



บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ถ่านหิน

ถ่านหิน เป็น เชื้อเพลิงธรรมชาติที่เกิดจากการรวมตัวทับถมของซากพืชและสิ่งมีชีวิต เป็นเวลานานนับล้านปีภายใต้การเปลี่ยนแปลงของเปลือกโลกและขบวนการทางเคมี คุณภาพของถ่านหินจึงแตกต่างกันตามระยะเวลาในการเกิด เมื่อแบ่งศักดิ์ของถ่านหิน (rank) ตามคุณภาพถ่านหินจากต่ำถึงสูง โดยคิดจากร้อยละโดยน้ำหนักคาร์บอนคงตัว หรือ ค่าความร้อน ตามวิธีมาตรฐาน ASTM D388 (2) ที่นิยมกันดังแสดงในตารางที่ 2.1 ได้ 4 ชั้นคือ

ก. ลิกไนต์ (lignite) ถ่านหินคุณภาพต่ำสุด เปลี่ยนแปลงจากพีท ให้ความร้อนสูงกว่าถ่านไม้และคว้นน้อยกว่าพีท บางครั้งเรียกว่า ถ่านหินสีน้ำตาล (brown coal)

ข. ซับบิทูมินัส (subbituminous) ให้ความร้อนสูงกว่าลิกไนต์ นิยมแปรสภาพเป็นเชื้อเพลิงเหลว หรือ ก๊าซ

ค. บิทูมินัส (bituminous) เป็นถ่านหินเนื้อแน่น แข็ง และมันวาว เพราะ เมื่อเผาไหม้ให้คว้นน้อย และความร้อนสูงมาก

ง. แอนทราไซต์ (anthracite) เป็นถ่านหินคุณภาพดีที่สุด มีความแข็งมาก คาสนิทเป็นมันวาวติดไฟยาก แต่ให้ความร้อนสูงมาก เผาไหม้ได้นาน

2.2 โครงสร้างถ่านหิน (3)

ถ่านหินโดยทั่วไปประกอบด้วยธาตุคาร์บอนเป็นแกนหลัก ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการให้พลังงาน โดยมีธาตุไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน เป็นส่วนประกอบร่วม เรียกส่วนนี้ว่า maceral นอกจากนี้ยังมี ซิลิกอน แคลเซียม เหล็ก อลูมิเนียม แมกนีเซียม และอนินทรีย์สารอื่น ๆ รวมกันเป็นส่วนของ mineral matter ปะปนในเนื้อถ่านหิน เมื่อถ่านหินเผาไหม้ ส่วน maceral ให้ความร้อนและก๊าซออกมา ส่วนของ mineral matter คงเหลืออยู่กลายเป็นเถ้า โม่ เลกุลสมมติของถ่านหินตามความเข้าใจของนักวิทยาศาสตร์แสดงในรูปที่ 2.1 เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่มีน้ำหนักโมเลกุลมาก ภายในโครงสร้างประกอบด้วยวงแหวนอะโรมาติก (aromatic) และวงแหวนที่มีอะตอมของ ออกซิเจน กำมะถัน หรือ ไนโตรเจน ประกอบอยู่กับคาร์บอน รวมทั้งกลุ่ม functional group ต่าง ๆ

ตารางที่ 2.1 การจำแนกชนิดถ่านหินตาม ASTM D388 (2)

Class	Group	Fixed Carbon Limits, % (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Volatile Matter Limits, % (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Gross Calorific Value Limits, Cal/g (Moist, Mineral-Matter-Free Basis)		Agglomerating Character
		Equal or Greater Than	Less Than	Greater Than	Equal or Less Than	Equal or Greater Than	Less Than	
I. Anthracitic	1. Meta-anthracite	98	2	nonagglomerating
	2. Anthracite	92	98	2	8	
	3. Semianthracite ^e	86	92	8	14	
II. Bituminous	1. Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	commonly agglomerating ^f
	2. Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	
	3. High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	7 777 ^b	...	
	4. High volatile B bituminous coal	7 222 ^c	7 777	
	5. High volatile C bituminous coal	{ 8 389 7 222 5 833 6 389	6 389	
III. Subbituminous	1. Subbituminous A coal	5 833	6 389	nonagglomerating
	2. Subbituminous B coal	5 277	5 833	
	3. Subbituminous C coal	4 611	5 277	
IV Lignite	1. Lignite A	3 500	4 611	nonagglomerating
	2. Lignite B	3 500	

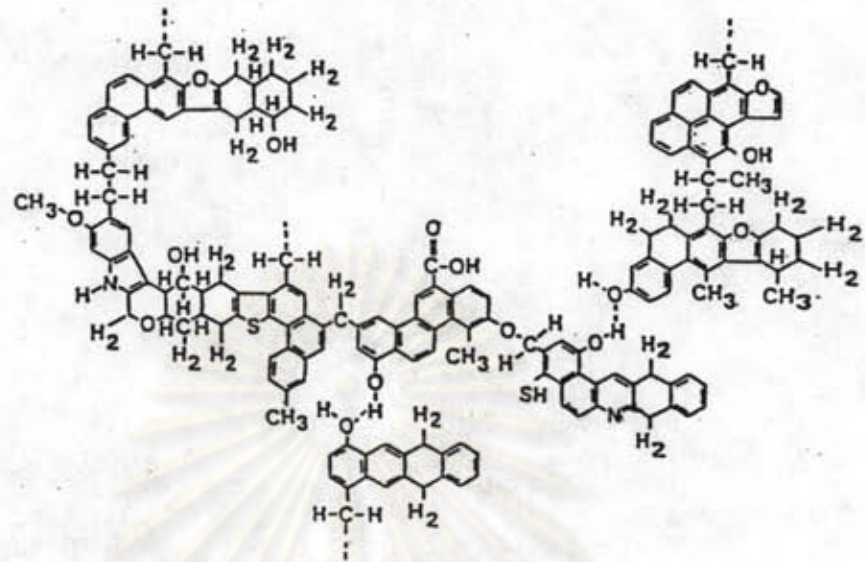
^a This classification does not apply to certain coals, as discussed in Note 1.

^b Moist refers to coal containing its natural inherent moisture but not including visible water on the surface of the coal.

^c If agglomerating, classify in low-volatile group of the bituminous class.

^e Coals having 69% or more fixed carbon on the dry, mineral-matter-free basis shall be classified according to fixed carbon, regardless of gross calorific value.

^f It is recognized that there may be nonagglomerating varieties in these groups of the bituminous class, and that there are notable exceptions in high volatile C bituminous group.



$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-\text{CH}_3$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ คือ functional groups
 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ คือ aliphatic bridges

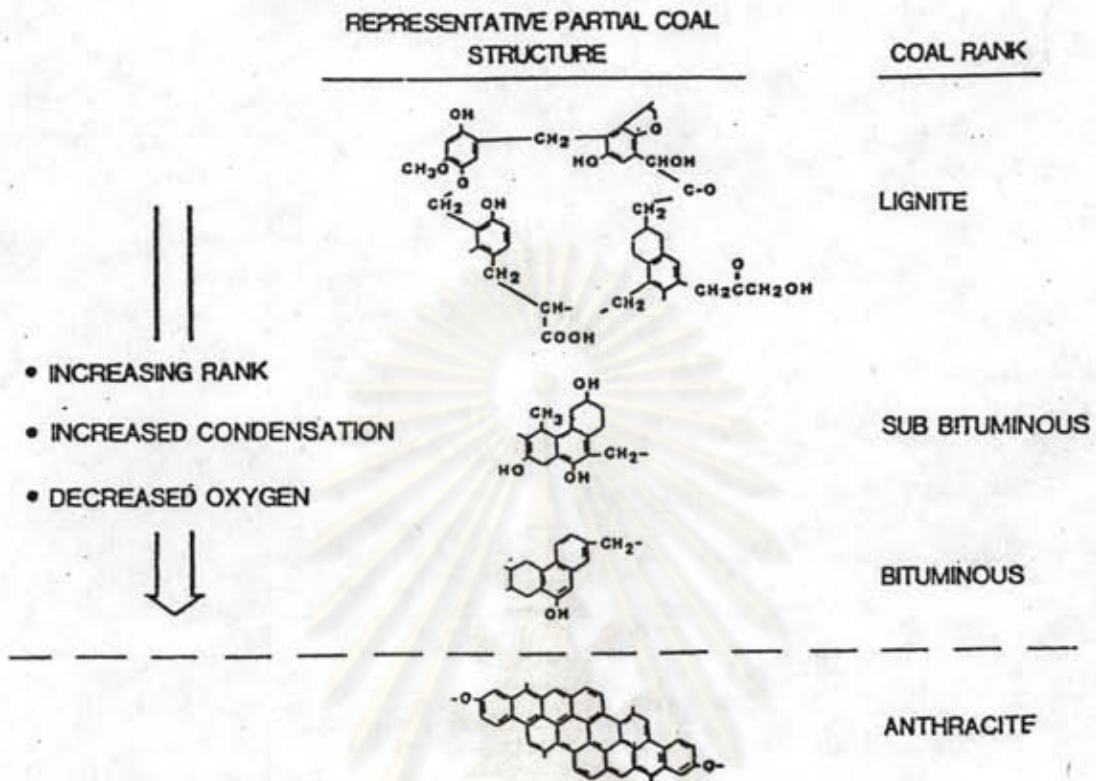
รูปที่ 2.1 โมเลกุลสมมติของถ่านหิน (3)

2.2.1 โครงสร้างอินทรีย์ (organic structure)

โครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหินประกอบด้วย พันธะเคมีชนิด cross linked polymer เชื่อม โครงสร้างสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้าง โพลีเมอร์ จากการศึกษา X-ray scattering technique พบว่า เมื่อสกัดถ่านหินเพิ่มขึ้น การรวมตัวของวงแหวนอะโรมาติกเชื่อมต่อกันมากขึ้น ดังรูปที่ 2.2 สารประกอบอินทรีย์ที่พบใน โครงสร้างถ่านหิน ได้แก่ benzene, phenol, naphthalene, cyclohexane และสารประกอบพวก dihydro aromatic ต่าง ๆ เป็นต้น

2.2.2 สารประกอบแร่ธาตุ (mineral matter)

