, pp. 75–86, 2014.
- [126] R. Kaur, P. Gera, M. K. Jha, and T. Bhaskar, “Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis,” *Bioresour. Technol.*, vol. 250, pp. 422–428, 2018.
- [127] C. D. Doyle, “Estimating isothermal life from thermogravimetric data,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 6, no. 24, pp. 639–642, Nov. 1962.
- [128] S. Wu, S. Zhang, C. Wang, C. Mu, and X. Huang, “High-strength charcoal briquette preparation from hydrothermal pretreated biomass wastes,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 171, no. July 2017, pp. 293–300, 2018.

- [129] J. H. Peng, H. T. Bi, S. Sokhansanj, and J. C. Lim, "A Study of Particle Size Effect on Biomass Torrefaction and Densification," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 6, pp. 3826–3839, Sep. 2012.
- [130] A. Toptas, Y. Yildirim, G. Duman, and J. Yanik, "Combustion behavior of different kinds of torrefied biomass and their blends with lignite," *Bioresour. Technol.*, vol. 177, pp. 328–336, 2015.
- [131] M. T. Reza, M. H. Uddin, J. G. Lynam, and C. J. Coronella, "Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends," *Biomass and Bioenergy*, vol. 63, pp. 229–238, 2014.
- [132] B. Acharya and A. Dutta, "Fuel property enhancement of lignocellulosic and nonlignocellulosic biomass through torrefaction," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 6, no. 2, pp. 139–149, May 2016.
- [133] A. Białowiec, M. Micuda, and J. A. Koziel, "Waste to Carbon: Densification of Torrefied Refuse-Derived Fuel," *Energies*, vol. 11, no. 11, p. 3233, Jul. 2018.
- [134] E. Novaes, M. Kirst, V. Chiang, H. Winter-Sederoff, and R. Sederoff, "Lignin and biomass: A negative correlation for wood formation and lignin content in trees," *Plant Physiol.*, vol. 154, no. 2, pp. 555–561, 2010.
- [135] S. J. Owonubi, S. C. Agwuncha, N. M. Malima, G. B. Shombe, E. M. Makhatha, and N. Revaprasadu, "Non-woody Biomass as Sources of Nanocellulose Particles: A Review of Extraction Procedures," *Frontiers in Energy Research*, vol. 9, 2021.
- [136] R. Sanjuán, J. Anzaldo, J. Vargas, J. Turrado, and R. Patt, "Morphological and Chemical Composition of Pith and Fibers from Mexican Sugarcane Bagasse," *Holz als Roh- und Werkst.*, vol. 59, no. 6, pp. 447–450, 2001.

- [137] F. D. Boer, J. Valette, J.-M. Commandré, M. Fournier, and M.-F. Thévenon, "Slow Pyrolysis of Sugarcane Bagasse for the Production of Char and the Potential of Its By-Product for Wood Protection," *Journal of Renewable Materials*, vol. 9, no. 1. 2021.
- [138] Y. Gao, J. Xu, Y. Zhang, Q. Yu, Z. Yuan, and Y. Liu, "Effects of different pretreatment methods on chemical composition of sugarcane bagasse and enzymatic hydrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 144, pp. 396–400, 2013.
- [139] G. Machado *et al.*, "Characterization and Potential Evaluation of Residues from the Sugarcane Industry of Rio Grande do Sul in Biorefinery Processes," *Nat. Resour.*, vol. 09, no. 05, pp. 175–187, 2018.
- [140] K. Yadav, M. Tyagi, S. Kumari, and S. Jagadevan, "Influence of Process Parameters on Optimization of Biochar Fuel Characteristics Derived from Rice Husk: a Promising Alternative Solid Fuel," *BioEnergy Res.*, vol. 12, no. 4, pp. 1052–1065, 2019.
- [141] K.-T. Wu, C.-J. Tsai, C.-S. Chen, and H.-W. Chen, "The characteristics of torrefied microalgae," *Appl. Energy*, vol. 100, pp. 52–57, 2012.
- [142] D. A. Granados, R. A. Ruiz, L. Y. Vega, and F. Chejne, "Study of reactivity reduction in sugarcane bagasse as consequence of a torrefaction process," *Energy*, vol. 139, pp. 818–827, Apr. 2017.
- [143] B. Das, S. M. N. Hoque, M. A. Kader, and M. S. Rahman, *Prospects of Bagasse Gasification Technology for Electricity Generation in Sugar Industries in Bangladesh*. 2013.
- [144] D. A. Agar *et al.*, "A systematic study of ring-die pellet production from forest and agricultural biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 180, no. June, pp. 47–

55, 2018.

- [145] J. S. Tumuluru, "Comparison of Chemical Composition and Energy Property of Torrefied Switchgrass and Corn Stover," *Front. Energy Res.*, vol. 3, 2015.
- [146] M. Patel, A. O. Oyedun, A. Kumar, and R. Gupta, "Predicting the biomass conversion performance in a fluidized bed reactor using isoconversional model-free method," *Can J Chem Eng*, vol. 97, no. S1, pp. 1263–1273, May 2019.
- [147] C. He *et al.*, "Wet torrefaction of biomass for high quality solid fuel production: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 91, no. C, pp. 259–271, Jul. 2018.
- [148] J.-H. Park, Y.-C. Choi, Y.-J. Lee, and H.-T. Kim, "Characteristics of Miscanthus Fuel by Wet Torrefaction on Fuel Upgrading and Gas Emission Behavior," *Energies*, vol. 13, no. 10, p. 2669, Jul. 2020.
- [149] S. Singh, J. P. Chakraborty, and M. K. Mondal, "Torrefaction of woody biomass (*Acacia nilotica*): Investigation of fuel and flow properties to study its suitability as a good quality solid fuel," *Renew. Energy*, vol. 153, pp. 711–724, Jul. 2020.
- [150] R. Singh, T. Bhaskar, and B. Balagurumurthy, "Chapter 11 - Hydrothermal Upgradation of Algae into Value-added Hydrocarbons," in *Biofuels from Algae*, A. Pandey, D.-J. Lee, Y. Chisti, and C. R. Soccol, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2014, pp. 235–260.
- [151] S. Kumar, "Hydrothermal Treatment for Biofuels: Lignocellulosic Biomass to Bioethanol, Biocrude, and Biochar," 2010.
- [152] S. Y. Gultekin, H. Olgun, and M. S. Celiktas, "Comparison of solid biofuels

