บทที่ 2

ทฤษฎีและผลงานวิจัยในอดีต

2.1 ถ่านหิน และ กำเนิดของถ่านหิน

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงธรรมชาติประกอบด้วยสารอินทรีย์หลายชนิดทับถม เป็นเวลาหลาย ๆ ล้านปี แล้วค่อย ๆ เปลี่ยนแปลงอย่างสมบูรณ์กลายเป็นถ่านหินโดยอาศัยกระบวนการทางฟิสิกส์ ภายใต้ความร้อน ความดัน และ กระบวนทางเคมี

2.1.1 การเปลี่ยนแปลงทางเคมี (Chemical reaction)

ถ่านหินเกิดจากการที่พืชตายและสัมผัสกับออกซิเจนในบรรยากาศ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นผลให้เกิดการผุพังของพืชพร้อมกับมีการทับถมที่พื้นที่นั้น การผุพังนี้เกิดเป็นชิ้นเล็กมาก ๆ มีลักษณะเป็นวุ้นและอาจมีตะกอนขนาดเล็กมาทับถมอีกด้วย ทำให้การแทรกซึมของออกซิเจนในบรรยากาศลงไปสู่เบื้องล่างเป็นไปอย่างลำบาก เกิดสภาวะขาดออกซิเจนขึ้น ทำให้การสลายตัวยุติลง ในระยะนี้จะมีการใช้ออกซิเจนที่เป็นส่วนประกอบของทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เป็นผลให้สารอินทรีย์ ซึ่งประกอบด้วยธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไนโตรเจนกลายเป็นน้ำ แอมโมเนีย และไฮโดรเจนซัลไฟด์ ส่วนพวกสารอนินทรีย์ได้แก่ซัลเฟต (SO_4^{2-}) จะกลายเป็นซัลไฟท์ (SO_3^{2-}) ผลจากการใช้ออกซิเจนในการดำรงชีวิตของบักเตรี พวก anaerobic จะส่งผลให้ปริมาณของคาร์บอนเพิ่มขึ้น

2.1.2 การเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ (Physical reaction)

เมื่อแหล่งสะสมของพืช หรือ พีทนั้นถูกทับถมด้วยดินตะกอนมากเข้าจะเกิดการอัดตัว อันเนื่องมาจากน้ำหนักที่ทับถมอยู่ เป็นผลให้ปริมาตรน้อยลงกว่าเดิมมากและอุณหภูมิที่แวดล้อมจะสูงขึ้น อุณหภูมิที่สูงขึ้นนี้เป็นเพราะว่าถูกฝังอยู่ลึก และความร้อนภายในโลกที่เข้ามามีผลต่อชากพืชถูกทับถมเป็นผลให้ก๊าซมีเทน แอมโมเนีย ไฮโดรเจนซัลไฟด์และไอน้ำ แยกตัวออกมาจากเนื้อของถ่านหิน ทำให้เนื้อของถ่านหินมีคุณภาพดียิ่งขึ้น

2.2 การจัดลำดับชั้นของถ่านหิน

การจำแนกถ่านหินที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน คือ ระบบมาตรฐานอเมริกา (American National Standard, ASTM) จำแนกถ่านหินตามค่าคาร์บอนคงที่และค่าความร้อน โดยจัดให้ถ่านหินมี 4 ลำดับ เรียงจากศักดิ์สูงไปต่ำคือ แอนทราไซต์ บิทูมินัส ซับบิทูมินัสและลิกไนต์ ดังตารางที่ 2.1

จากตารางที่ 2.1 จะเห็นว่าคุณภาพของถ่านหินจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของคาร์บอนคงตัวมีค่าเพิ่มขึ้น และปริมาณสารระเหยจะลดลง ในระหว่างที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพดีขึ้นโดยความดัน และ ความร้อน

