



## วารสารปริทัศน์

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงธรรมชาติชนิดหนึ่ง เกิดจากการสะสมตัวของซากพืชภายใต้สภาวะแวดล้อมที่เหมาะสมของกระบวนการทางธรณีวิทยา โดยได้รับอิทธิพลจากความดันและความร้อนของผิวโลกแล้วกลายเป็นพีท (peat) ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงภายในทั้งทางเคมีและกายภาพแล้วแปรสภาพเป็นถ่านหินชนิดต่าง ๆ องค์ประกอบที่สำคัญในถ่านหินคือ คาร์บอนและไฮโดรเจน ซึ่งมีธาตุอื่นเจือปนอยู่ด้วย เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน เป็นต้น

### การแบ่งลำดับคักดี (rank) ของถ่านหิน

การจำแนกชนิดของถ่านหินตามคักดี (rank) โดยวิธีมาตรฐานของอเมริกา (American Society for Testing and Materials , ASTM) ดังตารางที่ 2.1 (3) พิจารณาจากค่าคาร์บอนคงตัว หรือค่าความร้อน สามารถแบ่งถ่านหินออกได้เป็น 4 ชนิดคือ

ก. แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินคุณภาพดีที่สุด มีสีดำเป็นมันวาว มีความแข็งสูงมาก ความชื้นต่ำ และมีค่าความร้อนสูง แต่จุดติดไฟยาก

ข. บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินคุณภาพสูง มีสีดำเป็นมันเงา มีเงาทำให้คว้นน้อย เหมาะสำหรับนำไปใช้ผลิตถ่านโค้กและใช้ในอุตสาหกรรมถลุงโลหะ

ค. ซับบิทูมินัส (Subbituminous) เป็นถ่านหินสีดำ คล้ายขี้ผึ้ง ให้ค่าความร้อนสูงกว่าลิกไนท์

ง. ลิกไนต์ (Lignite) เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำที่สุด มีวิวัฒนาการจากพีทและปรากฏร่องรอยของเนื้อไม้อยู่บ้าง มีสีน้ำตาล มีปริมาณความชื้นค่อนข้างสูง ให้ค่าความร้อนต่ำ

### 2.1 องค์ประกอบและโครงสร้างของถ่านหิน

ปริมาณธาตุต่าง ๆ ที่มีในถ่านหินขึ้นอยู่กับกระบวนการเกิดถ่านหิน (Coalification) ธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของถ่านหินคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ธาตุที่มีปริมาณน้อยคือ กำมะถัน ซิลิกอน ไนโตรเจน อลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกเนเซียม โพแทสเซียม โซเดียมและตีตานิยม คาร์บอนเป็นธาตุที่มีมากที่สุดในโครงสร้างถ่านหินและเป็นส่วนที่ให้พลังงาน เกิดจากอินทรียสารโดยมีธาตุไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน ประกอบอยู่ด้วย เรียกว่าส่วน

ตารางที่ 2.1 การแบ่งถ่านหินตามคักัด โดยวิธี ASTM D 388 (3)

Class	Group	Fixed Carbon Limits, percent (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Volatile Matter Limits, percent (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Calorific Value Limits, Btu per pound (Moist, <sup>B</sup> 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 <sup>C</sup>	86	92	8	14	...	...	
II. Bituminous	1. Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	...	...	commonly agglomerating <sup>E</sup>
	2. Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	...	...	
	3. High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	14 000 <sup>D</sup>	...	
	4. High volatile B bituminous coal	...	...	...	...	13 000 <sup>D</sup>	14 000	
	5. High volatile C bituminous coal	...	...	...	...	11 500 10 500	13 000 11 500	agglomerating
III. Subbituminous	1. Subbituminous A coal	...	...	...	...	10 500	11 500	nonagglomerating
	2. Subbituminous B coal	...	...	...	...	9 500	10 500	
	3. Subbituminous C coal	...	...	...	...	8 300	9 500	
IV. Lignitic	1. Lignite A	...	...	...	...	6 300	8 300	nonagglomerating
	2. Lignite B	...	...	...	...	...	6 300	

<sup>A</sup> This classification does not include a few coals, principally nonbanded varieties, which have unusual physical and chemical properties and which come within the limits of fixed carbon or calorific value of the high-volatile bituminous and subbituminous ranks. All of these coals either contain less than 48 % dry, mineral-matter-free fixed carbon or have more than 15 500 moist, mineral-matter-free British thermal units per pound.

<sup>B</sup> Moist refers to coal containing its natural inherent moisture but not including visible water on the surface of the coal.

<sup>C</sup> If agglomerating, classify in low-volatile group of the bituminous class.

<sup>D</sup> Coals having 69 % or more fixed carbon on the dry, mineral-matter-free basis shall be classified according to fixed carbon, regardless of calorific value.

<sup>E</sup> 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.

ทั้งหมดนี้ว่า maceral (organic coal matrix) ส่วนธาตุอื่น ๆ ที่รวมกันเป็นสารประกอบอนินทรีย์แทรกอยู่ในเนื้อถ่านหิน เรียกว่า mineral matter (crystalline inorganic compounds) (4)

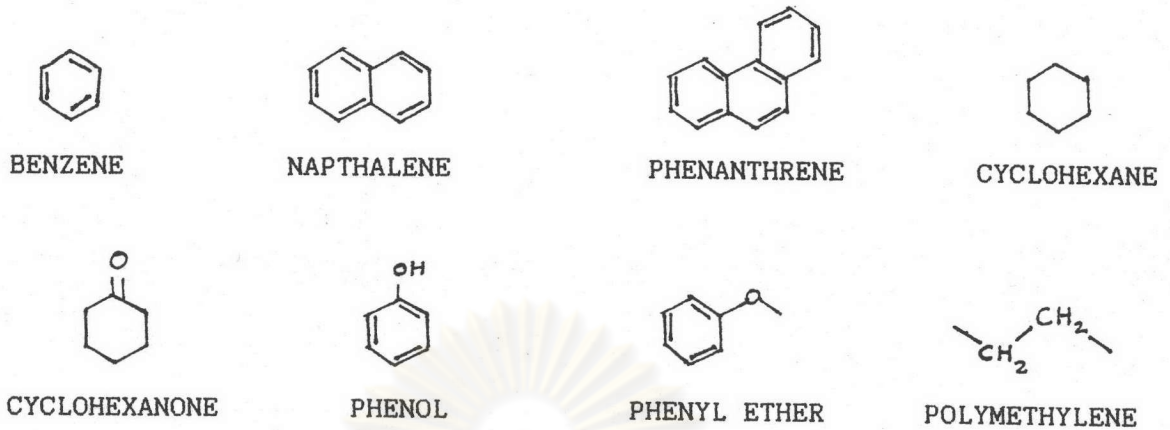
เมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิง maceral เป็นส่วนที่ให้ความร้อนและก๊าซจากการเผาไหม้ ส่วน mineral matter จะยังคงเหลือในรูปเถ้า (ash) ที่อุณหภูมิสูง ๆ สารประกอบของแร่ธาตุบางตัวสลายตัวเป็นก๊าซ เช่น กำมะถันสลายตัวให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนเนตสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ไฟโรต์ถูกออกซิไดซ์เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ของเหล็กซึ่งเป็นส่วนประกอบของเถ้า

โครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ส่วน ตามสมบัติทางเคมี คือ ส่วนโครงสร้างอินทรีย์ (organic structure) และส่วนที่เป็นสารประกอบแร่ธาตุ

#### ก. โครงสร้างอินทรีย์

โครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหินประกอบด้วยคาร์บอนประมาณ 90-97 ส่วน ไฮโดรเจน 3-5 ส่วน ออกซิเจน 1-2 ส่วน กำมะถันและไนโตรเจน 1-2 ส่วน โดยน้ำหนักเมื่อไม่คิดความชื้น เมื่อเทียบอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของธาตุ (atomic ratio) พบว่าไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในโครงสร้างถ่านหิน เมื่อค้ำคี่ของถ่านหินสูงขึ้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอน และออกซิเจนต่อคาร์บอน จะลดลง

การศึกษาสารประกอบอินทรีย์ในโครงสร้างถ่านหิน โดยใช้สเปกโตรสโคปี โคโรมาโตกราฟี หรือวิธีทางเคมีอื่น ๆ ยังไม่สามารถสรุปได้ว่า โครงสร้างที่แน่นอนของถ่านหินเป็นอย่างไร แต่จากงานวิจัยของนักวิทยาศาสตร์ต่าง ๆ พอที่จะทราบได้ว่าสารประกอบอินทรีย์ในโมเลกุลของถ่านหินเป็นสารประกอบพวกเบนซีน (benzene) ไซโคลเฮกเซน (cyclohexane) ไซโคลเฮกซาโนน (cyclohexanone) เมทิลีน (methylene) แนพทาซีน (naphthalene) ฟีนอล (phenol) ฟีนิลอีเทอร์ (phenylether) โพลีเมทิลีน (polymethylene) ฟีนันทริน (phenanthrene) สารประกอบไดไฮโดรอะโรมาติก (dihydroaromatic) เช่น คาร์บาโซล (carbazol) เบนซาทิโอฟิน (benzathioephene) และ ไพริดีน (pyridine) นอกจากนี้ยังมีกรุปฟังก์ชัน (functional group) คือ ไฮดรอกซี (hydroxy) คาร์บอกซี (carboxy) อะมิโน (amino) และไทออล (thiol) ดังแสดงในรูป 2.1



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างสารประกอบอินทรีย์ในถ่านหิน (4)

ข. สารประกอบแร่ธาตุ (5)

หมู่แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหินแสดงดังตารางที่ 2.2 สามารถจัดได้ 5 กลุ่มได้แก่

1. กลุ่มอลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicates) หรือดินเหนียว (Clay) เป็นหมู่แร่ธาตุที่มีมากที่สุดในถ่านหิน ได้แก่ เคโอลิไนต์ (Kaolinite) อิลไลต์ (Illite) เป็นต้น
2. กลุ่มซัลไฟด์ (Sulfide minerals) ได้แก่ ไพไรต์ (pyrite) มาร์คาไซต์ (marcasite) เป็นต้น
3. กลุ่มคาร์บอเนต (carbonate minerals) ได้แก่ ซิเดอไรต์ (siderite) แคลไซต์ (calcite) โดโลไมต์ (dolomite) และแองเคอไรต์ (ankerite) เป็นต้น
4. กลุ่มซัลเฟต (sulfate minerals) แร่ธาตุที่พบส่วนใหญ่เกิดจากการออกซิไดซ์ของไพไรต์ ถ้ามีแคลไซต์อยู่ กรดที่ได้จากการออกซิไดซ์ดังกล่าวจะทำปฏิกิริยาได้ยิบซัม (gypsum)
5. กลุ่มซิลิกา (silica minerals) ที่พบส่วนใหญ่ได้แก่ ควออร์ทซ์ (quartz) เป็นต้น

2.2 การจำแนกชนิดและลักษณะของกำมะถันในถ่านหิน

กำมะถันในถ่านหินเป็นธาตุที่ทำให้เกิดปัญหา เนื่องจากเกิดการกีดกร่อนอุปกรณ์การเผาไหม้และก่อให้เกิดมลภาวะเป็นพิษหลังการเผาไหม้ถ่านหิน ปริมาณกำมะถันรวมที่มีอยู่ในถ่านหินพบตั้งแต่ 0.1-10 % โดยน้ำหนัก (6) กำมะถันในถ่านหินมีรูปแบบต่าง ๆ แบ่งได้เป็น 2 ชนิดใหญ่ ๆ

ตารางที่ 2.2 แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน



Mineral	Formula
Clay minerals	
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_3$
Illite-sericite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Montmorillonite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sulfide minerals	
Pyrite	$\text{FeS}_2$
Marcasite	$\text{FeS}_2$
Galena	$\text{PbS}$
Pyrrhotite	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$
Carbonate minerals	
Calcite	$\text{CaCO}_3$
Dolomite	$(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$
Siderite	$\text{FeCO}_3$
Ankerite (Ferroan dolomite)	$(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$
Sulfate minerals	
Barite	$\text{BaSO}_4$
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Anhydrite	$\text{CaSO}_4$
Bassanite	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
Szomolnokite	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Silicate minerals	
Quartz	$\text{SiO}_2$
Biotite	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

คือ

2.2.1 กำมะถันอนินทรีย์ (inorganic sulfur) แบ่งเป็น 2 รูปแบบ คือ

- กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur)

- กำมะถันซัลเฟต (organic sulfur)

2.2.2 กำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur)

รายละเอียดของกำมะถันแต่ละรูปแบบมีดังนี้

ก. กำมะถันไพไรต์

กำมะถันไพไรต์ในถ่านหินอยู่ในรูปของสารประกอบโลหะซัลไฟด์ คือ แร่ไพไรต์ (pyrite) และแร่มาร์คาไซต์ (marcasite) แร่ทั้งสองชนิดมีสูตรเคมีเหมือนกันคือ  $FeS_2$  แต่ต่างกันทางโครงสร้างผลึก และคุณสมบัติทางกายภาพ คือ ไพไรต์มีโครงสร้างผลึกแบบ cubic มีความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 5 ส่วนมาร์คาไซต์มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ rhombic ซึ่งมีความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 4.87 เมื่อเทียบกับถ่านหินซึ่งมีความถ่วงจำเพาะอยู่ระหว่าง 1.3 - 1.8 และไม่ละลายน้ำ จากคุณสมบัติที่แตกต่างกันด้านความถ่วงจำเพาะ สามารถแยกกำมะถันไพไรต์ออกจากถ่านหินโดยวิธีทางกายภาพได้ ส่วนกำมะถันไพไรต์ที่มีขนาดเล็กมากสามารถขจัดได้โดยใช้วิธีทางเคมี