produced from olive pomace with two different conversion methods:

torrefaction and hydrothermal carbonization,” *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 7, no. 2.23, p. 143, Mar. 2018.

- [153] M. Pala, I. C. Kantarli, H. B. Buyukisik, and J. Yanik, “Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 161, pp. 255–262, Mar. 2014.
- [154] H. Siruru, W. Syafii, I. N. J. Wistara, G. Pari, and I. Budiman, “Properties of sago waste charcoal using hydrothermal and pyrolysis carbonization,” *Biomass Convers. Biorefinery*, Apr. 2020.
- [155] K. Krysanova, A. Krylova, and V. Zaichenko, “Properties of biochar obtained by hydrothermal carbonization and torrefaction of peat,” *Fuel*, vol. 256, p. 115929, Mar. 2019.
- [156] F. Merzari, M. Lucian, M. Volpe, G. Andreottola, and L. Fiori, “Hydrothermal Carbonization of Biomass: Design of a Bench- Scale Reactor for Evaluating the Heat of Reaction,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 65, pp. 43–48, 2018.
- [157] K. Fakkaew, T. Koottatep, T. Pussayanavin, and C. Polprasert, “Hydrochar production by hydrothermal carbonization of faecal sludge,” *J. Water, Sanit. Hyg. Dev.*, vol. 5, no. 3, pp. 439–447, Sep. 2015.
- [158] I. S. Mohammed, R. Na, K. Kushima, and N. Shimizu, “Investigating the Effect of Processing Parameters on the Products of Hydrothermal Carbonization of Corn Stover,” *Sustainability*, vol. 12, no. 12, p. 5100, Sep. 2020.
- [159] A. T. Conag, J. E. R. Villahermosa, L. K. Cabatingan, and A. Go, “Energy densification of sugarcane leaves through torrefaction under minimized oxidative atmosphere,” 2018.

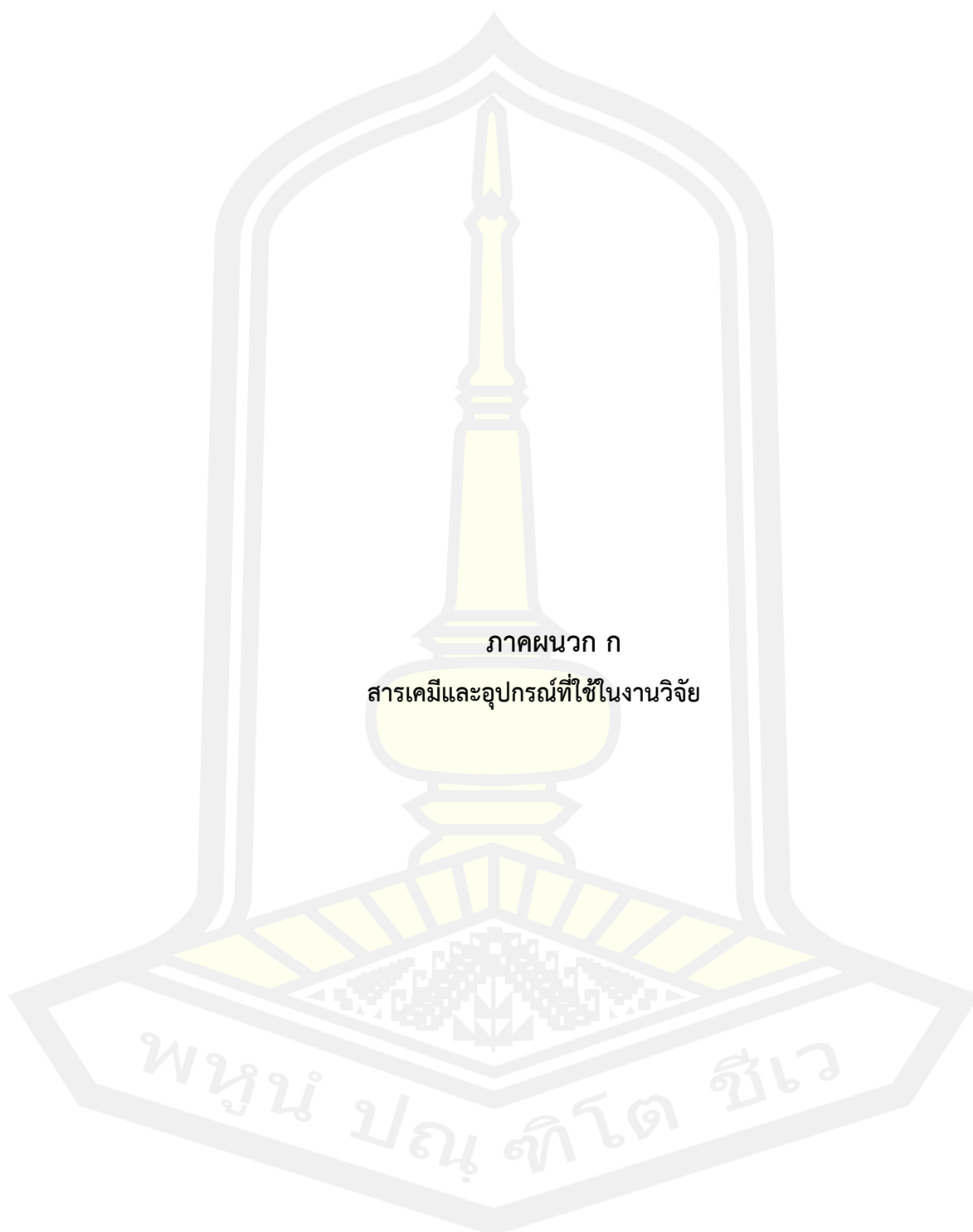
- [160] M. González Martínez, E. Hélias, G. Ratel, S. Thiéry, and T. Melkior, "Torrefaction of Woody and Agricultural Biomass: Influence of the Presence of Water Vapor in the Gaseous Atmosphere," *Processes*, vol. 9, no. 1, p. 30, Oct. 2021.
- [161] J. Dai, S. Sokhansanj, J. R. Grace, X. Bi, C. J. Lim, and S. Melin, "Overview and some issues related to co-firing biomass and coal," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 86, no. 3, pp. 367–386, Apr. 2008.
- [162] A. Anukam, S. Mamphweli, P. Reddy, O. Okoh, and E. Meyer, "An Investigation into the Impact of Reaction Temperature on Various Parameters during Torrefaction of Sugarcane Bagasse Relevant to Gasification," *J. Chem.*, vol. 2015, 2015.
- [163] P. Sommersacher, N. Kienzl, N. Evic, and C. Hochenauer, "The Influence of Torrefaction on the Combustion Behavior of Selected Agricultural and Waste-Derived Solid Biomass Fuels," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 65, pp. 361-366 SE-Research Articles, Jun. 2018.
- [164] Y. Wang, L. Qiu, M. Zhu, G. Sun, T. Zhang, and K. Kang, "Comparative Evaluation of Hydrothermal Carbonization and Low Temperature Pyrolysis of *Eucommia ulmoides* Oliver for the Production of Solid Biofuel," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 5535, 2019.
- [165] S. Singh, J. P. Chakraborty, and M. K. Mondal, "Torrefaction of woody biomass (*Acacia nilotica*): Investigation of fuel and flow properties to study its suitability as a good quality solid fuel," *Renew. Energy*, vol. 153, pp. 711–724, Jul. 2020.
- [166] A. Zheng *et al.*, "Comparison of the effect of wet and dry torrefaction on chemical structure and pyrolysis behavior of corncobs," *Bioresour. Technol.*,