ถ่านหินชนิดต่าง ๆ จะมีคุณสมบัติทางกายภาพที่เฉพาะต่าง ๆ กันคือ

แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพสูงที่สุด มีลักษณะแข็งเปราะ มีสีดำและเป็นเนื้อเดียวกัน มีปริมาณคาร์บอนคงตัวสูง สารระเหยต่ำ ทำให้ติดไฟยาก เมื่อติดไฟแล้วจะให้ความร้อนสูงมากและติดไฟอยู่นาน จึงนิยมใช้ในครัวเรือน หรือมิฉะนั้น ก็บดเป็นชิ้นเล็ก ๆ ผสมกับถ่านหินชนิดอื่น

บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินที่มีลักษณะรวมตัวเป็นก้อน เมื่อถูกความร้อนมีปริมาณคาร์บอนคงตัวน้อยกว่าแอนทราไซต์ (น้อยกว่า 86%) แต่มีสารระเหยมากกว่าให้ความร้อนสูงกว่า และติดไฟได้ง่ายกว่า

ถ่านหินชนิดนี้แบ่งออกได้เป็น 5 ชนิด คือ

1. บิทูมินัสที่มีปริมาณสารระเหยต่ำ
2. บิทูมินัสที่มีปริมาณสารระเหยปานกลาง
3. บิทูมินัสที่มีปริมาณสารระเหยสูง ประเภท A
4. บิทูมินัสที่มีปริมาณสารระเหยสูง ประเภท B
5. บิทูมินัสที่มีปริมาณสารระเหยสูง ประเภท C

บิทูมินัส 2 ชนิดแรกนี้มีลักษณะเป็นสีเทาดำและเป็นแกรนูลาร์ ส่วนอีก 3 ชนิดหลังมีลักษณะโครงสร้างที่แข็งแกร่ง ไม่แตกง่ายและมีความชื้น ปริมาณเถ้า และกำมะถันสูงกว่าประเภทแรก

ตารางที่ 2.1 การจัดแบ่งถ่านหินตามชั้นคุณภาพ โดยวิธี ASTM D. 388

Class	Group	Fixed carbon limits, % (dry m.m.f. basis)		Volatile matter limits, % (dry m.m.f. basis)		Calorific value limits, B.t.u./lb. (moist[b] m.m.f. basis)		Agglomerating character
		Equal or greater than	Less than	Greater than	Equal or less than	Equal or greater than	Less than	
Anthracitic	Meta-anthracite	98	...	...	2	...	...	Non-agglomerating
	Anthracite	92	98	2	8	...	...	
	Semianthracite[c]	86	92	8	14	...	...	
Bituminous	Low-volatile bituminous coal	78	86	14	22	...	...	Commonly agglomerating[e]
	Medium-volatile bituminous coal	69	78	22	31	...	...	
	High-volatile *A* bituminous coal	...	69	31	...	14,000[d]	...	
	High-volatile *B* bituminous coal	...	...	...	...	13,000[d]	14,000	
	High-volatile *C* bituminous coal	...	...	...	...	11,500	13,000	
						10,500	11,500	Agglomerating
Subbituminous	Subbituminous *A* coal	...	...	...	...	10,500	11,500	Non-agglomerating
	Subbituminous *B* coal	...	...	...	...	9,500	10,500	
	Subbituminous *C* coal	...	...	...	...	8,300	9,500	
Lignitic	Lignite *A*	...	...	...	...	6,300	8,300	
	Lignite *B*	...	...	...	...	...	6,300	

[a] A.S.T.M. Designation D 388-38. Data from U.S. Bureau of Mines. This classification does not include a few coals, principally non-banded 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 these coals either contain less than 48% dry m.m.f. fixed carbon or have more than 15,500 moist m.m.f. B.t.u./lb.

[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.

[d] Coals having 69% or more fixed carbon on the dry m.m.f. basis are classified according to fixed carbon, regardless of calorific value.

[e] There may be non-agglomerating varieties in these groups of the bituminous class, and there are notable exceptions in the high-volatile *C* bituminous group.