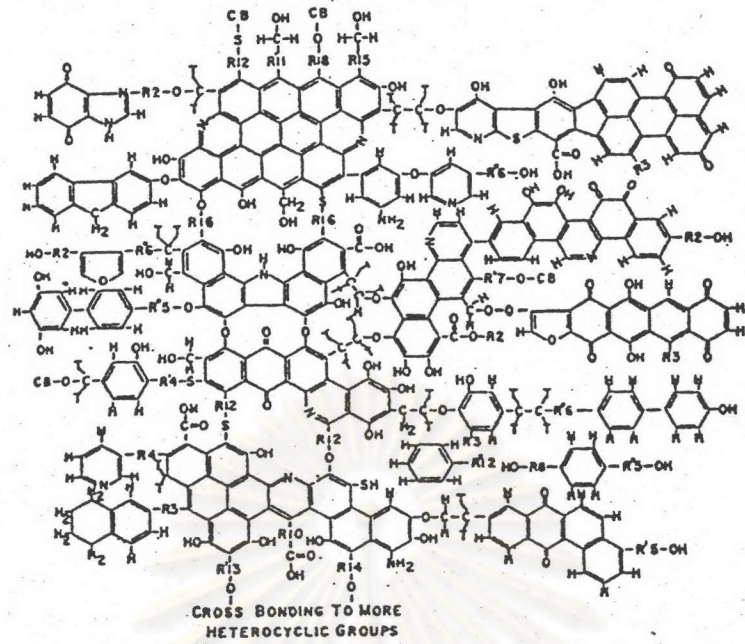
ข. กำมะถันซัลเฟต

พบในถ่านหินในลักษณะของโลหะซัลเฟต เช่น สารประกอบแคลเซียมซัลเฟต ( $CaSO_4$ ) สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก ( $FeSO_4$ ) สารประกอบซัลเฟตของทองแดง ( $CuSO_4$ ) สารประกอบแมกนีเซียมซัลเฟต ( $MgSO_4$ ) หรืออาจพบในลักษณะของแร่ยิบซั่ม ปริมาณกำมะถันซัลเฟตมีน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณกำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์

ค. กำมะถันอินทรีย์ (4, 6, 7)

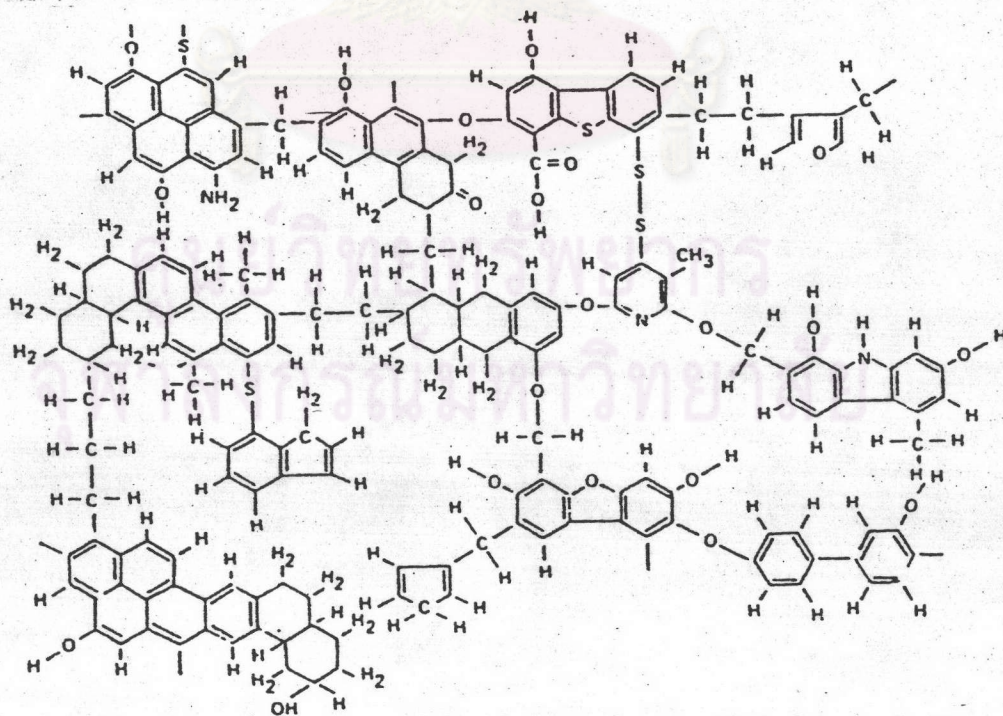
กำมะถันอินทรีย์มีประมาณร้อยละ 30 ถึง 70 ของปริมาณกำมะถันรวมในถ่านหิน พบกระจุกกระจายทั่วไปอยู่ในโครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหิน ส่วนมากอยู่ในรูปสารประกอบพวก heterocyclic ซึ่งมีพันธะเสถียรมาก มีสูตรโครงสร้างเป็น mercaptan ( $R-S-H$ ), sulfide ( $R-S-R'$ ), disulfide ( $R-S-S-R'$ ), thiophenol ( $C_6H_5SH$ ) และ thioether เป็นต้น ตัวอย่างลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์แสดงในรูปที่ 2.2 และตัวอย่างลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไดซัลไฟด์ในถ่านหินดังแสดงในรูปที่ 2.3

เนื่องจากกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่เสถียรมาก ในการขจัดกำมะถันอินทรีย์จึงไม่สามารถใช้วิธีทางกายภาพได้ ต้องใช้วิธีทางเคมีเพื่อทำลายพันธะเคมีระหว่างกำมะถันกับ



- R<sup>n</sup>N = Alicyclic rings of N carbons.
- RN = Alkyl side chain of N carbons.
- R<sup>n</sup>N = Unsaturated alkyl side chain of N carbons.
- CB = Cross bonding by O or S to new heterocyclic groups with side chains.
- T = Tetrahedral 3 dimensional C-C bonds, C-O bonds and C-S bonds.