vol. 176, pp. 15–22, 2015.

- [167] R. Tu, E. Jiang, S. Yan, X. Xu, and S. Rao, “The pelletization and combustion properties of torrefied Camellia shell via dry and hydrothermal torrefaction: A comparative evaluation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 264, no. May, pp. 78–89, 2018.
- [168] J. H. Peng, H. T. Bi, C. J. Lim, and S. Sokhansanj, “Study on Density, Hardness, and Moisture Uptake of Torrefied Wood Pellets,” *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 2, pp. 967–974, Feb. 2013.
- [169] M. T. Islam, C. Chambers, J. L. Klinger, and M. T. Reza, “Blending hydrochar improves hydrophobic properties of corn stover pellets,” *Biomass Convers. Biorefinery*, 2022.
- [170] J. S. AU - Tumuluru, C. C. AU - Conner, and A. N. AU - Hoover, “Method to Produce Durable Pellets at Lower Energy Consumption Using High Moisture Corn Stover and a Corn Starch Binder in a Flat Die Pellet Mill,” *JoVE*, no. 112, p. e54092, 2016.
- [171] O. S. Agu, L. G. Tabil, E. Mupondwa, and B. Emadi, “Torrefaction and Pelletizing of Wheat and Barley Straw for Biofuel and Energy Applications,” *Frontiers in Energy Research*, vol. 9, 2021.
- [172] Z. Cao, S. Zhang, X. Huang, H. Liu, M. Sun, and J. Lyu, “Correlations between the compressive strength of the hydrochar pellets and the chemical components: Evolution and densification mechanism,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 152, p. 104956, 2020.
- [173] H. Ben *et al.*, “Characterization of Whole Biomasses in Pyridine Based Ionic Liquid at Low Temperature by ³¹P NMR: An Approach to Quantitatively

Measure Hydroxyl Groups in Biomass As Their Original Structures,” *Front. Energy Res.*, vol. 6, Jul. 2018.

- [174] J. Cai, W. Wu, R. Liu, and G. W. Huber, “A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 5, pp. 1331–1340, 2013.
- [175] U. M. Ikegwu, M. Ozonoh, and M. O. Daramola, “Kinetic Study of the Isothermal Degradation of Pine Sawdust during Torrefaction Process,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 16, pp. 10759–10769, Apr. 2021.
- [176] M. Abu Ghalia and Y. Dahman, “15 - Synthesis and utilization of natural fiber-reinforced poly (lactic acid) bionanocomposites,” in *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, M. Jawaid, P. Md Tahir, and N. B. T.-L. F. and B.-B. C. M. Saba, Eds. Woodhead Publishing, 2017, pp. 313–345.
- [177] V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, J. Yvon, and J. Lefebvre, “Model-free method for evaluation of activation energies in modulated thermogravimetry and analysis of cellulose decomposition,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 4, pp. 1276–1292, Feb. 2006.
- [178] R. Barzegar, A. Yozgatligil, H. Olgun, and A. T. Atimtay, “TGA and kinetic study of different torrefaction conditions of wood biomass under air and oxy-fuel combustion atmospheres,” *J. Energy Inst.*, vol. 93, no. 3, pp. 889–898, 2020.