ซับบิทูมินัส (Sub bituminous coal) เป็นถ่านหินที่มีลักษณะผิวหน้าเรียบ ไม่เป็นชั้น มีสีน้ำตาล ความชื้นประมาณ 15-30% ให้ค่าความร้อน 8,300 - 11,500 บีทียู/ปอนด์

ลิกไนต์ (Lignite) เป็นถ่านหินชั้นต่ำสุด มีสีน้ำตาล โครงสร้างเป็นแบบแผ่น มีกำเนิดมาจากพืช ปริมาณสารระเหยและความชื้นสูง ให้ค่าความร้อนต่ำ มีความแข็งพอประมาณ

2.3 องค์ประกอบ และ โครงสร้างของถ่านหิน

ธาตุส่วนใหญ่ที่เป็นองค์ประกอบหลักของถ่านหินคือ คาร์บอน ไฮโดรเจนและออกซิเจน ธาตุที่มีองค์ประกอบส่วนน้อยคือ กำมะถัน ซิลิคอน แคลเซียม ไนโตรเจน เหล็ก อลูมิเนียม โซเดียม และติตาเนียม อาจมีธาตุอื่นปะปนมาบ้างขึ้นอยู่กับสิ่งแวดล้อมและกระบวนการเกิดถ่านหิน (coalification) ธาตุคาร์บอนเป็นธาตุที่มีมากที่สุด และเป็นส่วนสำคัญในการให้พลังงานที่เกิดจากอินทรีย์สาร ในส่วนนี้จะมีธาตุไฮโดรเจน กำมะถัน ออกซิเจนและไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบบ้างเล็กน้อย เรียกส่วนนี้ว่า maceral matter นอกจากนี้ธาตุอื่น ๆ ยังรวมกันเป็นสารประกอบอนินทรีย์เรียกส่วนนี้ว่า mineral matter ปะปนแทรกในเนื้อถ่านหิน เมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิง maceral เป็นส่วนที่ให้ความร้อนและก๊าซจากการเผาไหม้ ส่วนที่เหลือจากการเผาไหม้คือเถ้า (ash) ซึ่งเป็นส่วนของ mineral matter แต่สารประกอบแร่ธาตุบางส่วนเมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่เปลี่ยนเป็นเถ้า เช่น ที่อุณหภูมิสูง ๆ กำมะถันสลายตัวให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอเนตจะสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ไพไรต์ถูกออกซิไดซ์ ส่วนเหล็กเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก ซึ่งเป็นส่วนประกอบของเถ้า

ในกระบวนการคาร์บอไนเซชั่นจะมีการขจัดไฮโดรเจนและออกซิเจนอย่างสมบูรณ์ แต่คาร์บอนยังคงอยู่ ส่วนไนโตรเจนและกำมะถันเหลืออยู่ในปริมาณน้อยมาก โครงสร้างทางเคมีหรือสูตรโมเลกุลในถ่านหินยังไม่เป็นที่แน่ชัด แต่นักวิทยาศาสตร์คาดว่าถ่านหินประกอบด้วยโมเลกุลของวงแหวนอะโรมาติก (aromatic) และไฮโดรอะโรมาติก (hydroaromatic) ที่เชื่อมกันด้วยโมเลกุลอะลิฟาติก (aliphatic) ภายในโมเลกุลยังประกอบด้วย

อะตอมของธาตุออกซิเจน ไนโตรเจน กำมะถัน และกรุ๊ปฟังก์ชั่น (functional group) ต่าง ๆ รวมอยู่ด้วย ดังรูปที่ 2.1 แสดงโมเลกุลสมบัติของถ่านหิน (Blaustein, 1981)