รูปที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ ที่มีสารประกอบพวก mercaptan, sulfide และ heterocyclic ring ในโครงสร้างของถ่านหิน (6)



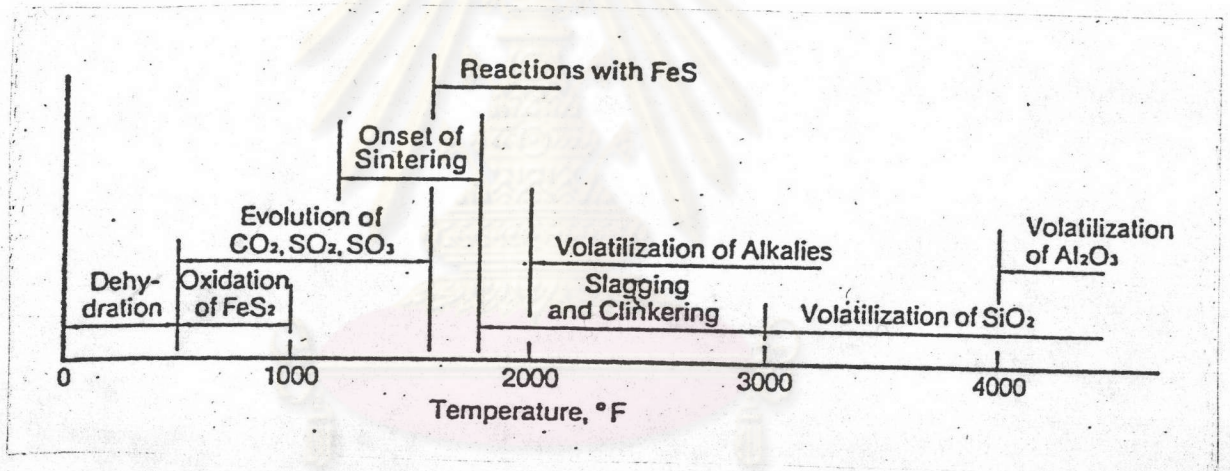
รูปที่ 2.3 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไดซัลไฟด์ ในโครงสร้างของถ่านหิน (6)

คาร์บอน ปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการขจัดกำมะถันไฟไรต์ใช้ไม่ได้กับกำมะถันอินทรีย์ เพราะกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่เสถียรกว่าและไม่ไว (reactive) ต่อปฏิกิริยาเท่าไฟไรต์

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ไม่สามารถวิเคราะห์โดยตรงได้ เนื่องจากโครงสร้างที่ซับซ้อนของกำมะถันอินทรีย์ ดังนั้นปริมาณกำมะถันอินทรีย์คำนวณได้จากปริมาณกำมะถันรวมหักออกด้วยปริมาณกำมะถันไฟไรต์ และกำมะถันซัลเฟต

2.3 ปฏิกิริยาของแร่ในถ่านหินเมื่อได้รับความร้อน (5,8)

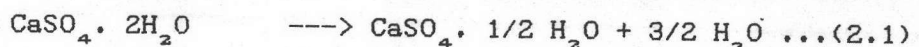
ถ่านหินเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่างกันภายในเตาเผา จะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังแสดงในรูปที่ 2.4 ที่อุณหภูมิต่ำมีการระเหยของน้ำ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จะถูกปลดปล่อยออกมา การแตกเป็นสะเก็ด (sintering) เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 650 °ซ



รูปที่ 2.4 ผลของความร้อนที่มีต่อแร่ธาตุในถ่านหิน (5)

ถ่านหินที่อุณหภูมิต่ำ (Low Temperature Ash, LTA) เมื่อได้รับความร้อนภายในเตาเผาที่ช่วงอุณหภูมิ 200-1200 °ซ แร่ในถ่านหินจะเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.5 แร่ที่มีการเปลี่ยนแปลงได้แก่

2.3.1 บาสแซไนต์ (Bassanite,  $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ ) เกิดขึ้นได้ 2 วิธี โดยวิธีแรกเกิดจากการตั้งน้ำออกจากยิบซัม ( $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ) ในถ่านหินที่อุณหภูมิต่ำ ดังสมการ (2.1) วิธีที่ 2 เกิดจากกำมะถันและแคลเซียมที่เป็นอิสระจากปฏิกิริยาออกซิเดชันถ่านหิน รวมตัวกับน้ำดังสมการ (2.2)





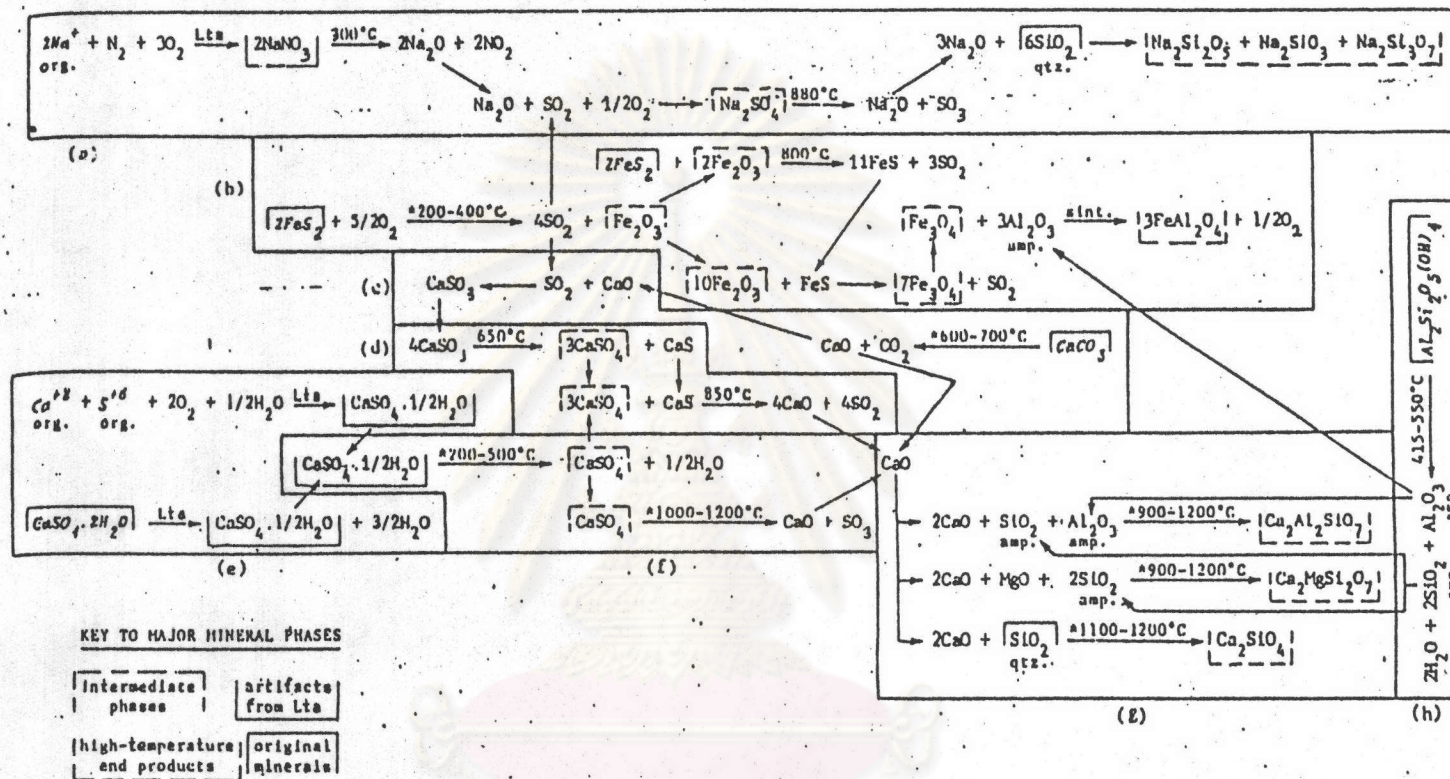
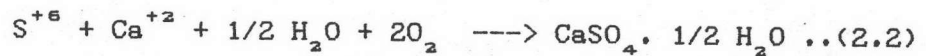
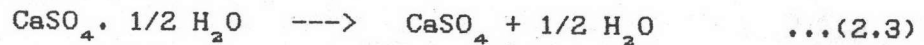