สารประกอบแร่ธาตุที่พบในถ่านหินมักเป็นสารประกอบพวกสารอนินทรีย์ พบใน ปริมาณน้อย เมื่อเทียบกับสารอินทรีย์ของคาร์บอน สารประกอบแร่ธาตุที่พบในถ่านหินมักอยู่ในรูป



รูปที่ 2.2 การรวมตัวของวงแหวนอะโรมาติกเมื่อสัปดาห์ของถ่านหินเพิ่มขึ้น (4)

ของสารประกอบที่มีอะตอมของธาตุ ซิลิกอน เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม อลูมิเนียม โซเดียม โพแทสเซียม และกำมะถัน รวมกันเป็นสารประกอบต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.2 แบ่งกลุ่มของสารประกอบได้ดังนี้

1. กลุ่มซิลิเกต (silicates) มี อิลไลต์ (illite) เคโอลินต์ (kaolinite) เป็นต้น
2. กลุ่มคาร์บอเนต (carbonates) มี แคลไซต์ (calcite) โดโลไมต์ (dolomite) ซิเดอไรต์ (siderite) เป็นต้น
3. กลุ่มซัลเฟต (sulphates) มี ยิปซัม (gypsum) แอนไฮไดรต์ (anhydrite) เป็นต้น
4. กลุ่มซัลไฟด์ (sulphides) ที่พบบ่อยคือ มาร์คาไซต์ (marcasite) และไพไรต์
5. แร่ธาตุอื่น ๆ (other minerals) เช่น ควอตซ์ (quartz) เฟลด์สปาร์ (feldspar) เป็นต้น

ตารางที่ 2.2 สารประกอบแร่ธาตุที่พบในดิน (5)

Silicates :

Clay minerals
 Kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
 Illite
 Montmorillonite
 Chlorite
 Mixed-layer clays

Carbonates

Calcite CaCO_3
 Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
 Siderite FeCO_3
 Aragonite CaCO_3
 Ankerite $\text{FeMgCa}_2(\text{CO}_3)_4$
 Dawsonite $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$
 Strontianite SrCO_3

Sulphate

Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Barite BaSO_4
 Anhydrite CaSO_4
 Coquimbite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
 Szomolnokite $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Natrojarosite $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
 Thenardite Na_2SO_4
 Bassanite $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Sulphides

Pyrite FeS_2
 Marcasite FeS_2
 Sphalerite ZnS
 Galena PbS

Other minerals

Apatite $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
 Goyazite $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$
 Anatase TiO_2
 Rutile TiO_2
 Haematite Fe_2O_3
 Goethite $\text{Fe}(\text{OH})_3$
 Zircon ZrSiO_4

Others

Quartz SiO_2
 Chalcedony SiO_2
 Feldspar KAlSi_3O_8
 Tourmaline $\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_27(\text{OH})_4$

2.3 ก๊าซในดิน (6)

ก๊าซในดิน มีหลายรูปแบบพบกระจายทั่วไปในดิน จัดแบ่งได้ 2 ประเภท คือ

ก. ก๊าซอินทรีย์ (organic sulfur) มีโครงสร้างในลักษณะพันธะเคมีที่ซับซ้อน พบทั่วไปในดินไม่สามารถแยกออกได้ด้วยวิธีทางกายภาพ

ข. ก๊าซอนินทรีย์ (inorganic sulfur) มี 2 รูปแบบ ได้แก่

- ก๊าซซัลเฟต (sulfate sulfur) ที่พบในดินเป็นโลหะซัลเฟต เช่น สารประกอบแคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) แมกนีเซียมซัลเฟต (MgSO_4) สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก (FeSO_4) เป็นต้น ก๊าซชนิดนี้มีน้อยกว่ารูปแบบอื่น

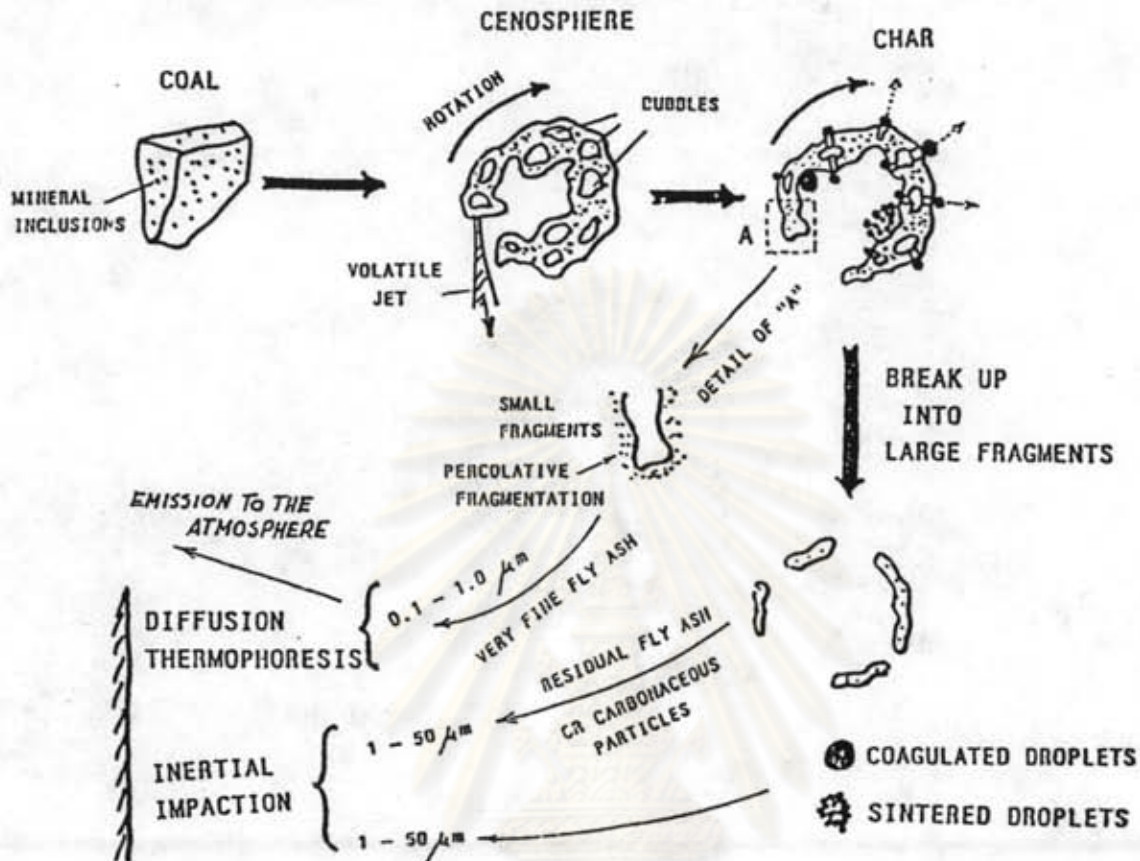
- ก๊าซไพไรต์ (pyritic sulfur) พบในลักษณะสารประกอบโลหะซัลไฟด์ และ มาร์คาไซต์ ซึ่งไม่ละลายน้ำ แยกออกได้ด้วยวิธีทางกายภาพ

2.4 เถ้าดิน (7)

เถ้าดินเป็นส่วนที่เหลือของส่วน mineral matter ในดินภายหลังการเผาไหม้ของดิน ดินจะปล่อยสารระเหย (volatile) ออกมาเป็นอันดับแรก มีอุณหภูมิเกิดขึ้นโดยรอบ อนุภาคดิน และมีก๊าซบางส่วนเหลืออยู่ในซึ่งเป็นไอของสารอนินทรีย์ของเหล็ก แมกนีเซียม โซเดียม และ ซิลิคอน ไม่สามารถดันออกมาได้ จึงทำให้เกิดรูกลวงในลักษณะของ cenosphere ขึ้นภายในของอนุภาคของดิน และเมื่อไอของสารอนินทรีย์ถูกปล่อยออกมาในรูปของหยดของเหลว การแตกของอนุภาคดินจึงเกิดขึ้นได้เป็นชิ้นส่วนเล็ก ๆ มีขนาดต่าง ๆ กันตั้งแต่ 0.1-50 ไมครอน และได้ละอองขนาดเล็กประมาณ 0.05 ไมครอน อนุภาคเหล่านี้เรียกว่า เถ้า เถ้าบางส่วนที่ได้สะสมบนผิวหน้าของตัวถ่ายเทความร้อน และมีบางส่วนปล่อยสู่บรรยากาศ ดังรูปที่ 2.3 เถ้าดินแบ่งได้เป็น 2 ชนิด ตามลักษณะการเกิดของสารประกอบแร่ธาตุในดิน ดังนี้

ก. เถ้าที่เกิดจากสารอนินทรีย์ในดิน (intrinsic ash) เกิดจากสารอนินทรีย์ที่พืชดูดซึมไว้ในขณะที่พืชยังมีชีวิตอยู่ เถ้าส่วนนี้ไม่สามารถกำจัดออกโดยการทำความสะอาด ได้แก่ ซิลิคอนไดออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ เป็นต้น

ข. เถ้าที่เกิดจากสารอนินทรีย์ภายนอก (extrinsic ash) เกิดจากสารอนินทรีย์ที่น้ำพัดพามาขณะเกิดการสะสมของดิน ได้แก่ ตะกอนดิน ไพไรต์ ยิปซัม ดิน เป็นต้น เถ้าชนิดนี้สามารถกำจัดออกโดยการทำความสะอาดได้บ้าง



รูปที่ 2.3 การเกิดเถ้าถ่านหินขณะเผาไหม้ถ่านหิน (7)