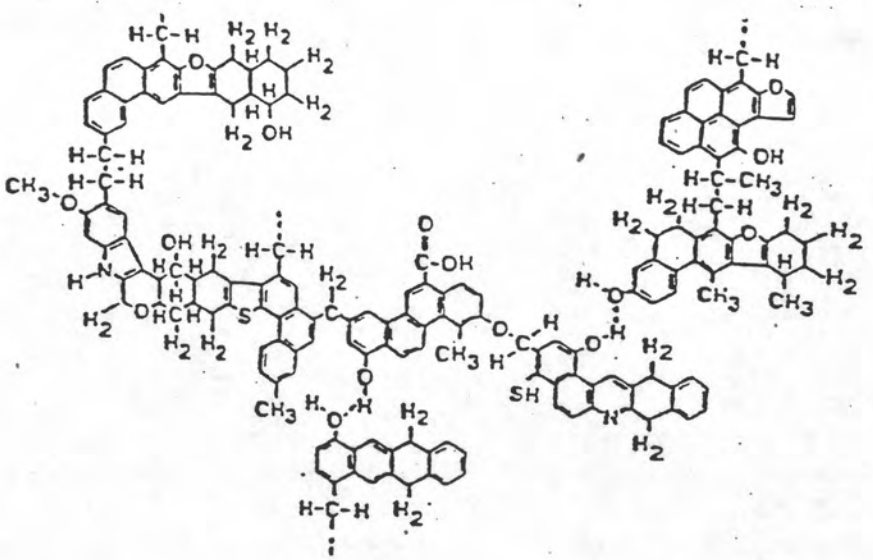
โครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ตามสมบัติทางเคมี คือ ส่วนโครงสร้างอินทรีย์ (organic structure) และส่วนที่เป็นสารประกอบแร่ธาตุ

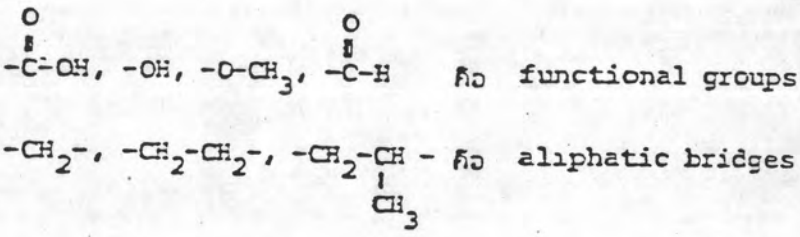
2.3.1 โครงสร้างอินทรีย์ (organic structure)

จากตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณธาตุในถ่านหินโดยน้ำหนักไม่คิดความชื้น (dry mineral matter free element) พบว่าถ่านหินแอนทราไซต์มีคาร์บอน 90-97 ส่วน ไฮโดรเจน 3-5 ส่วน ออกซิเจน 1-3 ส่วน มีกำมะถันและไนโตรเจนในส่วนโครงสร้างอินทรีย์ 1-2 ส่วน เมื่อคิดจากพื้นฐานของอัตราส่วนโดยน้ำหนักอะตอมของธาตุ (atomic ratio) พบว่าไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในโครงสร้างถ่านหิน เมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอนและออกซิเจนต่อคาร์บอนจะลดลง แสดงดังตารางที่ 2.3

สารประกอบอินทรีย์ที่พบในโครงสร้างถ่านหินที่สำคัญ ได้แก่ benzene, cyclohexane, cyclohexanone, methylene, phenol, phenylether, polymethylene, phenanthrene และสารประกอบพวก dihydroaromatic เช่น carbazole, benzathiophene และ pyridine ส่วน functional group ต่าง ๆ ที่มี ได้แก่ hydroxy, carboxy, amino และ thiole ดังรูปที่ 2.2

โครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ จะเชื่อมโยงกันด้วยพันธะเคมีเป็น crosslinked polymer และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างโพลิเมอร์ (polymer chain) ที่พบในถ่านหินบิทูมินัสแสดงในรูปที่ 2.3 การวัดความสามารถของการเป็นผลึก (crystallinity) ของถ่านหินโดยใช้ X-ray Scattering technique พบว่าเมื่อลำดับถ่านหินสูงขึ้น aromatic ring จะเชื่อมกันมากขึ้นและผลึกมีลักษณะคล้ายกราไฟต์ แสดงรูปจำลองในรูปที่ 2.4 (Mayer, 1981)





รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหิน (Blaustein, 1981)

2.3.2 สารประกอบแร่ธาตุ

ซิลิคอนเป็นธาตุที่พบมากที่สุด นอกจากนี้ยังมีอลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และโปตัสเซียม ธาตุเหล่านี้รวมตัวกันเป็นสารประกอบ หรือรวมตัวกับอะตอมธาตุอื่น ๆ ให้สารประกอบต่าง ๆ มากมาย แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน ได้แก่ ซิลิกาอยู่ในรูป SiO_2 แคลเซียมอยู่ในรูป CaO หรือยิปซั่ม แมกนีเซียมอยู่ในรูป MgO อะลูมินาอยู่ในรูป Al_2O_3 มาจากกรวด ทราย และ ดิน แสดงดังตารางที่ 2.4

2.4 การจำแนกชนิดและลักษณะของกำมะถันในถ่านหิน

กำมะถันเป็นธาตุที่ไม่ต้องการในถ่านหิน ปริมาณกำมะถันรวมที่มีอยู่ในถ่านหินพบตั้งแต่ 0.1-10% โดยน้ำหนัก กำมะถันในถ่านหินมีรูปแบบต่าง ๆ มากมายกระจาย

ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณธาตุต่าง ๆ ในถ่านโดยไม่คิดค่าความชื้น (dry mineral matter free element) (Mayer, 1981)

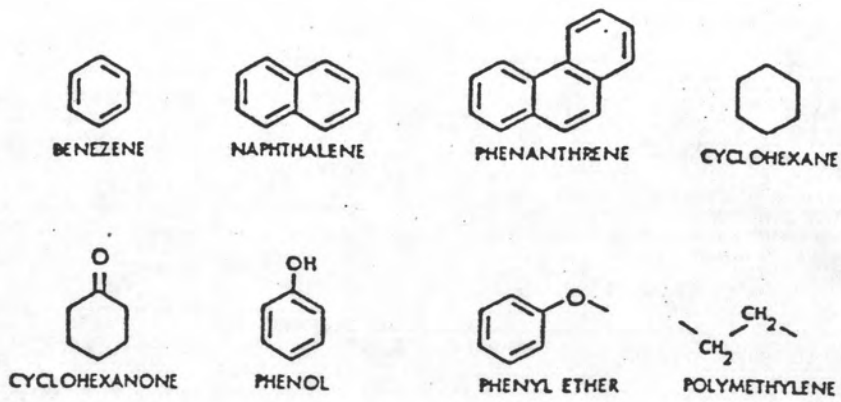
Class	ASTM classification method: Limits of fixed carbon[a] (% w/w)	ASTM classification method: Limits of heat content[a] (Btu/lb)	Ultimate analysis ratio[b]: Carbon	Hydrogen	Oxygen
I. Anthracite	86-98	-	90-97	3-5	1-3
II. Bituminous			85-90	4-5	5-10
low-volatile	68-86	-			
medium-volatile	69-78	-			
high-volatile A	<69	≤14,000			
high-volatile B		13-14,000			
high-volatile C		11,500-13,000			
III. Subbituminous		8,300-11,500	75-85	5	10-20
IV. Lignitic		6,300-8,300	70-75	4-5	20-25
(plants and trees)	25-30	4,000-5,000 [1]	50-60	5-6	35-40

[a]Mineral-matter-free (mmf) basis. To convert to MJ/kg, multiply by 0.00232.