ภาคผนวก ก
สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

พหุณ ปณุ ทิโต ชีเว

ภาพประกอบ ก.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย



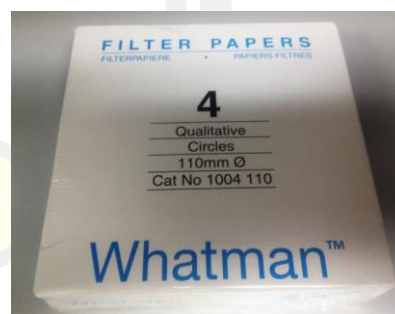
(1) Deionizes water (DI water)



(2) เครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum Filter)



(3) ตะแกรงร่อน (Mesh)



(4) กระดาษกรอง เบอร์ 4 ขนาด 20-25 μm



(5) ขวดแก้วรูปชมพู่



(6) บีกเกอร์

ภาพประกอบ ก.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)



(7) ช้อนตักสาร คีมหนีบชิ้นงาน ครกบดสาร



(8) บล็อกอัดขึ้นรูป



(9) ถุงอลูมิเนียมซีปล็อก



(10) เวอร์เนียคาลิเปอร์



(11) เครื่องสับหยาบ



(12) เครื่องบดละเอียด

ภาพประกอบ ก.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)



(13) ถังแก๊สไนโตรเจน



(14) เครื่องทำน้ำเย็น



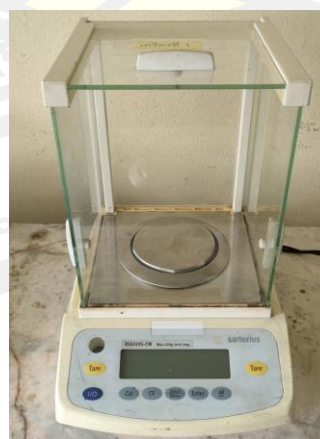
(15) Thermogravimetric analyzer



(16) NICOLET 6700 FT-IR



(17) เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.01 g



(18) เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 g

ภาพประกอบ ก.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)



(19) ฮีทเตอร์รัดท่อ 180 W



(20) Single pellet compressor



(21) ตู้อบลมร้อน



(22) Universal Testing Machine 100 ตัน



(23) เครื่อง Power logger



(24) เครื่องฉาบทอง (Sputter coater)

ภาพประกอบ ก.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)