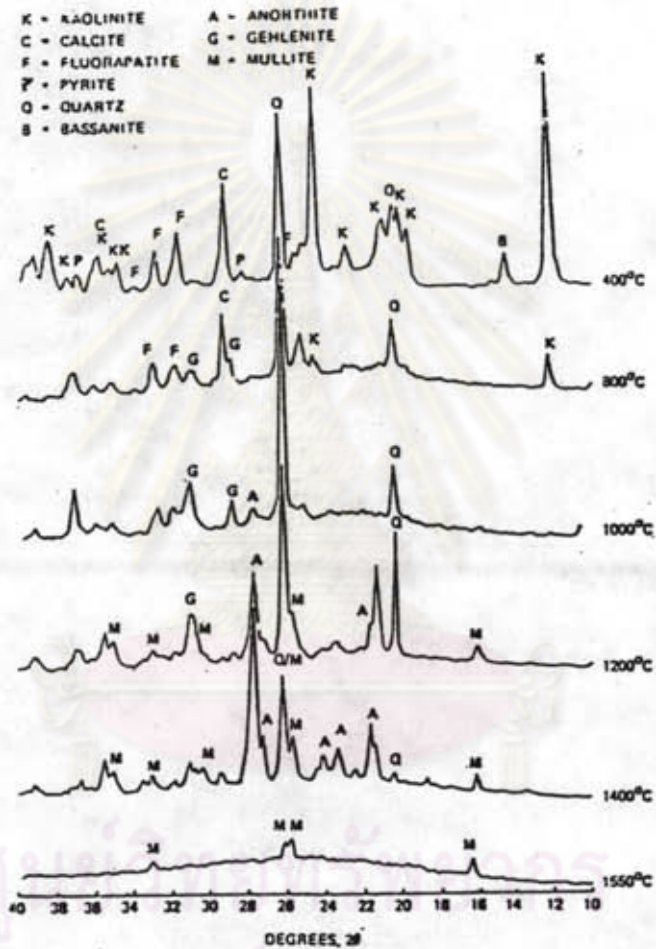
2.4.1 องค์ประกอบเถ้าถ่านหิน

สารประกอบแร่ธาตุที่พบในเถ้าถ่านหิน จากการวิเคราะห์เถ้าถ่านหินด้วย X-ray diffraction ในช่วงอุณหภูมิ 400-1550 °ซ ของ Unsworth J.F (8) แสดงให้เห็นสารประกอบแร่ธาตุที่พบ ได้แก่ ควอร์ตซ์ เคโอลินต์ อิลไลต์ โคควิมไบต์ (coquimbite) โดโลไมต์ แคลไซต์ บัสแซนไนต์ (bassanite) ดังรูปที่ 2.4

Unuma และ ผู้ร่วมงาน (9) ได้ใช้ X-ray diffraction ศึกษาเถ้าถ่านหิน ในช่วงอุณหภูมิ 200-1200 °ซ พบองค์ประกอบเถ้าประกอบด้วย ควอร์ตซ์ ดินขาว (kaolin) โดโลไมต์ แคลไซต์ แอนไฮไดรต์ เฟลด์สปาร์ ไพไรต์ ซิเคอไรต์ ซิมาไทต์ และมุลไลต์

Warne (10) และ Gorman (11) ได้ใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน differential thermal analysis (DTA) เพื่อดูสารประกอบแร่ธาตุในถ่านหินและเถ้า จากกราฟที่แสดงออกมาตามช่วงของการเปลี่ยนแปลง ดังตารางที่ 2.3

ดังนั้นสารประกอบแร่ธาตุที่พบในเถ้าถ่านหินจึงแบ่งได้ 6 กลุ่ม ดังตารางที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงผลของ X-ray diffraction แก่ค่ามุมหินในช่วงอุณหภูมิ 400-1550 °ซ (8)

ตารางที่ 2.3 ลักษณะของ Thermogram ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DTA (11)

Mineral	Chemical formula (idealized)	Endothermic effects			Exothermic effects		
		Peak temp. range (°C)	Intensity	Interpretation	Peak temp. range (°C)	Intensity	Interpretation
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	100–120	Small	Release of adsorbed water	950–1000 (980)	Intense	Phase transformation to γ - Al_2O_3 and nucleation of mullite
		500–600 (558)	Intense	Dehydroxylation			
Illite	$K_{1-x+y}(Al, Fe^{+3})_{2-y}$ $(Mg_1 Fe^{+2})_y Si_{3+x}$ $Al_{1-x} O_{10} (OH)_2$	50–150 (135)	Small	Release of interlayer water	940–950	Small	Phase transformation to spinel phase
		370–620 (535)	Moderate	Dehydroxylation			
		850–900	Small	Lattice destruction			
Montmorillonite	$Al_{2-x} Mg_x Si_4 O_{10} (OH)_2$	100–150 (137)	Moderate	Release of interlayer water	900–920	Small	Phase transformation to spinel phase
		600–730 (685)	Moderate	Dehydroxylation			
		850–900	Small	Lattice destruction			
Prochlorite	$Mg_6 Si_4 O_{10} (OH)_8$	550–750 (650)	Intense	Decomposition of brucite layer	860–900 (870)	Small	Formation of olivine $(Mg, Fe)_2 SiO_4$
		750–820 (795)	Small	Dehydration of talc layer			
		820–860 (842)	Small	Dehydration			
Mixed-layer illite-montmorillonite	—	50–150 (115) (137)	Small	Release of adsorbed and interlayer water	900–950 (945)	Small	Phase transformation
		450–580 (530)	Small	Dehydroxylation			
		600–650 (640)	Small	Dehydroxylation			
		950–1000	Small	Lattice destruction			
Calcite	$CaCO_3$	710–950 (915)	Moderate	Decarbonation			
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	740–800 (780)	Intense	Decarbonation			
		815–910 (890)	Intense	Decarbonation			
Siderite	$FeCO_3$	425–610 (570)	Moderate	Decarbonation			
Quartz	SiO_2	570 ± 3 (570)	Very small	Quartz inversion			
Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	100–150 (145)	Intense	Dehydration	350–370	Very small	Phase transformation γ - $CaSO_4 \rightarrow \beta$ - $CaSO_4$
		150–200 (174)	Intense	Dehydration			

ตารางที่ 2.4 สารประกอบแร่ธาตุที่พบในเถ้าถ่านหิน (12)

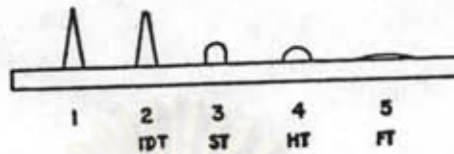
Group	Typical Species and Approximate Formula
Shale	Muscovite (common potash mica), $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ Illite (soda mica), $Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ Montmorillonite (clay), $(Mg,Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$
Kaolin	Kaolinite (clay), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ Metahalloysite, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$
Sulfide	Pyrite and Marcasite, FeS_2
Carbonate	Calcite (limestone), $CaCO_3$ Dolomite, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ Ankerite, $2CaCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot FeCO_3$
Chloride	Halite (common salt), $NaCl$ Sylvite, KCl
Accessory Minerals	Occurring in minor quantities associated with the Shale group Quartz, SiO_2 Felspar, $(K,Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ Garnet, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ Hornblende, $CaO \cdot 3FeO \cdot 4SiO_2$ Gypsum, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Apatite, $9CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot CaF_2$ Zircon, $ZrSiO_4$ Diaspore, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ Magnetite, Fe_3O_4 Hematite, Fe_2O_3

2.4.2 การหลอมและอุณหภูมิการหลอมของเถ้าถ่านหิน

การหลอม เป็นช่วงอุณหภูมิของอนุภาคซึ่งมีรูปทรงไม่แน่นอน เกิดการเปลี่ยนแปลง เป็นอนุภาคทรงกลม ซึ่งเป็นผลจากแรงตึงผิวโดยรอบของขอบผิวที่ใหม่ เรียบ เกิดเปลี่ยนแปลงเป็นทรงกลมขณะหลอม อุณหภูมิการหลอมของเถ้าถ่านหิน (ash fusion temperature) จึงเป็นช่วงอุณหภูมิที่ เถ้าเริ่มหลอมจนหลอมหมด ซึ่งได้จากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงของโคเนที่เตรียมตาม วิธีมาตรฐาน ASTM D1857 (13) เกิดการเปลี่ยนแปลง 4 จุด ในสภาวะที่กำหนด ดังรูปที่ 2.5 คือ

1. อุณหภูมิเริ่มผิดรูป (initial deformation temperature, IDT) เป็นอุณหภูมิที่ยอดโคเนเริ่มหลอม
2. อุณหภูมิอ่อนตัว (softening temperature, ST) เป็นอุณหภูมิที่ยอดโคเนหลอมจนมีลักษณะคล้ายทรงกลม ที่มีส่วนสูงเท่ากับความกว้างของฐาน
3. อุณหภูมิครึ่งทรงกลม (hemispherical temperature, HT) เป็นอุณหภูมิที่โคเนหลอมจนมีลักษณะคล้ายครึ่งทรงกลมที่ความสูงเท่ากับครึ่งหนึ่งของความกว้างฐาน
4. อุณหภูมิของไหล (fluid temperature, FT) เป็นอุณหภูมิที่โคเนหลอมหมดจนเป็นชั้นบาง ๆ หนา 1/6 นิ้ว

สภาวะที่กำหนดใช้หาอุณหภูมิการหลอมของเต้ามี 2 สภาวะ คือ สภาวะรีดิวซ์ (reducing condition) ใช้ 60% CO ต่อ 40% CO₂ โดยปริมาตร และ สภาวะออกซิไดส์ (oxidizing condition) ใช้บรรยากาศปกติ



รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะการหลอมของโค่น (13)

อุณหภูมิการหลอมของเต้าจริงเป็นค่าเฉพาะของถ่านหิน และเป็นตัวบอกแนวโน้มการเกิด คลิงเกอร์ (clinker) เต้าที่มีอุณหภูมิการหลอมต่ำกว่า 1200 °C การเกิดคลิงเกอร์เป็นปัญหารุนแรงมาก เต้าที่มีอุณหภูมิการหลอมอยู่ในช่วง 1200-1400 °C เกิดคลิงเกอร์เล็กน้อยยังไม่มาก ส่วนเต้าที่มีอุณหภูมิการหลอมมากกว่า 1400 °C ไม่เกิดปัญหาคลิงเกอร์

Huffman และ ผู้ร่วมงาน (14) ได้ศึกษาพฤติกรรมของเต้าถ่านหินที่อุณหภูมิสูงในสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์ พบว่า การหลอมของเต้าถ่านหินในสภาวะรีดิวซ์ เริ่มในช่วง 900-1000 °C และถูกเร่งในช่วง 1000-1200 °C จนเกิดการหลอมสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 °C ส่วนการหลอมของเต้าถ่านหินในสภาวะออกซิไดส์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าในสภาวะรีดิวซ์ เริ่มในช่วง 1200-1300 °C จนหลอมสมบูรณ์ในช่วง 1400-1500 °C หรือสูงกว่านั้น