Figure Relation of major mineral phases. Mineral names: akermanite,  $Ca_2MgSi_2O_7$ ; anhydrite,  $CaSO_4$ ; bassanite,  $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ ; bregiate,  $Ca_2SiO_4$ ; calcite,  $CaCO_3$ ; gypsum,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ; gehlenite,  $Ca_2Al_2SiO_7$ ; hematite,  $Fe_2O_3$ ; hercynite,  $FeAl_2O_4$ ; 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.

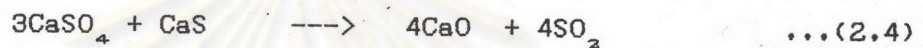
รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาของแร่ในถ่านหินเมื่อได้รับความร้อน (8)



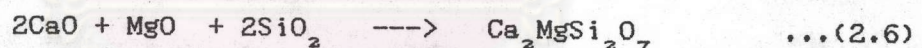
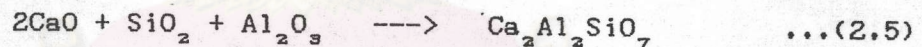
เมื่ออุณหภูมิสูงประมาณ 190-200 °ซ จะมีการสลายตัวของบาสซไนต์ไดแอนไฮไดรต์และน้ำ ตามสมการ (2.3)



2.3.2 แอนไฮไดรต์ (Anhydrite,  $CaSO_4$ ) เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ 850 °ซ เมื่อรวมตัวกับแคลเซียมซัลไฟด์ (CaS) จะเกิดปฏิกิริยาตามสมการ (2.4)

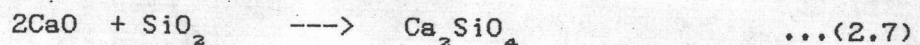


2.3.3 เกเลนไนต์ (Gehlenite,  $Ca_2Al_2SiO_7$ ) และอะเคอร์มานไนต์ (Akermanite,  $Ca_2MgSi_2O_7$ ) เกิดจากแคลเซียมแคทไอออนที่ได้จากการสลายตัวของแอนไฮไดรต์ ร่วมกับซิลิกาและอลูมินาที่ได้จากการสลายตัวของเคโอลิไนต์ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1100 - 1200 °ซ และอาจพบได้ที่อุณหภูมิมากกว่า 900 °ซ ตามสมการ (2.5) และ (2.6)

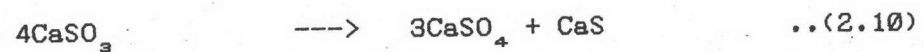
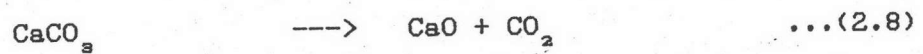


เกเลนไนต์อาจมีการจัดรูปผลึกใหม่ที่อุณหภูมิ 900-1000 °ซ ได้เป็นแอนนอไทต์ (anorthite,  $CaAl_2Si_2O_8$ )

2.3.4 เบรดิเกต (Bredigate,  $CaSiO_4$ ) เกิดจากการรวมตัวของแคลเซียม ออกไซด์และซิลิกาที่อุณหภูมิ 850-1450 °ซ ตามสมการ (2.7)

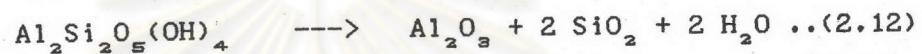
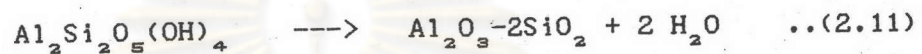


2.3.5 แคลไซต์ ( $CaCO_3$ ) เกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600-700 °ซ ตามสมการ (2.8) แคลเซียมออกไซด์ที่ได้จะทำปฏิกิริยากับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ ประมาณ 650-850 °ซ ตามสมการ (2.9) และ (2.10)

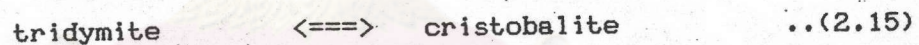
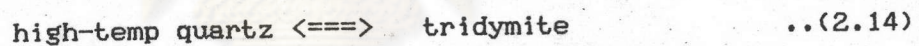
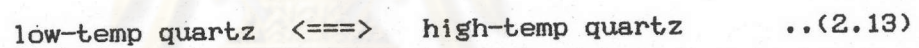


เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 850 °ซ จะเกิดการสลายตัวของแอนไฮไดรต์ตามสมการ (2.4)

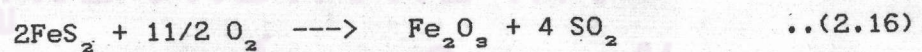
2.3.6 เคโอลิไนต์ (Kaolinite ,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) เกิดการสลายตัวและจัดรูปผลึกใหม่ที่อุณหภูมิประมาณ 415-550 °ซ เป็นเมตาเคโอลิไนต์ (metakaolinite) อันยรูป (amorphous) ของอะลูมินาและซิลิกา ตามสมการ (2.11) และ (2.12)



2.3.7 ควอร์ตซ์ (Quartz ,  $\text{SiO}_2$ ) เป็นแร่ที่พบเสมอในถ่านหิน การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเกิดขึ้นที่อุณหภูมิช่วง 550-1470 °ซ ตามสมการ (2.13)-(2.15)

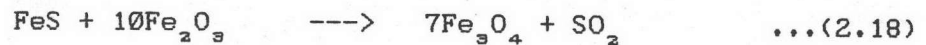
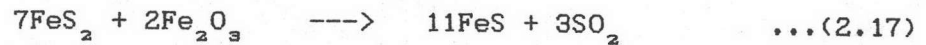


2.3.8 ไพไรต์ (Pyrite ,  $\text{FeS}_2$ ) เมื่อถูกออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 500 °ซ จะเกิดการสลายตัวให้อีมาไทต์ (Haematite) ตามสมการ (2.16)



ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ได้จะทำปฏิกิริยากับแคลเซียมออกไซด์ให้  $\text{CaSO}_4$  ,  $\text{CaSO}_3$  และ  $\text{CaS}$  ตามรูป 2.5 (c) และ (d)

2.3.9 แมกนีไทต์ (Magnetite ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) เป็นรูปหนึ่งของเหล็กที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปหรืออาจเปลี่ยนแปลงมาจากอีมาไทต์ที่สลายตัวที่อุณหภูมิ 1390 °ซ ไพไรต์จะทำปฏิกิริยากับอีมาไทต์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 °ซ ได้ทรอยไลต์ (Troillite ,  $\text{FeS}$ ) ซึ่งจะทำปฏิกิริยาต่อกับอีมาไทต์ได้แมกนีไทต์ตามสมการ (2.17) และ (2.18)



## 2.4 การขจัดกำมะถันในถ่านหิน

เมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิง ระหว่างเกิดการเผาไหม้กำมะถันในถ่านหินจะรวมตัวกับออกซิเจนในอากาศให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) และก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ( $\text{SO}_3$ ) เมื่อก๊าซทั้งสองถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศจะกลายเป็นกรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) และกรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) เกิดการกัดกร่อนอุปกรณ์ต่าง ๆ เพื่อลดปัญหาดังกล่าวข้างต้นจึงต้องขจัดกำมะถันในถ่านหิน วิธีการขจัดกำมะถันในถ่านหินแบ่งตามช่วงเวลาที่ทำกรขจัดได้ 3 วิธีคือ (6,7)

### 2.4.1 วิธีการขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้

เป็นการลดปริมาณกำมะถันในถ่านหินก่อนนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้อาจใช้วิธีทางกายภาพหรือทางเคมีก็ได้

### 2.4.2 วิธีการขจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้

โดยการเติมสารเคมีบางชนิดลงไปในช่วงเกิดการเผาไหม้ ซึ่งสารเคมีที่เติมลงไปจะรวมตัวกับกำมะถันที่ละลายตัวกับการเผาไหม้ เกิดเป็นสารประกอบใหม่ที่แยกออกจากการเผาไหม้ได้ เช่น การเติมปูนขาว (lime,  $\text{CaO}$ ) หินปูน (limestone,  $\text{CaCO}_3$ ) ลงไปในระหว่างการเผาไหม้ถ่านหินที่มีขนาด 1 นิ้ว หรือเล็กกว่าในฟลูอิไดซ์เบด (fluidized bed) ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะถูกกำจัดโดยเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบแคลเซียมซัลเฟต ( $\text{CaSO}_4$ ) ซึ่งสามารถขจัดออกได้ง่าย โดยใช้เครื่องตกตะกอนไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic precipitator) หรือถุงกรอง (filter bag)

### 2.4.3 วิธีการขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้

เป็นการใช้สารเคมีเพื่อจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกมาเป็นฟลูอิเดียส (flue gas) หลังการเผาไหม้ เช่นการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ วิธีนี้เสียค่าใช้จ่ายสูงมาก อีกวิธีหนึ่งคือการสร้างปล่องไฟสูง ๆ เพื่อลดความเข้มข้นของก๊าซ แต่ไม่ได้รับประโยชน์เท่าใดนัก เนื่องจากปริมาณก๊าซที่ถูกปลดปล่อยออกมาไม่ได้ลดลง

## 2.5 การขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้ปูนขาว

การขจัดกำมะถันโดยใช้หินปูน ( $\text{CaCO}_3$ ), ปูนขาว ( $\text{CaO}$ ), โดโลไมต์ ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ) เป็นเทคนิคที่ใช้กับระบบการเผาไหม้แบบฟลูอิไดซ์เบดหรือการเผาไหม้ถ่านหินบดละเอียด (pulverized coal) เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า ปูนขาวที่ใส่ลงไปจะทำหน้าที่ดูดจับก๊าซซัลเฟอร์



ไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาไหม้ถ่านหิน ตามสมการ



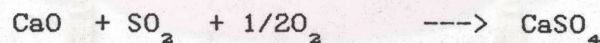
แคลเซียมซัลเฟตที่เกิดขึ้นอยู่ในถ้ำและไม้ก่อให้เกิดปัญหาในการกำจัด มีงานวิจัยน้อยมากที่ศึกษาถึงกลไกในการเกิดปฏิกิริยา หรือปฏิกิริยาเคมีพื้นฐาน อาจเป็นเพราะกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างปูนขาวกับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับก๊าซนั้นมีความซับซ้อนมาก ดังนั้นกลไกและขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกต้องแน่นอนจึงยังไม่มีหลักฐานแน่ชัด

### 2.5.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี (mechanism of reaction)

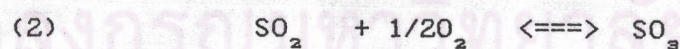
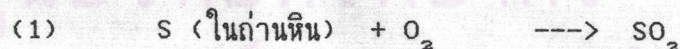
กลไกของการดูดจับ  $\text{SO}_2$  โดยใช้ปูนขาว ( $\text{CaO}$ ) ยังไม่มีข้อสรุปที่แน่นอน เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงทั้งกายภาพและทางเคมีภายในอนุภาค มีผู้เสนอกลไกซึ่งมีรายละเอียดของขั้นตอนย่อยต่าง ๆ ดังนี้

Lallai และ Gioia (9,10) ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของปูนขาว ( $\text{CaO}$ ) กับ  $\text{SO}_2$  โดยตั้งสมมติฐานว่า  $\text{SO}_2$  เปลี่ยนเป็น  $\text{SO}_3$  ก่อน แล้วจึงแพร่เข้าไปในอนุภาค  $\text{CaO}$  เกิดปฏิกิริยากลายเป็น  $\text{CaSO}_4$

ปฏิกิริยารวม (overall reaction) คือ



ปฏิกิริยาย่อย (elementary step) ตามลำดับขั้นตอนดังนี้



ปฏิกิริยานี้ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction)

สามารถถูกเร่งด้วยคะตะลิสต์หรือสิ่งเจือปนในถ่านหิน เช่น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  เป็นต้น ซึ่งอาจเกิดการย้อนกลับได้เมื่อสภาวะการเกิดปฏิกิริยาไม่เหมาะสม

(3)  $\text{SO}_3$  ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ (2) จะแพร่ผ่านฟิล์มรอบ ๆ อนุภาค  $\text{CaO}$  ไปสู่ gas-solid interface

(4)  $\text{SO}_3$  แพร่ผ่าน  $\text{CaSO}_4$  ที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูพรุนของ  $\text{CaO}$  ไปยัง  $\text{CaO}$  ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา



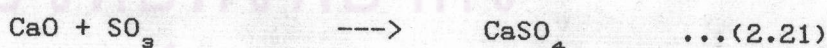
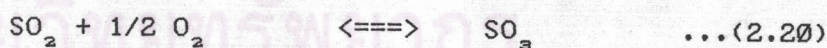
ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาในวัฏภาคของแข็งและก๊าซ (solid-gas reaction)

ปฏิกิริยารวมจะถูกควบคุมด้วยปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ (2), (3) และ (4) เนื่องจากปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ (1) และ (5) เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่วนขั้นตอนที่ (3) และ (4) เป็นปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion control) ดังนั้นการเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จะต้องศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของปูนขาว

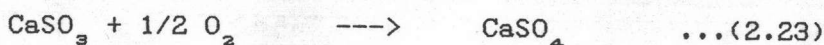
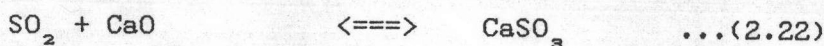
การที่ตั้งสมมติฐานว่า  $\text{SO}_2$  เปลี่ยนเป็น  $\text{SO}_3$  ก่อนแล้วจึงไปทำปฏิกิริยากับ  $\text{CaO}$  เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{SO}_2$  กับ  $\text{CaO}$  เกิดขึ้นเร็วกว่าปฏิกิริยาโดยตรงระหว่าง  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  และ  $\text{CaO}$  นอกจากนี้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ  $\text{SO}_2$  สามารถถูกเร่งด้วยคะตะลิสต์ดังกล่าว ตามปกติ  $\text{SO}_3$  จะเกิดขึ้นได้น้อย เพราะสลายตัวที่อุณหภูมิการเผาไหม้ถ่านหิน แต่เมื่อเกิด  $\text{SO}_3$  ขึ้นมาในระบบก็จะแพร่ไปยังอนุภาค  $\text{CaO}$  ทันที จึงแทบไม่มี  $\text{SO}_3$  เหลืออยู่ในระบบ จากการทดลองพบว่า ประสิทธิภาพการกำจัดกำมะถันจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า  $850^\circ\text{C}$  อาจเป็นเพราะสมดุลระหว่าง  $\text{SO}_2$  และ  $\text{SO}_3$  ในระบบไม่เหมาะสม จึงทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ  $\text{SO}_2$  ช้าลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

Burdett (11) เสนอกลไกที่เป็นไปได้ในการเกิด  $\text{CaSO}_4$  ระหว่างการเผาไหม้ในฟลูอิดไธซ์เบดไว้ 3 แบบ ได้แก่

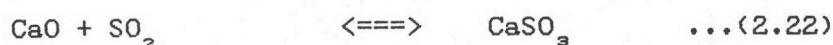
(1) การออกซิไดซ์ของ  $\text{SO}_2$  เป็น  $\text{SO}_3$



(2) การเปลี่ยนเป็นซัลไฟต์

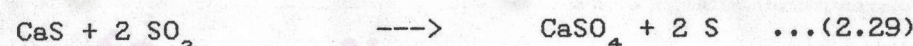
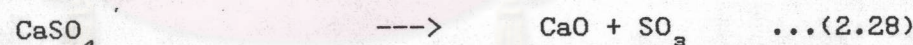
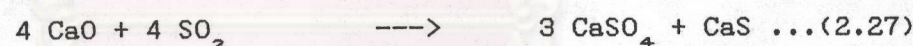
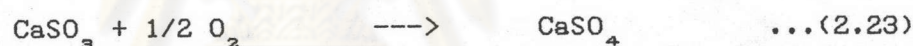


(3) การเปลี่ยนเป็นซัลไฟต์ และ ซัลเฟต



โดยให้ความสำคัญกับกลไกแบบที่ 1 และ ทำการศึกษาในฟลูอิโดซ์เบดที่อุณหภูมิ 700-1000 °ซ พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณ SO<sub>2</sub> ที่ถูกดูดซับโดยปูนขาวมากขึ้น และจะลดลงที่อุณหภูมิ 800-900 °ซ เนื่องจากก๊าซ SO<sub>2</sub> แพร่ผ่านผลิตภัณฑ์ CaSO<sub>4</sub> (ซึ่งมีปริมาตรต่อโมลมากกว่า CaO) ได้ช้าลง

Slack A. V. (12) และ Boynton (13) เสนอรูปแบบการทำปฏิกิริยาของ SO<sub>2</sub> กับปูนขาวโดยมีรายละเอียดดังนี้



จากปฏิกิริยาข้างต้น สามารถอธิบายรายละเอียดได้ดังนี้ คือ

ก. ปฏิกิริยาซัลเฟชัน (sulfation reaction) และ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ;

ปฏิกิริยาเคมีระหว่างปูนขาวกับ SO<sub>2</sub> จะไม่เกิดที่อุณหภูมิบรรยากาศ (atmospheric temperature) แต่เกิดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300-400 °ซ ขึ้นไป การเกิดแคลเซียมซัลไฟต์ (CaSO<sub>3</sub>) เป็นไปตามปฏิกิริยา (2.22) เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 650 °ซ เพราะความเข้มข้นของ SO<sub>2</sub> ที่สมดุลในวัฏภาคก๊าซต่ำพอสำหรับเกิดปฏิกิริยากำจัด SO<sub>2</sub> ได้ ถ้ามีอุณหภูมิมากกว่า 650 °ซ จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ตามปฏิกิริยาที่ (2.26) อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ (2.22) ช้ามากเป็นข้อสนับสนุนว่า CaSO<sub>3</sub> น้อยมาก หรือแทบไม่พบเลยในผลิตภัณฑ์ที่สภาวะการเผาไหม้จริง



ปฏิกิริยาออกซิเดชันตามสมการ (2.19) เป็นไปได้เมื่อมี O<sub>2</sub> ประมาณ 3% ในบรรยากาศขณะที่ความเข้มข้นของ SO<sub>2</sub> ที่สมมูลน้อยกว่า 100 ppm อุณหภูมิสูงประมาณ 1000 °C ถ้าให้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ช่วง 480-500 °C ปฏิกิริยานี้จะเกิดช้ามาก

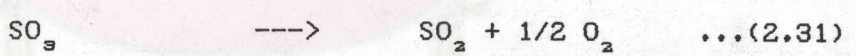
ถ้ามีออกซิเจนอยู่ในบรรยากาศ ซัลไฟต์จะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นซัลเฟต ซึ่งมีรูปแบบที่เสถียรมากกว่าตามสมการ (2.23) แต่ในกรณีที่ไม่มีออกซิเจน CO<sub>2</sub> อาจออกซิไดซ์ซัลไฟต์ที่อุณหภูมิสูงได้ตามสมการ



เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อย ๆ จะเกิดปฏิกิริยาตามสมการ (2.24) และ (2.27) แต่ถ้ามีออกซิเจนอยู่ในบรรยากาศมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดซัลเฟต (CaSO<sub>4</sub>) ตามสมการ (2.23) มากกว่า