(25) เตาเผาอุณหภูมิสูง



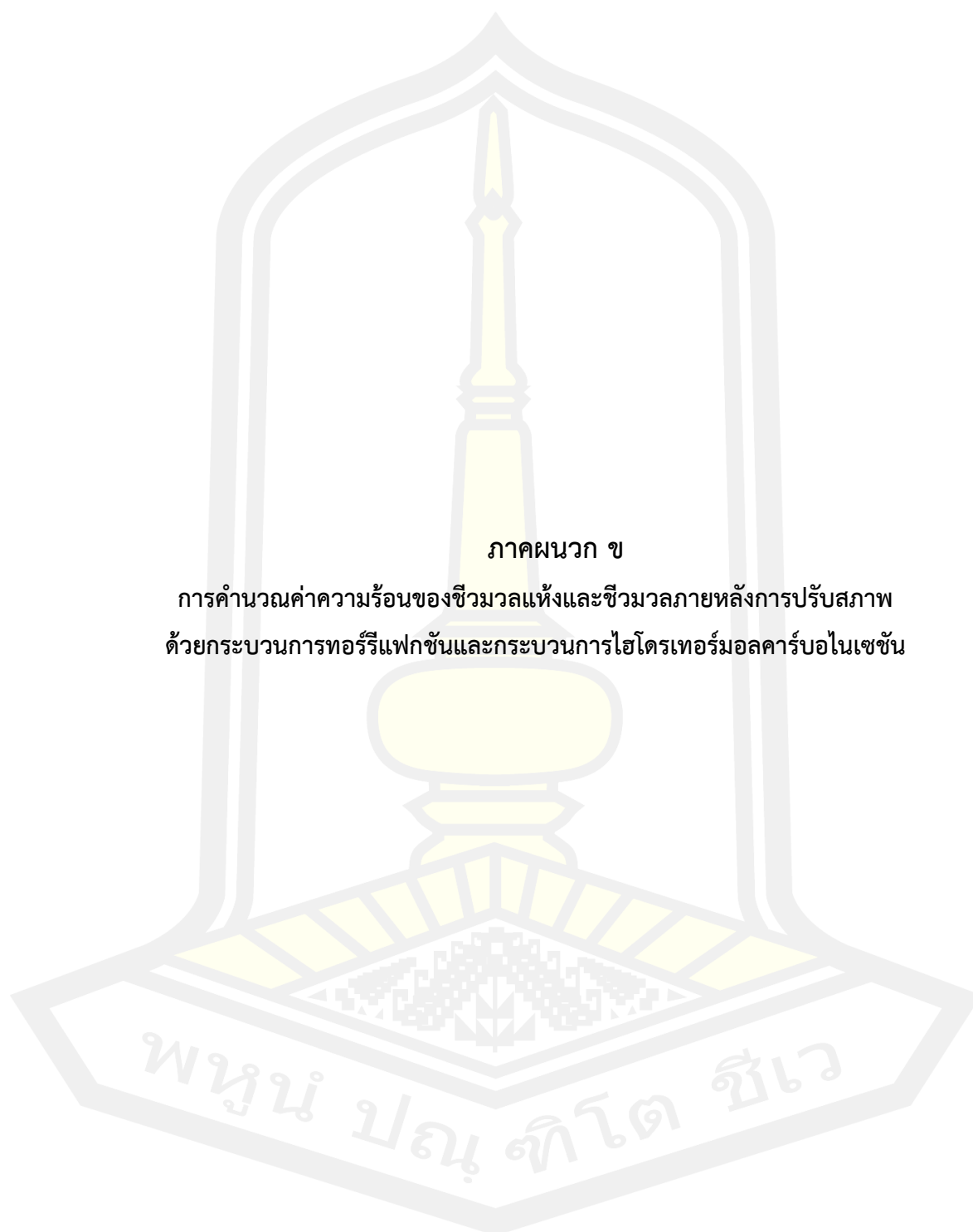
(26) Universal Testing Machine 50 ตัน



(27) ชุด Hydrothermal autoclave reactor



(28) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



ภาคผนวก ข

**การคำนวณค่าความร้อนของชีวมวลแห้งและชีวมวลภายหลังการปรับสภาพ
ด้วยกระบวนการทอรีแฟกชันและกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน**

วิธีการและตัวอย่างการคำนวณหาค่าความร้อนของชีวมวลใบอ้อย

จากสมการที่ (2.5)

$$\text{HHV} = 3.55C^2 - 232C - 2230H + 51.2C \times H + 131N + 20,600$$

- เมื่อ HHV คือ ค่าความร้อนสูง (MJต่อkg)
 C คือ ร้อยละปริมาณธาตุคาร์บอน (%)
 H คือ ร้อยละปริมาณธาตุไฮโดรเจน (%)
 N คือ ร้อยละปริมาณธาตุไนโตรเจน (%)

ตัวอย่างผลการคำนวณค่าความร้อนที่ได้แสดงในตารางที่ 4.3

Torrefaction conditions	Composition (wt.%, dry basis)					HHV (MJ/kg)
	C	H	N	O ^a	S	
Raw leaf	44.51±0.14	6.14±0.01	0.65±0.08	38.76±0.08	0.16±0.02	17.69±0.04

^a Calculated by difference.

วิธีการคำนวณ

จากข้อมูลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดของชีวมวลใบอ้อยแห้งจำนวน 2 ซ้ำ ได้ผลดังนี้

องค์ประกอบ	ร้อยละองค์ประกอบแบบละเอียดของชีวมวลใบอ้อยแห้ง (%)	
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
Carbon (C)	44.41	44.61
Hydrogen (H)	6.13	6.16
Nitrogen (N)	0.71	0.59

การคำนวณค่าความร้อนจากผลการวิเคราะห์ครั้งที่ 1

กำหนดให้ C= 44.41%, H=6.13% และ N=0.71%

แทนค่า

$$\begin{aligned}
 \text{HHV} &= 3.55(44.41)^2 - 232(44.41) - 2230(6.13) + 51.2(44.41) \times (6.13) + 131(0.71) + 20,600 \\
 &= 7001.48 \quad - 10303.12 \quad - 13669.90 \quad + 13938.34 \quad + 93.01 \quad + 20,600 \\
 &= 17659.82 \text{ kJ/kg} \\
 &= 17.65982 \text{ MJ/kg}
 \end{aligned}$$

ดังนั้น ค่าความร้อนของชีวมวลใบอ้อยแห้งมีค่าเท่ากับ 17.65982 MJ/kg

การคำนวณค่าความร้อนจากผลการวิเคราะห์ครั้งที่ 2

กำหนดให้ C= 44.61%, H=6.16% และ N=0.59%

แทนค่า

$$\begin{aligned}
 \text{HHV} &= 3.55(44.61)^2 - 232(44.61) - 2230(6.16) + 51.2(44.61) \times (6.16) + 131(0.59) + 20,600 \\
 &= 7064.68 \quad - 10349.50 \quad - 13736.80 \quad + 14069.64 \quad + 77.29 \quad + 20,600 \\
 &= 17725.29 \text{ kJ/kg} \\
 &= 17.72529 \text{ MJ/kg}
 \end{aligned}$$

ดังนั้น ค่าความร้อนของชีวมวลใบอ้อยแห้งมีค่าเท่ากับ 17.72529 MJ/kg

จะได้ ค่าความร้อนของชีวมวลใบอ้อยแห้งเฉลี่ย

$$\text{HHV} = \left(\frac{17.65982 + 17.72529}{2} \right) = 17.69256$$

ดังนั้น ค่าความร้อนของชีวมวลใบอ้อยแห้งจากข้อมูลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบแบบละเอียดจำนวน 2 ครั้ง จึงมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 17.69 MJ/kg

คำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation, S.D.)