Unuma และ ผู้ร่วมงาน (9) ได้ศึกษาอุณหภูมิการหลอมของเต้าถ่านหินที่มีปริมาณของ ควอร์ตซ์ ดินขาว และ เฟลด์สปาร์ ต่างๆ พบว่า อุณหภูมิการหลอมของเต้าสูงเมื่อมีปริมาณของ ควอร์ตซ์ และ ดินขาว สูง แต่มีอุณหภูมิการหลอมของเต้าต่ำลง เมื่อมีปริมาณของ เฟลด์สปาร์ สูง

Murray (15) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการหลอมกับปริมาณของกำมะถันในถ่านหิน และออกไซด์ของเหล็ก พบว่า อุณหภูมิการหลอมลดลงตามการเพิ่มของเหล็กออกไซด์ และการเพิ่มของกำมะถันในถ่านหิน

Schutze (16) พบว่าเมื่อเพิ่มเพอริกออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ อุณหภูมิการหลอมของเต้าสูงขึ้น

Staemmler (17) พบว่าการเติมแคลเซียมซิลเฟตทำให้อุณหภูมิการหลอมลดลงมากกว่าการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต

2.4.3 ปัญหาของเถ้าดำหนินในเตาเผา และหม้อไอน้ำ (18)

เตาเผาและหม้อไอน้ำที่ไ้ดำหนินเป็นเชื้อเพลิง มักพบปัญหาของเถ้าดำหนินเกาะติดตามผนังของเตาเผา และผิวของท่อไอน้ำ ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดการกัดกร่อน และสึกกร่อนของเตาเผาในเวลาต่อมา ที่ส่วนต่าง ๆ ของเครื่องมือ ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งแสดงพื้นที่การสะสมและ กัดกร่อนในหม้อไอน้ำ ดังนี้

1. เกาะสะสมบนเตาเผา (furnace deposits) มักเกิดบนส่วนของท่อไอน้ำที่อยู่ตามผนังเตาทำให้เกิดการลดการถ่ายเทความร้อนจาก เปลวไฟที่ไปยังผนังท่อที่ต่อไปยังท่อไอน้ำ มีไอน้ำเกิดขึ้นน้อย และก๊าซที่ปล่อยออกจากเตามีอุณหภูมิสูง ทำความเสียหายแก่เทอร์ไบน์ (turbine) อาจใช้โบลวเออร์ช่วยกำจัดเถ้าที่สะสมบนผนังเตาได้ แต่ถ้าเถ้าหลอมเหลวเป็นของแข็งสะสม โบลวเออร์จะไม่สามารถช่วยกำจัดได้ การสะสมของเถ้าหลอมเหลวนบนผนังนี้ เรียกว่าการเกิดสลัก (slagging)

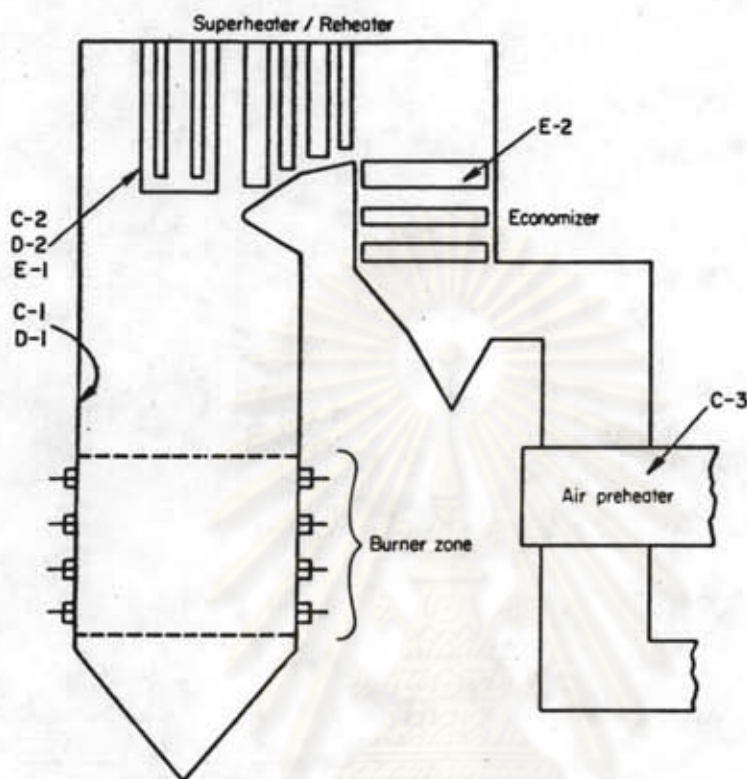
2. การสะสมบนซูเปอร์ฮีตเตอร์ และ รีฮีตเตอร์ (superheater / reheater deposits) เกิดในส่วนของผิวท่อที่เป็นทางผ่านของเถ้าเรียกการสะสมชนิดนี้ว่า ฟาวลิงก์ (fouling) ซึ่งเป็นคล้ายจนวนกั้นการถ่ายเทความร้อนจาก ก๊าซร้อน และลดอัตราการถ่ายเทความร้อน ทำให้ความดันของก๊าซเพิ่มขึ้น อัตราการไหลของอากาศลดลง และอัตราการเผาไหม้ลดลง

3. การกัดกร่อนของผนังท่อ (wall-tube corrosion) พบในส่วนของผนังท่อที่มีการสะสมของเถ้าหนาแน่น มีปฏิกิริยาระหว่าง เหล็ก (Fe) กับ Na_2SO_4 หรือ K_2SO_4 เกิดเป็น $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ และ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ หรือ $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ และ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ซึ่งทำให้เกิดการกัดกร่อนของผนัง

4. การกัดกร่อนของซูเปอร์ฮีตเตอร์ และ รีฮีตเตอร์ (superheater / reheater corrosion) เกิดจากของผสมของ $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ และ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ที่เกิดขึ้น ทำให้เกิดการกัดกร่อนของผิวท่อส่วนที่มาจากกาเกาะของเถ้าบนผิวโลหะ

5. การกัดกร่อนของเครื่องอุ่นอากาศ (air preheater corrosion) การกัดกร่อนนี้เกิดจาก H_2SO_4 ที่ได้จาก H_2O และ SO_3 ที่มาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์

6. การสึกกร่อน (erosion) เป็นผลต่อเนื่องจากการสะสมและกัดกร่อนที่มากขึ้นบนผิวโลหะที่เป็นส่วนต่าง ๆ ของเตารวมทั้งที่แผ่นซูเปอร์ฮีตเตอร์ รีฮีตเตอร์ และ อีคอนอิม เซอร์



D-1, furnace deposits; D-2, convection pass deposits—superheater and/or reheater; C-1, wall-tube corrosion; C-2, superheater/reheater corrosion; C-3, air preheater corrosion; E-1, superheater/reheater erosion; E-2, economizer erosion.

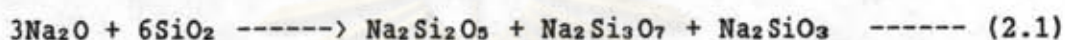
รูปที่ 2.6 ส่วนของหม้อไอน้ำและการกัดกร่อนที่เกิดขึ้น (18)

2.5 การเปลี่ยนแปลงของถ่านหินเมื่อถูกเผาไหม้

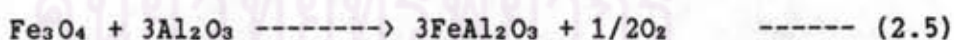
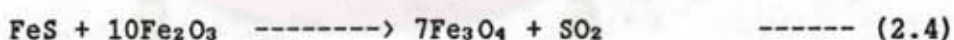
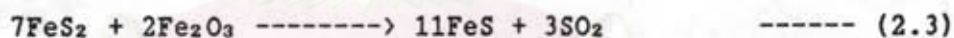
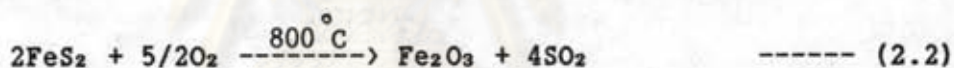
ถ่านหินเมื่อถูกเผาไหม้เกิดการสูญเสียน้ำหนักเป็นอันดับแรก มีการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ และ กลุ่มของซัลไฟต์ เกิดการออกซิไดส์ของไพไรต์ และ มีการเปลี่ยนแปลงวิภาคของเหลว (liquid phase) นำไปสู่การหลอม และรวมตัวเป็นก้อนแข็งของถ่าน ที่เรียกว่าคลิงเกอร์ (clinker) และ สแล็ก ที่อุณหภูมิมากกว่า 1000 °ซ ถ่านหินที่เกิดจากการเผาไหม้ ถ่านหินในช่วงอุณหภูมิ 150-200 °ซ เป็นถ่านอุณหภูมิต่ำ (low temperature ash, Lta) สารประกอบแร่ธาตุที่พบในถ่านนี้ ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบแร่ธาตุของถ่านหินเริ่มต้น แต่เมื่ออุณหภูมิการเผาไหม้สูงถึง 1400 °ซ ถ่านที่ได้จัดเป็นถ่านอุณหภูมิสูง (high temperature ash) สารประกอบแร่ธาตุที่พบของถ่านอุณหภูมิสูงจะต่างจากสารประกอบแร่ธาตุในถ่านหินเริ่มต้น เพราะ

เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบจากสารประกอบไปเป็นรูปแบบใหม่ที่เสถียร และเหมาะสมกว่า
กลไกของปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลง และเกิดสารประกอบใหม่ที่ Nankervis (19) ได้เสนอ
ในรูปที่ 2.7 มีขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

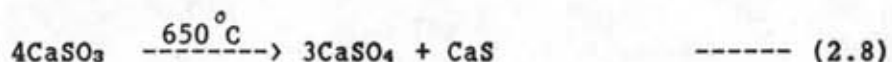
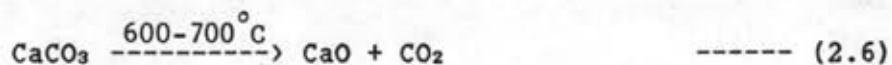
1. ในขั้นตอน (a) โซเดียมไนเตรด (sodium nitrate, NaNO_3) ที่ได้จาก
การรวมตัวของ ไนโตรเจน และอะตอมของโซเดียม กับออกซิเจน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มถึง 500°C
ได้ Na_2SO_4 และเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 880°C Na_2SO_4 เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็น Na_2O ที่ทำ
ปฏิกิริยาต่อกับ ควอร์ตซ์ ที่ 1100°C ได้สารประกอบโซเดียมซิลิเกต