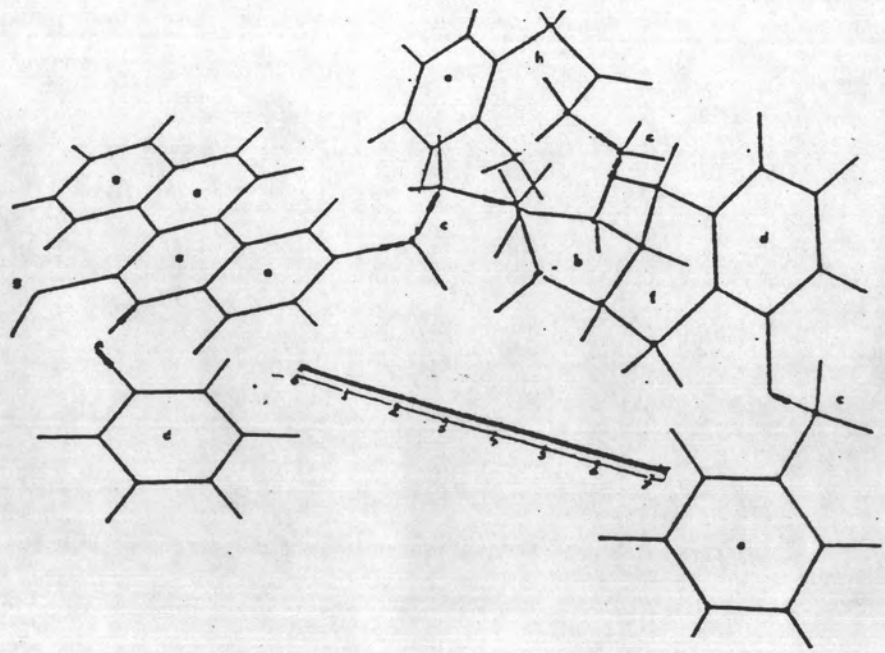
[b]Dry mineral-matter-free (dmmf) basis, normalized for exclusion of sulfur and nitrogen.

ตารางที่ 2.3 แสดงอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของธาตุในถ่านหินลำดับต่าง ๆ (Mayer, 1981)

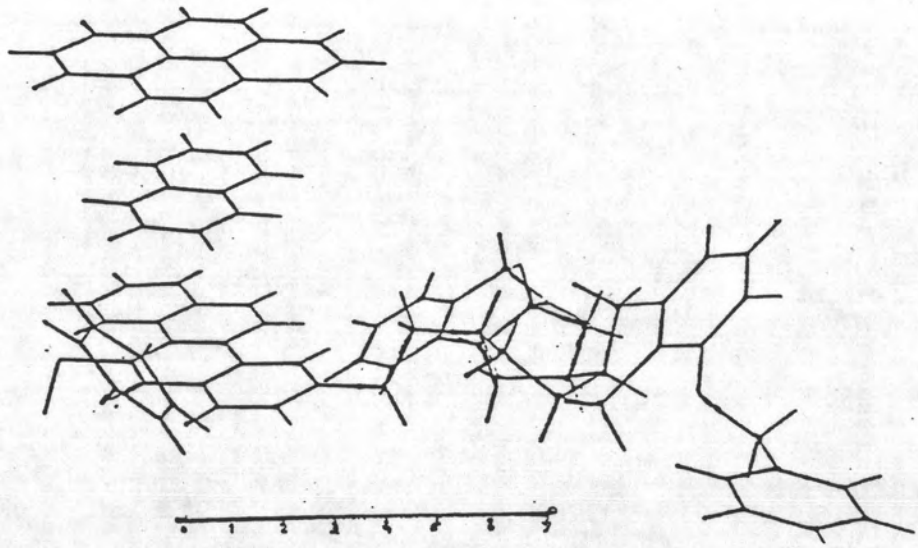
Coal rank	Atomic ratio: C	H	O	N	S
Anthracite	100	50	2-5	1-2	1/2-1
Bituminous	100	70	4-8	1-2	1/2-1
Subbituminous	100	80	10-20	1-2	1/2-1
Lignite	100	80	20-25	1-2	1/2-1