$$\text{S.D.} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

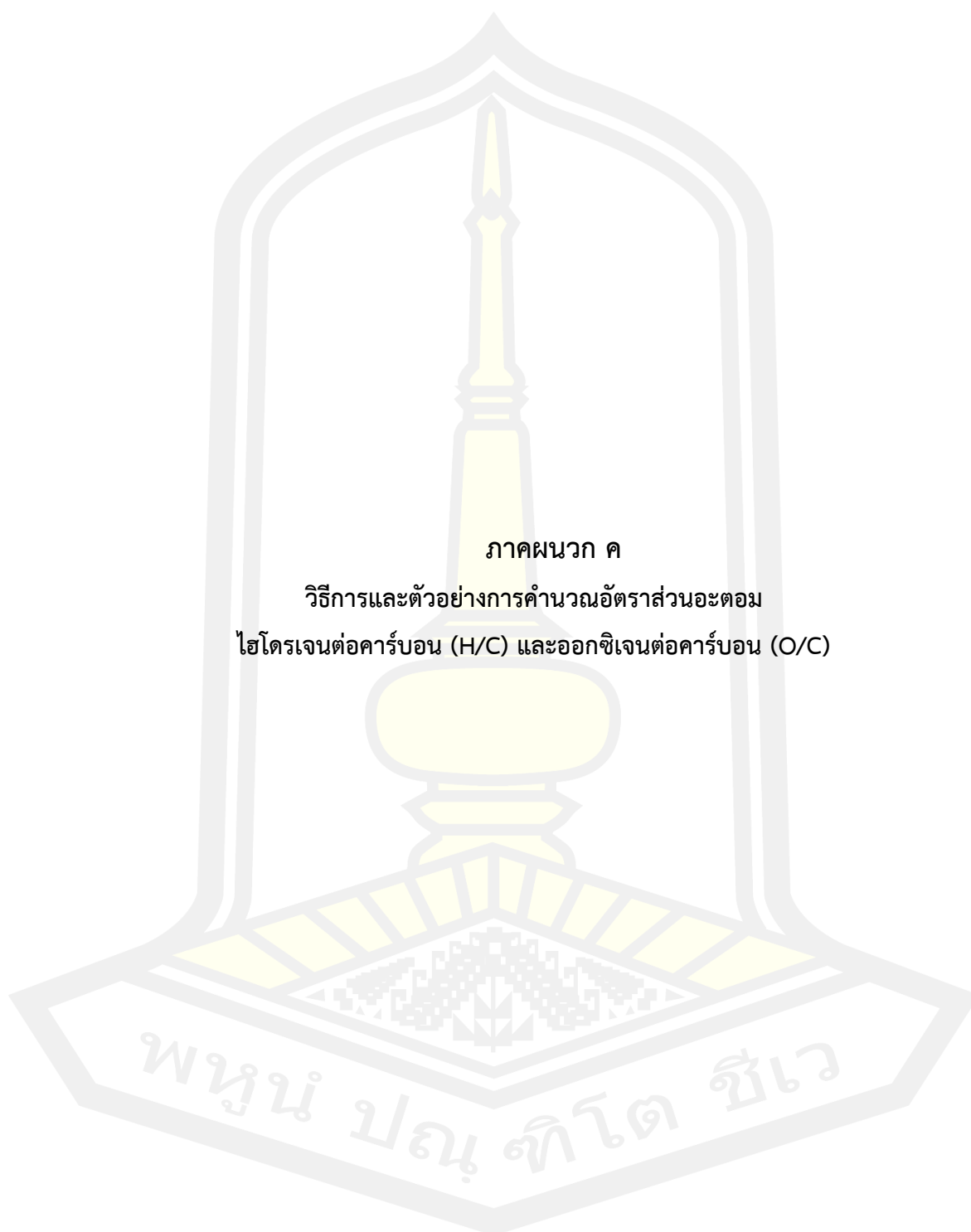
X_i	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$
17.65982	17.65982-17.69256	0.001071908
17.72529	17.72529-17.69256	0.001071253
รวม		$\sum (X_i - \bar{X})^2 = 0.002143161$

กำหนดให้ X_i คือ ค่าความร้อนที่คำนวณได้จากผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบครั้งที่ 1 และ 2
 \bar{X} คือ ค่าความร้อนเฉลี่ย

แทนค่า
$$S.D. = \sqrt{\frac{0.002143161}{2-1}} = 0.046294 \approx 0.05$$

ดังนั้นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าความร้อนของชีวมวลใบอ้อยแห้งมีค่าเท่ากับ 0.05





วิธีการและตัวอย่างการคำนวณอัตราส่วนอะตอม

จากสมการที่ (3.10) และ (3.11) คำนวณอัตราส่วนอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) และ ออกซิเจนต่อคาร์บอน (O /C)

$$\text{O / C molar ratio} = \frac{\% \text{O} / \text{atomic mass of oxygen}}{\% \text{C} / \text{atomic mass of carbon}} \quad (3.10)$$

$$\text{H / C molar ratio} = \frac{\% \text{H} / \text{atomic mass of hydrogen}}{\% \text{C} / \text{atomic mass of carbon}} \quad (3.11)$$

เมื่อ %C คือ ร้อยละปริมาณธาตุคาร์บอน (%)

%H คือ ร้อยละปริมาณธาตุไฮโดรเจน (%)

%O คือ ร้อยละปริมาณธาตุออกซิเจน (%)

ตัวอย่างผลวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดของชีวมวลใบอ้อยแห้ง

conditions	Composition (wt.%, dry ash free basis)					H/C	O/C
	C	H	N	S	O ^a		
Raw	49.30	6.81	0.72	0.18	43.00	1.65	0.65

^a Calculated by difference.

วิธีการคำนวณ

นำร้อยละโดยน้ำหนักที่ปราศจากความชื้นและเถ้า (Dry ash free basis) ขององค์ประกอบธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน ที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียด มาคำนวณสัดส่วนอะตอมดังสมการที่ (3.11) และ (3.12) โดยแทนค่าเลขมวลของไฮโดรเจน คาร์บอน และออกซิเจนเป็น 1.00797 12.01115 และ 15.9994 amu ตามลำดับ

แทนค่า

$$\text{O / C molar ratio} = \frac{\left(\frac{43.00}{15.9994} \right)}{\left(\frac{49.30}{12.01115} \right)} = \frac{2.6876}{4.1045} = 0.6548 \approx 0.65$$

$$\text{H / C molar ratio} = \frac{\left(\frac{6.81}{1.00797} \right)}{\left(\frac{49.30}{12.01115} \right)} = \frac{6.7561}{4.1045} = 1.6461 \approx 1.65$$

ดังนั้น อัตราส่วนอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) และออกซิเจนต่อคาร์บอน (O /C) มีค่าเท่ากับ 0.65 และ 1.65 ตามลำดับ