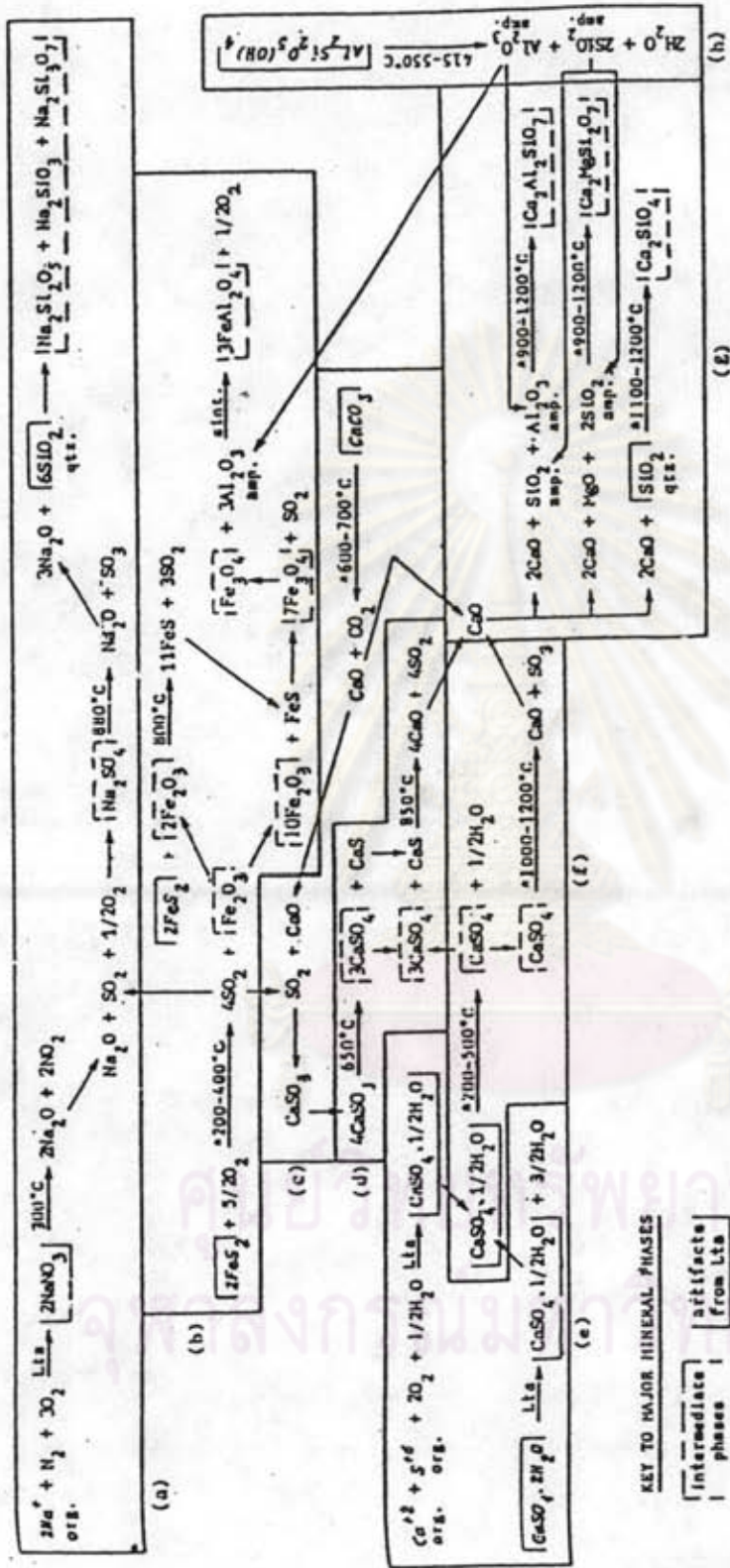


2. ในขั้นตอน (b) ไพไรต์ (FeS_2) ในถ่านหินถูกออกซิไดซ์ได้ ฮีมาไทต์ (Fe_2O_3)
และซิลเฟอร์ไดออกไซด์ และเมื่อไพไรต์ทำปฏิกิริยาต่อกับฮีมาไทต์ที่ $800-1000^\circ\text{C}$ ได้แมกนีไทต์
(Fe_3O_4) ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยาต่อกับอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ได้เซอร์ซีไนต์ (FeAl_2O_3)



3. ในขั้นตอน (c) และ (d) แคลไซต์ (CaCO_3) ในถ่านหิน ที่อุณหภูมิระหว่าง
 $600-700^\circ\text{C}$ เกิดการเปลี่ยนแปลงให้แอนไฮไดรต์

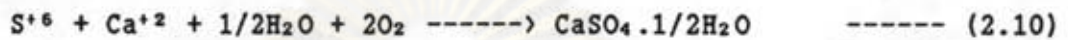
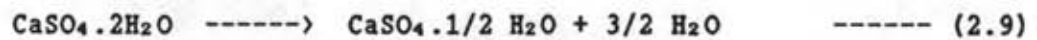




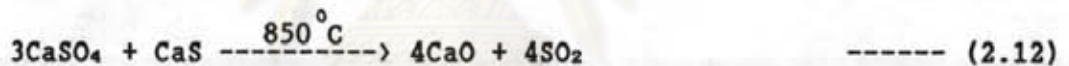
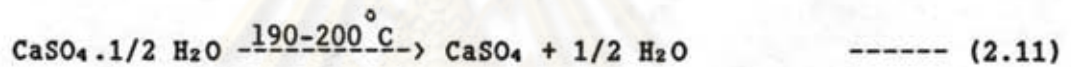
Relation of major mineral phases. Mineral names: akermanite, $Ca_2MgSi_2O_7$; anhydrite, $CaSO_4$; bassanite, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$; breginate, Ca_2SiO_4 ; calcite, $CaCO_3$; gypsum, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; gehlenite, $Ca_2Al_2SiO_7$; hematite, Fe_2O_3 ; hercynite, $FeAl_2O_4$; kaolinite, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$; magnetite, Fe_3O_4 ; pyrite, FeS_2 ; quartz, SiO_2 ; sodium nitrate, $NaNO_3$; sodium silicates, $Na_2Si_2O_5$, Na_2SiO_3 , $Na_2Si_3O_7$; sodium sulphates, Na_2SO_4 . Asterisk denotes experimental temperatures from this study. Amp., amorphous; Lta, low-temperature ash; org., organic; qtz., quartz; sint., sintered. Compounds not designated as major mineral phases are: (1) gases; (2) minor constituents not detected by powder diffraction; or (3) intermediate reaction steps. The constituents (elements and compounds) from the lignite involved in the starting point reaction are italicized.

รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาของสารประกอบแร่ธาตุในถ่านหิน เมื่อได้รับความร้อน (19)

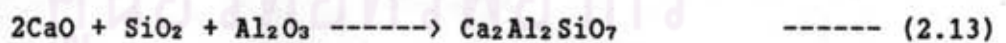
4. ในขั้นตอน (e) จากแก๊ซออกซิจนมีค่ามีการเกิด บัสซันไนต์ ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) จากการดึงน้ำออกจากยิปซั่ม ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และจากกำมะถันรวมตัวกับแคลเซียมที่เป็นอิสระจากปฏิกิริยาออกซิเดชันถ่านหินกับน้ำ



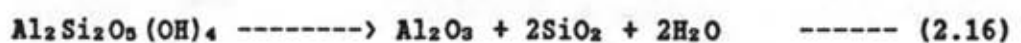
5. ในขั้นตอน (f) บัสซันไนต์ ถูกกำจัดน้ำออกที่อุณหภูมิมากกว่า 190-200 °ซ ไดแอนไฮไดรต์ (CaSO_4) ซึ่งสลายตัวให้แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2)



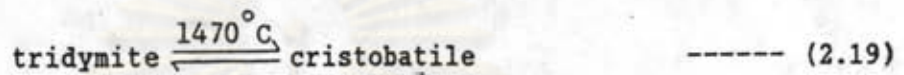
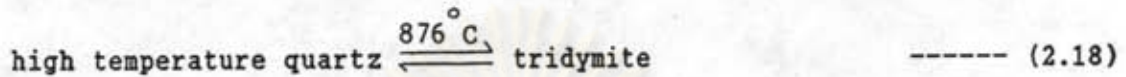
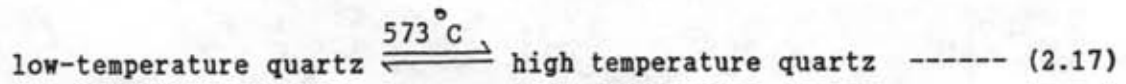
6. ในขั้นตอน (g) มีการเกิดของสารประกอบซิลิเกต เกล็นไนต์ (gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) และ อากามาร์ไนต์ (akermanite, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) และ เบอร์ดิจิตต์ (bredigite, CaSiO_4) ในช่วงอุณหภูมิ 1100-1450 °ซ ซึ่งเป็นสารประกอบที่พบใน สล็ก



7. ในขั้นตอน (h) เคโอลินไนต์ (kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ในถ่านหิน ที่ 415 °ซ ปล่อยกกลุ่มไฮดรอกไซด์ เกิดสารประกอบใหม่



8. ควอร์ตซ์ (SiO_2) ในด้านหิน มีการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิ 550-1470 °C
ได้ polyamorphous quartz



2.6 การประมาณอุณหภูมิการหลอมของเถ้าด้านหิน

เทคนิคการประมาณอุณหภูมิการหลอมของเถ้าด้านหินจากองค์ประกอบของเถ้าที่พบในงานวิจัยต่างประเทศที่ผ่านมา ได้ใช้เทคนิคการคำนวณต่างๆ เพื่อประมาณอุณหภูมิการหลอมจากองค์ประกอบในเถ้า พอสรุปถึงวิธีการที่นำมาใช้ประมาณอุณหภูมิการหลอมได้ดังนี้

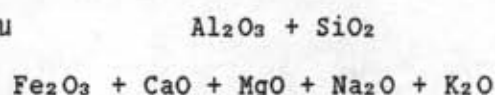
- อาศัยหลักการของสมการถดถอย (regression analysis)
- อาศัยหลักของไคอะแกรมกราฟสามเหลี่ยม (tertiary diagrams)
- อาศัยหลักความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