ข. ปฏิกิริยาการสลายตัว (decomposition reaction)

ปฏิกิริยาเคมีตามสมการ (2.26) เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของสมการ (2.22) เกิดเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 650 °C ส่วนปฏิกิริยาตามสมการ (2.28) ได้ผลิตภัณฑ์ คือ SO<sub>2</sub> แต่การเกิด SO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิสูงกว่า 850 °C เป็นไปได้น้อย เพราะเกิดการสลายตัวตามสมการ



ในบรรยากาศการเผาไหม้จริงจะมีออกซิเจนอยู่ทำให้ปฏิกิริยา (2.26) เกิดได้น้อย เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 1150 °C แคลเซียมซัลไฟด์ (CaS) รวมตัวกับ SO<sub>2</sub> เป็นแคลเซียมซัลเฟตและกำมะถัน ตามสมการ (2.29)

การที่ปูนขาวจะดูดจับ SO<sub>2</sub> ได้ดีที่สัณฐาน ต้องให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นได้ตลอดเวลาโดยไม่ต้องรอให้ SO<sub>2</sub> แพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนของ CaO โดยปกติปฏิกิริยาจะดำเนินไปอย่างรวดเร็วมากได้ผลิตภัณฑ์ CaSO<sub>4</sub> แต่ CaSO<sub>4</sub> จะไปอุดตันอยู่ในรูพรุนของ CaO ทำให้ความพรุน (porosity) และพื้นที่ผิวสัมผัส (surface area) ของ CaO ลดลงอย่างมาก มีความต้านทานการแพร่ (diffusion resistance) เพิ่มขึ้น SO<sub>2</sub> ต้องเสียเวลาในการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของ CaSO<sub>4</sub> ที่อยู่รอบ ๆ CaO มากขึ้น CaO ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยามีโอกาสทำปฏิกิริยากับ



SO<sub>2</sub> น้อยลง เป็นผลให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็ว การใช้ CaO เป็นไปอย่าง  
ไม่เต็มที่

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อรุณรัตน์ วุฒิมงคลชัย (14) ศึกษาผลของปูนขาวที่มีต่อคุณภาพถ่านหินอัดก้อน โดยทดลอง  
ถ่านหินผสมปูนขาวลงในถ่านหินอัดก้อน ที่อัตราส่วนโดยโมล CaO/S ๑-5 พบว่าเมื่อเติมปูนขาว  
มากขึ้น ประสิทธิภาพในการใช้งานมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนถึงค่า ๓ หนึ่ง เมื่อเพิ่มปริมาณปูนขาวประสิทธิ  
ภาพการใช้งานกลับลดต่ำลง โดยสรุปปริมาณปูนขาวที่เหมาะสมที่ทำให้ถ่านหินอัดก้อนมีประสิทธิภาพ  
การใช้งานสูงพอควรคือ อัตราส่วนโดยโมล CaO/S เท่ากับ 1.5-3

ดวงพร ธีรภาพไพสิฐ (15) ศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินอัดก้อนโดยใช้ปูนขาว  
โดยทดลองผสมปูนขาวลงในถ่านหินอัดก้อนที่อัตราส่วนโดยโมล CaO/S ตั้งแต่ ๑-4 ใช้ดินเหนียว  
เป็นตัวประสานเผาไหม้ในเตาอั้งโล่ พบว่าเมื่อเติมปูนขาวมากขึ้น กำมะถันซัลเฟตในถ่านหินเพิ่มขึ้น  
และจะลดน้อยลงเมื่อ CaO/S มากกว่า 2 โดยสรุปอัตราส่วนโดยโมล CaO/S ที่เหมาะสมเท่ากับ  
2-2.5 กำมะถันในก๊าซสามารถถูกดูดจับโดยปูนขาวอยู่ในถ่านหินได้ร้อยละ 85-9๐ เทียบกับกำมะถัน  
เริ่มต้นในถ่านหินก่อนการเผาไหม้ ถ่านหินอัดก้อนจึงมีคุณภาพดี และมีประสิทธิภาพการใช้งานสูง

Erten M. H. (16) ศึกษาหาสภาวะการดูดจับกำมะถันของถ่านหินโดยใช้ปูนขาวหรือ  
หินปูนในการเผาไหม้ ทดลองโดยใช้หลอดแก้วควอร์ตซ์ ที่อุณหภูมิ 8๐๑-14๐๑ °C อัตราส่วนโดยโมล  
CaO/S ๑-5 ปริมาณกำมะถันรวม 2.1 และ 4.9 % พบว่าที่อัตราส่วน CaO/S เดียวกัน เมื่อ  
อุณหภูมิเพิ่มขึ้นกำมะถันที่ถูกปลดปล่อยออกจากการเผาไหม้จะเพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิคงที่ ถ้าเพิ่ม  
อัตราส่วน CaO/S ปริมาณกำมะถันดังกล่าวจะลดน้อยลง เนื่องจากถูกดูดจับโดยปูนขาวมากขึ้น  
สำหรับสภาวะที่เหมาะสมของปูนขาวได้แก่ ปริมาณกำมะถันรวม 2.1 % ที่อุณหภูมิน้อยกว่าหรือ  
เท่ากับ 1๐๐๑ °C ใช้อัตราส่วนโดยโมล CaO/S เท่ากับ 5 ส่วนปริมาณกำมะถันรวม 4.9 %  
ที่อุณหภูมิน้อยกว่าหรือเท่ากับ 11๐๑ °C ใช้อัตราส่วนโดยโมล CaO/S เท่ากับ 3

Simon G.A. (17) ศึกษาอัตราการดูดจับ SO<sub>2</sub> ด้วยปูนขาว โดยเสนอแบบจำลอง  
เพื่ออธิบายการเกิดซัลเฟต ระบุว่าโครงสร้างของรูพรุนเป็นรูปตันไม้ รูพรุนที่มีขนาดเล็กเส้นผ่าน  
ศูนย์กลาง 1-1๐ ไมโครเมตร ถูกควบคุมทางจลนศาสตร์และมีแนวโน้มว่า จะเติมรูพรุนที่มีขนาด  
เล็กที่สุดก่อน อนุภาคปูนขาวสูญเสียพื้นที่ผิวภายใน ทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาลดลง  
ส่วนรูพรุนที่มีขนาดใหญ่เส้นผ่านศูนย์กลาง 1๐๑ ไมโครเมตร ถึง 1 มิลลิเมตร ถูกควบคุมด้วยการ  
แพร่ผ่าน CaSO<sub>4</sub> เกิดการอุดตันทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสลดลง มีความต้านทานการแพร่มากขึ้น CaO ที่  
ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา จึงมีโอกาสมทำปฏิกิริยากับ SO<sub>2</sub> น้อยลง