ภาคผนวก ง

วิธีการและตัวอย่างคำนวณการปรับความชื้นของผลิตภัณฑ์ของแข็ง
ให้มีค่าความชื้นตามที่กำหนดในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ด

ตัวอย่างคำนวณการปรับความชื้นของผลิตภัณฑ์ของแข็งในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ด

การปรับค่าความชื้นจำเป็นต้องทราบปริมาณความชื้นเริ่มต้นชีวมวลใบอ้อย ไบโอสซาร์และไฮโดรซาร์จากใบอ้อย ดังแสดงในตาราง ง.1 (ซึ่งนำมาจากตาราง 4.4 ซึ่งแสดงผลวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณ)

ตาราง ง.1 ปริมาณความชื้นเริ่มต้นชีวมวลใบอ้อย ไบโอสซาร์และไฮโดรซาร์จากใบอ้อย

Conditions	MC ^a
Raw	6.96±0.02
HTC	
175 °C	1.43±0.04
200 °C	1.44±0.11
225 °C	1.05±0.09
250 °C	0.83±0.08
Torrefaction	
225 °C	1.37±0.11
250 °C	1.32±0.11
275 °C	1.39±0.10
300 °C	1.57±0.05

สมการที่ใช้คำนวณปริมาณน้ำที่ใช้เพื่อปรับความชื้น

$$W_d = \frac{W_0 * (100 - M_0)}{100}$$

$$W_{m0} = W_0 - W_d$$

$$W_1 = \frac{W_d * 100}{(100 - M_1)}$$

$$W_{water} = W_1 - W_0$$

เมื่อ W_0 คือ มวลเริ่มต้นของผลิตภัณฑ์ของแข็ง (g)

M_0 คือ ความชื้นเริ่มต้นของผลิตภัณฑ์ของแข็ง (wt.%)

M_1 คือ ความชื้นที่ต้องการของผลิตภัณฑ์ของแข็ง (wt.%)

W_d คือ มวลแห้งของผลิตภัณฑ์ของแข็ง (g)

W_{m0} คือ มวลของน้ำในผลิตภัณฑ์ของแข็ง (g)

W_{water} คือ มวลของน้ำที่ต้องเพิ่มให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งมีค่าความชื้นสูงขึ้น

ตัวอย่างคำนวณการปรับความชื้นกรณีชีวมวลใบอ้อยแห้ง

งานวิจัยนี้ทำการผลิตเชื้อเพลิงอัดเม็ด โดยเตรียมผลิตภัณฑ์ของแข็งเพื่อปรับความชื้นในปริมาณครั้งละ 10 g เพื่อให้มีความชื้นสูงขึ้นเป็น 17%

นั่นคือ $W_0 = 10$ g , $M_0 = 6.96\%$, $M_1 = 17\%$ จะได้

$$W_d = \frac{10 * (100 - 6.96)}{100} = 9.304$$

$$W_{m0} = 10 - 9.304 = 0.696$$

$$W_1 = \frac{9.304 * 100}{(100 - 17)} = 11.2096$$

$$W_{water} = 11.2096 - 10 = 1.2096 \approx 1.2 \text{ g}$$

นั่นคือ เมื่อต้องการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลอัดเม็ดจากใบอ้อยที่มีความชื้นเริ่มต้น 6.96% ต้องทำการปรับความชื้นโดยการเติมน้ำในปริมาณ 1.2 g เพื่อให้มีค่าความชื้นสูงขึ้นเป็น 17%

พหุบัณฑิต ชีวะ



1. ตัวอย่างการคำนวณพลังงานกระตุ้นโดยวิธี Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

จากสมการ (2.16)

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{AE_a}{RG(\alpha)} \right] - 5.331 - 1.052 \left(\frac{E_a}{RT} \right)$$

สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้จากความชันของกราฟเส้นตรงซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \beta$ กับ $\frac{1}{T}$ ซึ่งความชันจากกราฟคือ $-1.052 \left(\frac{E_a}{R} \right)$ สามารถนำไปใช้ในการหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของซีเมนต์

ตัวอย่างการคำนวณ

ที่ $\alpha = 0.1$

β	T (K)	1000/T	$\ln \beta$
5	528.34	1.8927	1.60944
10	535.53	1.8673	2.30259
20	545.83	1.8321	2.99573

สร้างความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\ln \beta$ กับ $\frac{1}{T}$ ที่ β เท่ากับ 5 10 และ 20 ได้ค่าความชันของสมการเชิงเส้นคือ -22.66 แทนค่าความชันเท่ากับ $-1.052 \left(\frac{E_a}{R} \right)$ จะได้พลังงานกระตุ้นเป็น

$$-1.0516 \left(\frac{E_a}{R} \right) = \text{slope}$$

$$-1.0516 \left(\frac{E_a}{R} \right) = -22.66$$

$$E_a = \frac{-22.66}{-1.0516} (R)$$

$$E_a = \frac{-22.66}{-1.0516} (8.314)$$

$$E_a = 179.68$$

นั่นคือ พลังงานกระตุ้นซึ่งคำนวณโดยวิธี Ozawa-Flynn-Wall (OFW) ที่ระดับ $\alpha = 0.1$ มีค่า 179.68 kJ/mol

ตาราง จ.1 ผลการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นที่ α ต่างๆ โดยวิธี OFW