ดังจะกล่าวถึงรายละเอียดในแต่ละขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

1. โดยใช้หลักการของสมการถดถอย ต้องมีการกำหนดตัวแปรอิสระ (independent variable) และตัวแปรตาม (dependent variable) เพื่อนำมาหาความสัมพันธ์กันเชิงเส้นที่มีรูปแบบของสมการโดยง่ายคือ $Y = c + aX$ เมื่อกำหนดให้ Y เป็นตัวแปรตามในที่นี้คือ อุณหภูมิการหลอมของเถ้าด้านหิน และ X เป็นตัวแปรอิสระซึ่งได้แก่ องค์ประกอบของเถ้า หรือ ฟังก์ชันขององค์ประกอบในเถ้าด้านหิน โดยมี c, a, เป็นค่าคงที่

งานวิจัยในระยะแรกจึงมีผู้เสนอตัวแปร X ที่มีผลต่ออุณหภูมิการหลอมของเถ้าในรูปของฟังก์ชันองค์ประกอบเถ้าด้านหินต่าง ๆ คือ

Nicholls and Selvig (20) ปี 1932 ได้เสนอตัวแปร X ในรูปฟังก์ชันขององค์ประกอบเถ้าด้านหิน



Schaefer (21) ปี 1937 ได้เสนอตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ สัดส่วนของ

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2}{\text{SiO}_2 (1.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})} , \left[\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 \text{ FeO} + 0.6(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})}}{\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} \right] \text{ และ}$$

$$\frac{\text{Mazumdar และผู้ร่วมงาน (22) ระหว่างปี 1956-1957 ได้เสนอตัวแปรเทอม}}{3.33 \text{ SiO}_2 + 1.96 \text{ Al}_2\text{O}_3}$$

$$25\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3.57\text{CaO} + 5.0\text{MgO} + 322(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$$

$$\text{Dutta และผู้ร่วมงาน (23) ปี 1962 ได้เสนอ } \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}}$$

ผู้วิจัยได้ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่ออุณหภูมิการหลอมของถ่าน พบว่าความสัมพันธ์ที่ได้ไม่อยู่ในเชิงเส้นตรงที่ตื้นๆ จึงยังมีผู้ศึกษาวิจัยต่อมา

Winegartner และผู้ร่วมงาน (24) ปี 1975 ได้เสนอการวิเคราะห์ของสมการถดถอยที่มีตัวแปรมากกว่าหนึ่งตัว ที่เรียกว่า สมการถดถอยเชิงซ้อน (multiple regression) ในเชิงเส้นตรง ที่มีรูปแบบของสมการทั่วไปคือ $Y = c + aX_1 + bX_2 + \dots$ เมื่อ Y เป็นอุณหภูมิการหลอมของถ่านถ่านหิน c, a, b เป็นค่าคงที่ เพื่อหาสมการที่ใช้กับ อุณหภูมิการหลอมของถ่านถ่านหินจากทางตะวันตก (western) และ ทางตะวันออก (eastern coal) ของประเทศสหรัฐอเมริกา 1250 ตัวอย่าง โดยใช้ตัวแปร 51 ตัว ในองค์ประกอบถ่าน ได้ผลของการวิเคราะห์อุณหภูมิการหลอมทั้ง 4 แบบ ในสภาวะรีดิทซ์และออกซิไดส์ ดังตารางที่ 2.5 ได้แนวโน้มความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง มีค่าสัมประสิทธิ์ความมั่นใจ (R^2) ในช่วง 0.67-0.9

Bryers และ ผู้ร่วมงาน (25) ปี 1976 ใช้สมการถดถอยอันดับสอง ที่มีรูปแบบสมการ $Y = c + aX + bX^2$ เมื่อ Y เป็นอุณหภูมิการหลอม c, a, b เป็นค่าคงที่ และ X เป็นผลรวมของร้อยละของ Fe_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O และ K_2O หาอุณหภูมิการหลอมของถ่านถ่านหินที่มีขนาดต่าง ๆ ในสภาวะรีดิทซ์ โดยให้ความเห็นว่า อุณหภูมิการหลอมของถ่านมีความสัมพันธ์ในเชิงพาราโบลา กับผลรวมของร้อยละของ Fe_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O และ K_2O ดังผลที่แสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งมีสมการของอุณหภูมิต่อตัว

$$ST = 2814 - 35X + 0.50X^2 \quad \text{-----} \quad R^2 = 0.77$$

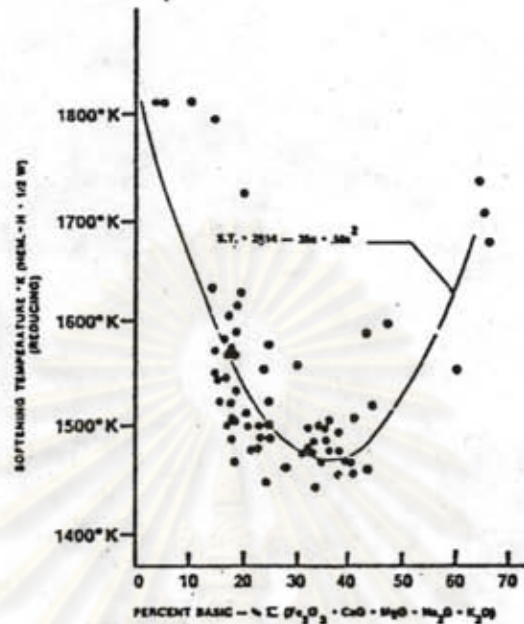


ตารางที่ 2.5 หัวแปรและผลของอุณหภูมิกการหลอมที่ Winegartner และผู้ร่วมงานเสนอ (24)

NO	TERM	REDUCING				OXIDIZING					
		ID	B-W	B-W/2	FLUID	ID	B-W	B-W/2	FLUID		
11	$EXP[(St. Val.)^2 \cdot 10^{-4}]$				18004.36				4061.41		11
12	ΣP_2O_5 on Ash										12
13	ΣSiO_2 on Ash										13
14	ΣFeO on Ash		18.2241								14
15	ΣAl_2O_3 on Ash				59.7481						15
16	ΣTiO_2 on Ash										16
17	ΣCaO on Ash										17
18	ΣMgO on Ash										18
19	ΣK_2O on Ash	-45.9983									19
20	ΣNa_2O on Ash	-114.8924	-15.1133	-114.364							20
21	ΣMnO on Coal		-51.0549	437.915	574.334	103.48790	-45.74098	104.75958	288.55861		21
22	ΣP_2O_5 on Ash										22
23	ΣSiO_2 on Ash										23
24	ΣFeO on Ash	0.1373		0.24835	0.18312	0.14325			0.02612		24
25	ΣAl_2O_3 on Ash					0.58453					25
26	ΣTiO_2 on Ash	19.0449				60.14096		23.29443			26
27	ΣCaO on Ash		0.4564	0.45427	0.51118						27
28	ΣMgO on Ash					4.92741					28
29	ΣK_2O on Ash			-9.23755							29
30	ΣNa_2O on Ash										30
31	ΣMnO on Coal	84.3835	-538.4807	-394.2317	-508.0742						31
32	$\Sigma SiO_2 - \Sigma FeO$		-0.3269								32
33	$\Sigma SiO_2 - \Sigma Al_2O_3$										33
34	$\Sigma SiO_2 - \Sigma CaO$	0.1584									34
35	$\Sigma FeO - \Sigma Al_2O_3$										35
36	$\Sigma FeO - \Sigma CaO$										36
37	$\Sigma FeO - \Sigma MgO$										37
38	$\Sigma Al_2O_3 - \Sigma CaO$										38
39	$\Sigma CaO - \Sigma MgO$										39
40	$\Sigma SiO_2 - \Sigma Al_2O_3$										40
41	$\Sigma CaO - \Sigma MgO$										41
42	$\Sigma FeO/\Sigma CaO$	0.4212									42
43	$\Sigma SiO_2/\Sigma Al_2O_3$										43
44	$\Sigma FeO (\Sigma SiO_2/\Sigma Al_2O_3)$	4.3154									44
45	$\Sigma CaO - \Sigma MgO/\Sigma FeO$										45
46	ΣMnO										46
47	$\Sigma FeO (\Sigma MnO)$		2.4871								47
48	$EXP[10^{-4} \cdot ((MnO/Acid) - 1)^2]$										48
49	$\Sigma Dolomite Ratio$										49
50	$\Sigma MnO/Acid$		-7418.8281								50
51	$\Sigma FeO (MnO/Acid)$										51
52	$\Sigma FeO ((MnO/Acid) - 1)$	-578.4041	611.3500	-301.13							52
53	$\Sigma MnO ((MnO/Acid) - 1)$	102.8144		98.5841							53
54	$\Sigma FeO/MnO$	-1920.5200		-1899.18							54
55	ΣK_2O										55
56	$\Sigma MnO \cdot Val. ((MnO/Acid) - 1)$										56
57	$\Sigma Silica Value$	319.8220	453.7410	200.743							57
58	$\Sigma Silica Value$										58
59	$\Sigma Dolomite Ratio$	-1767.8857		-1588.38							59
60	$EXP[10^{-4} \cdot (\Sigma SiO_2 - \Sigma Al_2O_3)]$	4019.2	2483.1900	4007.38	-4549.78						60
61	$EXP[10^{-4} \cdot (\Sigma SiO_2 - \Sigma Al_2O_3)]$										61
62	Constant	-2845.38	-351.20	-498.31	-4374.8	-2014.25	3199.72	2827.81	2800.81		62
	Standard Error	44.3172	44.4032	52.9720	84.51	74.514	45.522	44.140	44.788		
	Σ	0.871	0.908	0.8840	0.743	0.475	0.452	0.840	0.787		
	Original Data	1974.34	2078.47	1113.34	2220.78	2291.44	2410.28	2452.34	2321.38		
	Σ	49.13	104.93	132.12	130.05	101.84	84.38	84.25	75.45		

ศูนย์วิทยทรัพยากร

Bibby และ ผู้ร่วมงาน (26) ปี 1978 ได้เสนอสมการอุณหภูมิกการหลอมของเตาถ่านหิน 20 ตัวอย่างจากถ่านหินชั้นมิทูนีสประเทศนิวซีแลนด์ โดยใช้อุณหภูมิกการหลอมและ อุณหภูมิกการหลอมในสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์ หาความสัมพันธ์ กับ acid soluble calcium และ iron oxide ในเตาถ่านหิน $Y = a + b/X$ โดยกำหนดให้ Y เป็นอุณหภูมิกการหลอมของเตา (ST, HT) มี a และ b เป็นค่าคงที่ $X = [CaO] + y'[Fe_2O_3]$ เมื่อ y' เป็นค่าคงที่ศูนย์ หรือ จำนวนบวก และ $[Fe_2O_3]$ เป็นร้อยละของ magnetic, non magnetic หรือ total iron ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 2.6 มี R² ในช่วง 0.89-0.9 มีความผิดพลาดของอุณหภูมิกการหลอมในช่วง 10-20 °C



รูปที่ 2.8 ผลความสัมพันธ์ของอุณหภูมิการหลอมกับผลรวมของร้อยละของ Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O ที่ Bryers และผู้ร่วมงาน เสนอ (25)

Unuma และ ผู้ร่วมงาน (9) ปี 1986 ได้ประมาณอุณหภูมิการหลอมของ ถ้ำถ่านหิน 24 ตัวอย่าง จาก จีน สหรัฐอเมริกา รัสเซีย และออสเตรเลีย โดยใช้สมการถดถอยที่มีตัวแปรขององค์ประกอบถ้ำถ่านหินเป็น ควอร์ตซ์ เฟลด์สปาร์ และดินขาว ที่จัดอยู่ในเทอมของ :

$$\text{kaolin clay fraction} + a(\text{feldspars fraction}) + b(\text{quartz fraction})$$

เมื่อกำหนดค่าให้ a, b เป็นค่าคงที่ในช่วง -1 ถึง 1 ซึ่งได้ผลของสมการอุณหภูมิอ่อนตัว (ST) ในหน่วยของศาเซลเซียส ที่มีเทอมของ $a=0.2$ และ $b=0$ ดังนี้

$$\text{ST} = 6.15[\text{kaolin clay fraction} + 0.2(\text{feldspars fraction})] + 1325$$

มี $R^2 = 0.85$ และ ความผิดพลาดของอุณหภูมิที่ประมาณอยู่ในช่วง 50°C

ตารางที่ 2.6 สมการอุณหภูมิการหลอมของ Bibby และ ผู้ร่วมงาน เสนอ (26)

PFA			Oxidizing atmosphere		Reducing atmosphere		
			Softening	Hemisphere	Softening	Hemisphere	
Ash fusion temperature versus: $[CaO] = X$	A	=	1087	1116	1085	1064	
	B	=	1458	1497	887	1707	
	ATD ^a	=	13.9	16.0	20.6	27.7	
	r ^b	=	0.887	0.865	0.593	0.744	
	: $[CaO] + y[\text{magnetic iron}] = X$	y	=	0.177	0.198	0.78	0.42
		A	=	1076	1092	1038	1007
		B	=	1917	2016	2048	2988
		ATD	=	10.7	11.8	11.6	17.7
	r	=	0.932	0.915	0.926	0.918	
	: $[CaO] + y[\text{non-magnetic iron}] = X$	y	=	0.92	0.81	1.5	3.0
		A	=	1090	1110	1074	1042
		B	=	2029	2011	1573	3952
ATD		=	13.8	16.0	20.2	27.5	
r	=	0.891	0.868	0.629	0.763		
: $[CaO] + y[\text{total iron}] = X$	y	=	0.187	0.202	0.88	0.45	
	A	=	1074	1091	1033	1003	
	B	=	2058	2161	2657	3452	
	ATD	=	10.6	12.1	11.4	17.0	
r	=	0.931	0.914	0.925	0.915		
PFA (magnetic iron removed)							
: $[CaO] = X$	A	=	1076	1088	1078	1062	
	B	=	1519	1775	1144	2197	
	ATD	=	14.7	14.6	14.1	22.6	
	r	=	0.889	0.908	0.796	0.879	
: $[CaO] + y[\text{non-magnetic iron}] = X$	y	=	5.3	0.1	1.0 ^c	0.1	
	A	=	1061	1067	1039	1061	
	B	=	5073	1850	535	2289	
	ATD	=	13.3	14.7	10.9	22.6	
r	=	0.922	0.908	0.898	0.879		

^a ATD - average temperature deviation; ^b r - correlation coefficient; ^c run against non-magnetic iron only

Vincent (27) ปี 1987 ได้ประมาณอุณหภูมิการหลอมของเตาถ่านหินจากแหล่งต่าง ๆ แถบประเทศนิวซีแลนด์ ในสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์ จากองค์ประกอบเตาในรูปแบบของสารประกอบออกไซด์ต่าง ๆ โดยใช้หลักของสมการถดถอยเชิงซ้อนเหมือน Winegartner เสนอไว้ แต่เปลี่ยนเทอมของตัวแปรใหม่ คือ

ก. ร้อยละเบส (B) ในแต่ละสภาวะคือ

สภาวะรีดิวซ์ เบส (B) = ร้อยละ $(CaO + MgO + FeO + Na_2O + K_2O + \text{etc})$

สภาวะออกซิไดส์ เบส (B) = ร้อยละ $(CaO + MgO + Na_2O + K_2O + \text{etc})$

ข. แอซิดฟลักซ์แฟกเตอร์ (acid flux factor, F_A) ซึ่งเป็นสัดส่วนของฟลักซ์แอซิดออกไซด์ (fluxing acidic oxides) ต่อ นอนฟลักซ์แอซิดออกไซด์ (non fluxing acidic oxides) ในแต่ละสภาวะ คือ

สภาวะรีดิวซ์ :-

$$\text{แอกซิฟลักซ์แฟกเตอร์ (F_A)} = \frac{\text{ร้อยละ } [\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 (+ \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3)]}{\text{ร้อยละ } [\text{Al}_2\text{O}_3]}$$

สภาวะออกซิไดส์ :-

$$\text{แอกซิฟลักซ์แฟกเตอร์ (F_A)} = \frac{\text{ร้อยละ } [\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 (+ \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3)]}{\text{ร้อยละ } [\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3]}$$

ค. เบสิกฟลักซ์แฟกเตอร์ (basic flux factor , F_B) ซึ่งเป็นสัดส่วนของ เบสิกฟลักซ์ออกไซด์ (fluxing basic oxides) ต่อ นอนเบสิกฟลักซ์ออกไซด์ (non fluxing basic oxides) ในแต่ละสภาวะคือ

ในสภาวะรีดิวซ์ :-

$$\text{เบสิกฟลักซ์แฟกเตอร์ (F_B)} = \frac{\text{ร้อยละ } [\text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Mn}_3\text{O}_4]}{\text{ร้อยละ } [\text{CaO} + \text{MgO} (+ \text{BaO} + \text{SrO})]}$$

ในสภาวะออกซิไดส์ :-

$$\text{เบสิกฟลักซ์แฟกเตอร์ (F_B)} = \frac{\text{ร้อยละ } [\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MnO}]}{\text{ร้อยละ } [\text{CaO} + \text{MgO} (+ \text{BaO} + \text{SrO})]}$$

$$\text{ง. } B^2, \log F_A, \log F_B$$

ซึ่งได้เป็นสมการถดถอยเชิงเส้นตรง 2 เส้น ที่มีความชันต่างกันตัดกันที่จุดต่ำสุดของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง อุณหภูมิการหลอมของเต้ากับร้อยละเบส ที่ประมาณร้อยละ 38 ของเบส เช่น สมการของอุณหภูมิเริ่มผิวดรูป ของเต้าถ่านหินจาก Huntly West ในสภาวะรีดิวซ์ ที่มีร้อยละเบส น้อยกว่า 38 คือ

$$\text{IDT} = 1528 - 17.9B - 0.18B^2 - 1353\log F_A - 55.1\log F_B \dots R^2 = 0.77$$

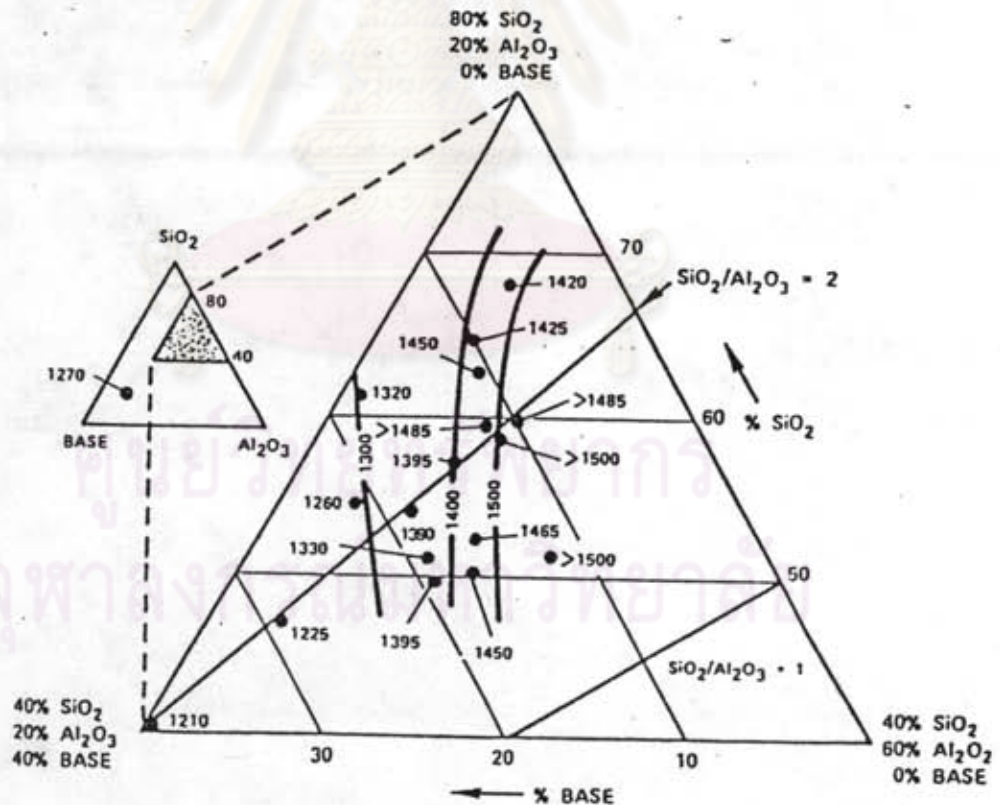
และที่มีร้อยละเบส มากกว่า 38 คือ

$$\text{IDT} = 1021 + 1.23B + 5.66B^2 - 89.1F_A - 16.9F_B \dots R^2 = 0.53$$

จากความสัมพันธ์ที่ Vincent เสนอมา แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิการหลอมของแก้วด้านหินขึ้น อยู่ กับองค์ประกอบออกไซด์ต่าง ๆ ที่มีทั้งหมดในแก้วด้านหิน ในที่นี้จัดได้เป็นเทอมของ เบส แอซิฟลักซ์แฟกเตอร์ และ เบสิกฟลักซ์แฟกเตอร์ เป็นต้น จากความสัมพันธ์ที่เสนอ ให้ผล ความผิดพลาดของการประมาณอุณหภูมิในช่วง 40 °ซ ซึ่งดีกว่างานวิจัยอื่น ๆ ที่ผ่านมา