β	5	10	20					
$\ln \beta$	1.60944	2.30259	2.99573					
α	1000/T	1000/T	1000/T	Slope	Intercept	E_a	A, min ⁻¹	R_2
0.1	1.8927	1.8673	1.8321	-22.66	44.54	179.68	2.21E+19	0.9913
0.2	1.8144	1.7891	1.7595	-25.20	47.35	199.80	6.96E+20	0.9980
0.3	1.7673	1.7422	1.7150	-26.49	48.43	210.03	3.12E+21	0.9995
0.4	1.7295	1.7035	1.6764	-26.10	46.75	206.93	8.46E+20	0.9999
0.5	1.6979	1.6706	1.6432	-25.32	44.61	200.82	1.40E+20	1.0000
0.6	1.6705	1.6422	1.6139	-24.51	42.55	194.35	2.43E+19	1.0000
0.7	1.6439	1.6152	1.5865	-24.16	41.33	191.59	9.54E+18	1.0000
0.8	1.6151	1.5870	1.5576	-24.10	40.54	191.12	5.83E+18	0.9998
0.9	1.5777	1.5500	1.5189	-23.54	38.76	186.65	1.44E+18	0.9989



2. ตัวอย่างการคำนวณพลังงานกระตุ้นโดยวิธี Kissinger-Akahira-Sunose method (KAS)

จากสมการที่ (2.17)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E_a G(\alpha)}\right] - \frac{E_a}{RT}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ที่ $\alpha = 0.1$

β	T (K)	1000/T	$\ln \beta / T^2$
5	528.34	1.8927	-10.9300
10	535.53	1.8673	-10.2639
20	545.83	1.8321	-9.6089

สร้างความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ กับ $\frac{1}{T}$ ที่ β เท่ากับ 5 10 และ 20 ได้ค่าความชันของสมการเชิงเส้นคือ -21.5852 แทนค่าความชันเท่ากับ $-E_a / R$ จะได้พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของซีเมนต์เป็น

$$-\frac{E_a}{R} = \text{slope}$$

$$-\frac{E_a}{R} = -21.5852$$

$$-E_a = -21.5852(R)$$

$$-E_a = -21.5852(8.314)$$

$$E_a = 180.06$$

นั่นคือ พลังงานกระตุ้นซึ่งคำนวณโดยวิธี KAS ที่ระดับ $\alpha = 0.1$ มีค่า 180.06 kJ/mol

พหุบัณฑิต ชีวะ

ตาราง จ.2 ผลการคำนวณค่า $1/T$ และ $\ln \beta / T^2$ ที่ α ต่างๆ โดยวิธี KAS

α	1000/T			$\ln \beta / T^2$		
	$\beta=5$	$\beta=10$	$\beta=20$	$\beta=5$	$\beta=10$	$\beta=20$
0.1	1.8927	1.8673	1.8321	-10.9300	-10.2639	-9.6089
0.2	1.8144	1.7891	1.7595	-11.0145	-10.3495	-9.6897
0.3	1.7673	1.7422	1.7150	-11.0672	-10.4027	-9.7410
0.4	1.7295	1.7035	1.6764	-11.1104	-10.4476	-9.7865
0.5	1.6979	1.6706	1.6432	-11.1472	-10.4865	-9.8265
0.6	1.6705	1.6422	1.6139	-11.1798	-10.5208	-9.8624
0.7	1.6439	1.6152	1.5865	-11.2119	-10.5540	-9.8967
0.8	1.6151	1.5870	1.5576	-11.2473	-10.5893	-9.9335
0.9	1.5777	1.5500	1.5189	-11.2941	-10.6364	-9.9838
1.0	1.4573	1.4496	1.3946	-11.4528	-10.7703	-10.1546

ตาราง จ.3 ผลการคำนวณพารามิเตอร์จลนศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของซีเมนต์
ที่ α ต่างๆ โดยวิธี KAS

α	Slope	Intercept	E_a	A, min^{-1}	R^2
0.1	-21.5852	29.9680	180.06	0.1054	2.35E+13
0.2	-24.0775	32.6912	200.85	0.2231	8.47E+14
0.3	-25.3377	33.7213	211.37	0.3567	3.99E+15
0.4	-24.9212	31.9961	207.89	0.5108	1.00E+15
0.5	-24.1274	29.8203	201.27	0.6931	1.49E+14
0.6	-23.2911	27.7277	194.29	0.9163	2.35E+13
0.7	-22.9225	26.4705	191.22	1.2040	8.65E+12
0.8	-22.8409	25.6487	190.54	1.6094	5.07E+12
0.9	-22.2456	23.8174	185.57	2.3026	1.13E+12

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวจารุณี เข้มพิลา
วันเกิด	วันที่ 15 กรกฎาคม พ.ศ. 2523
สถานที่เกิด	อำเภอ เมือง จังหวัด มหาสารคาม
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 15 หมู่บ้านเอกลักษณ์ ถนน ริมคลองสมถวิล จังหวัด มหาสารคาม รหัสไปรษณีย์ 44000
ตำแหน่งหน้าที่การงาน	อาจารย์
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม เลขที่ 80 ถนน นครสวรรค์ ตำบล ตลาด อำเภอ เมือง จังหวัด มหาสารคาม รหัสไปรษณีย์ 44000
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2546 วิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ.) สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น พ.ศ. 2555 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) สาขาวิศวกรรมเครื่องกล คณะ วิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน พ.ศ. 2550 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม.) สาขาเทคโนโลยีพลังงาน คณะ พลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2565 ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ปร.ด.) สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ทุนวิจัย	ทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ ประจำปี 2564 คณะ วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ทุนสนับสนุนการศึกษาสำหรับบุคลากร มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
ผลงานวิจัย	Khempila, J., Kongto, P. & Meena, P. Comparative study of solid biofuels derived from sugarcane leaves with two different thermochemical conversion methods: wet and dry torrefaction. Bioenerg. Res. 15, 1265–1280 (2022). https://doi.org/10.1007/s12155-021-10348-3