2. โดยใช้หลักของไดอะแกรมกราฟสามเหลี่ยม มีผู้เสนอไว้ดังนี้

Huggin และผู้ร่วมงาน (28) ปี 1981 ได้เสนอการใช้ไดอะแกรมกราฟสามเหลี่ยมที่มีแกนเป็นร้อยละของ SiO_2 , Al_2O_3 และ เบส (CaO , FeO หรือ K_2O) ศึกษาอุณหภูมิการหลอมของแก้วด้านหินในสภาวะรีดิวซ์ กับแก้วด้านหินที่มีการเติม Fe_2O_3 , CaO และ K_2CO_3 ในปริมาณต่าง ๆ เพื่อดูผลขององค์ประกอบแก้วที่มีต่ออุณหภูมิการหลอม พบว่าเมื่อ ปริมาณของเบส และสัดส่วนของ SiO_2/Al_2O_3 เพิ่มขึ้น อุณหภูมิการหลอมของแก้วจะลดลงดัง รูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ไดอะแกรมกราฟสามเหลี่ยมของ SiO_2 - Al_2O_3 -Base ซึ่ง Huggin (28) เสนอไว้

Vincent (27) ได้เสนอการใช้ไดอะแกรมกราฟสามเหลี่ยมที่มีแกน เป็นร้อยละ เบส ฟลักซ์แอซิดออกไซด์ และ นอนฟลักซ์แอซิดออกไซด์ โดยกำหนดว่า :

ในสภาวะรีดิวซ์ :-

เบส = ร้อยละ (CaO + MgO + FeO + Na₂O + K₂O + etc)

ฟลักซ์แอซิดออกไซด์ = ร้อยละ (SiO₂ + TiO₂ + P₂O₅ + B₂O₃)

นอนฟลักซ์แอซิดออกไซด์ = ร้อยละ (Al₂O₃)

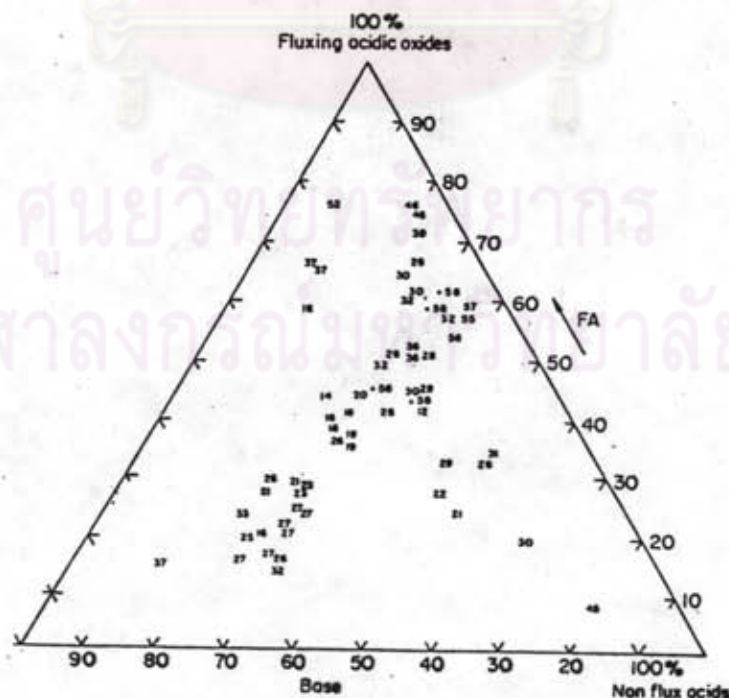
ในสภาวะออกซิไดส์ :-

เบส = ร้อยละ (CaO + MgO + Na₂O + K₂O + etc)

ฟลักซ์แอซิดออกไซด์ = ร้อยละ (SiO₂ + TiO + P₂O₅ + B₂O₃)

นอนฟลักซ์แอซิดออกไซด์ = ร้อยละ (Al₂O₃ + Fe₂O₃)

และ เสนอว่าอุณหภูมิการหลอมของ แก้วด้านหินประมาณได้จากผลเฉลี่ยของอุณหภูมิโดยรอบจุดที่มี ร้อยละ เบส ฟลักซ์แอซิดออกไซด์ และ นอนฟลักซ์แอซิดออกไซด์ใกล้เคียงกัน ในไดอะแกรม ที่สร้างขึ้นจากข้อมูล แก้วด้านหินภายในแหล่งนั้น ๆ เป็นหลัก ดังรูปที่ 2.10 มีตัวเลขอุณหภูมิ การหลอม ในเทอมของ (°ซ/10) - 100 กระจายในไดอะแกรม



รูปที่ 2.10 ไดอะแกรมกราฟสามเหลี่ยม ซึ่ง Vincent เสนอไว้ (27)

จากไดอะแกรมของกราฟสามเหลี่ยมที่ Vincent เสนอมีความผิดพลาดของอุณหภูมิที่ประมาณได้ในช่วง 50 °ซ และ พบว่า อุณหภูมิการหลอมของแก้วเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ ฟลักซ์แอซิดิกออกไซด์

3. ใช้สหสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งเป็นการประยุกต์จากคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารละลายอุดมคติ (ideal binary solution) ที่มีอุณหภูมิของจุดหลอมเหลว (melting point) และจุดเยือกแข็ง (freezing point) ลดลงตามสัดส่วนโมลของตัวถูกละลายที่เพิ่มขึ้นตามสมการ (2.21)

$$\ln(1-X_i) = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \quad \text{----- (2.20)}$$

เมื่อ X_i เป็นสัดส่วนโมลของตัวถูกละลาย H เป็นความร้อนของการหลอมของตัวถูกละลายบริสุทธิ์ (heat of fusion) ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T_0 R เป็นค่าคงที่ของก๊าซ และ T เป็นอุณหภูมิการหลอมสัมบูรณ์ของของผสม จัดสมการ (2.20) ใหม่ได้

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R}{\Delta H} \ln(1-X_i) \quad \text{----- (2.21)}$$

เพราะ แก้วด้านหิน เป็นของผสมของสารประกอบต่าง ๆ อุณหภูมิการหลอมของแก้วจึงมีผลมาจากสารประกอบที่มากกว่าหนึ่งตัว สมการ (2.21) จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ Attar และ ผู้ร่วมงาน (29) จึงปรับปรุงจากสมการ (2.21) โดยมีสมมติฐานดังนี้

1. องค์ประกอบแก้วแต่ละตัวพิจารณาเป็นตัวรบกวน (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , TiO_2 , SO_3 และ P_2O_5)
2. ความเข้มข้นของการรบกวนคล้ายสารอุดมคติ
3. ผลขององค์ประกอบแก้วที่เป็นตัวรบกวนมาจากค่าเฉลี่ยขององค์ประกอบแก้วที่มีอยู่
4. ผลโดยเฉลี่ยขององค์ประกอบแก้วด้านหินที่มีอยู่ คล้ายกับ pseudo-pure-component

ได้สมการใหม่คือ

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \sum_{i=1}^n \frac{R}{A_i} \ln(1 - \Delta X_i) \quad \text{----- (2.22)}$$

เมื่อ A_i อ้างถึงสมบัติเฉลี่ยความร้อนของการหลอมของสารประกอบต่าง ๆ ในเต้าถ่านหิน ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T_0 , X_i เป็นผลต่างของสัดส่วนโมลจากค่าเฉลี่ยของสารประกอบ i และ n เป็นจำนวนสารทั้งหมด จากสมการ (2.22) Attar และผู้ร่วมงาน ได้ใช้หลักการถดถอยเพื่อหา T_0 และ A_i สำหรับเต้าถ่านหินแหล่งต่าง ๆ 263 ตัวอย่าง ที่มีอุณหภูมิการหลอมในสภาวะรีดิวิซ์ที่มี CaO ค่า ดังผลในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 สหสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ของสารประกอบต่าง ๆ ที่ Attar และผู้ร่วมงาน เสนอ (29)

ASTM D-1857 temperature	IDT	ST	FT		
N , no. of data	263	263	263		
F -statistic	98	115	87		
r^2	0.70	0.73	0.67		
Standard error, $K^{(a)}$	69	66	63		
T_0 , $K^{(a)}$	1411	1478	1581		
A_{SiO_2} , $J/mol^{(b)}$	1328	8246	10398		
$A_{Al_2O_3}$, $J/mol^{(b)}$	4799	4733	6335		
A_{FeO} , $J/mol^{(b)}$	10802	11501	14453		
A_{CaO} , $J/mol^{(b)}$	8120	8992	12326		
A_{MgO} , $J/mol^{(b)}$	7627	9126	12127		
A_{other} , $J/mol^{(b)}$	7290	7783	11037		
Average mole fractions					
SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	"Other"
0.51340	0.16392	0.16387	0.05123	0.03415	0.07341

^(a)Multiply by 1.8 to convert to °R

^(b)Divide by 2.324 to convert to BTU/lb mole

จากผลในตารางแสดงค่าของ T_0 และ A_i ของ SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO , MgO และ others ซึ่งเป็นเทอมของผลรวมของ Na_2O , TiO_2 , SO_3 และ P_2O_5 ผลของความสัมพันธ์ในตารางให้ R^2 ในช่วง 0.67-0.73 และความผิดพลาดของอุณหภูมิที่ประมาณได้ อยู่ในช่วง 63-69 องศาเซลเซียส