รูปที่ 2.2 แสดงสารประกอบอินทรีย์ที่มีอยู่ในถ่านหิน (Mayer, 1981)



รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหิน Scale-bar 7 A°
A=condensed aromatic ring B = cyclohexane, C = methylene and polymethylene, D = phenylethere, E = benzene, F = cyclohexane, G = thiol, H = cyclohexanone (Mayer, 1981)



รูปที่ 2.4 แสดง Coal organic Crystalline Structure,

scale-bar 7A° (Mayer, 1981)

ตารางที่ 2.4 แสดงแร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน (Mayer, 1981)

Mineral group	Mineral	Formula
Aluminosilicate (clay)	Illite	$(OH)_4K_2(Si_6 \cdot Al_2)Al_4O_{20}$
	Kaolinite	$(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$
Sulfide	Pyrite	FeS_2
Carbonates	Dolomite	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
	Ankerite	$2CaCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot FeCO_3$
	Calcite	$CaCO_3$
Silica	Quartz	SiO_2

อยู่ทั้งในส่วนของโครงสร้างอินทรีย์ และส่วนประกอบแร่ธาตุ สามารถแบ่งกำมะถันในถ่านหินออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

2.4.1 กำมะถันอนินทรีย์ (Inorganic sulfur) แบ่งออกเป็น 2 รูปแบบ คือ กำมะถันไพไรต์ (Pyrite sulphur) และกำมะถันซัลเฟต (sulphate sulphur)

กำมะถันไพไรต์ ในถ่านหินจะอยู่ในรูปเหล็กซัลไฟด์ โดยพบในลักษณะเป็นแร่ คือ แร่ไพไรต์ (pyrite) และ แร่มาร์คาร์ไซด์ (marcasite) แร่ทั้งสองชนิดนี้มีสูตรทางเคมี FeS_2 เหมือนกัน แต่มีคุณสมบัติทางกายภาพต่างกันคือ ไพไรต์มีรูปผลึกแบบ cubic มีความถ่วงจำเพาะ 5 มาร์คาร์ไซด์มีรูปผลึกแบบ rhombic มีความถ่วงจำเพาะ 4.87 มาร์คาร์ไซด์จะเริ่มเปลี่ยนรูปเป็นไพไรต์และสลายตัวให้ FeS และ S ที่อุณหภูมิสูงกว่า 420°C โดยปกติมักเรียกแร่ทั้งสองชนิดรวมกันว่าเป็นไพไรต์ (Eliot, 1978) ขนาดของไพไรต์ในถ่านหินมีหลายรูปแบบคือ

- Epigenetic มีขนาดใหญ่กว่า 50 ไมครอน
- Syngenetic เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กมากขนาด 5-50 ไมครอน
- Finely intergrown และ Ultrafine pyrite เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กมากกว่า 5 ไมครอน

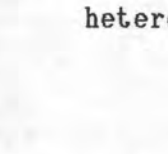
วิธีทางกายภาพสามารถขจัดกำมะถันไพไรต์ที่มีขนาดใหญ่ได้ แต่กำมะถันไพไรต์ที่มีขนาดเล็กมากจะขจัดได้ยากต้องใช้วิธีการทางเคมี (Gibert, 1963)

กำมะถันซัลเฟต ในถ่านหินจะอยู่ในรูปโลหะซัลเฟต เช่น สารประกอบแคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4$) สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก ($FeSO_4$) ทองแดง ($CuSO_4$) แมกนีเซียม ($MgSO_4$) หรืออาจพบในลักษณะแร่ เช่น (gypsum) แต่ส่วนใหญ่มักพบอยู่ในรูป $FeSO_4$ และ $CaSO_4$ ปกติจะพบว่ากำมะถันซัลเฟตในถ่านหินมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณกำมะถันไพไรต์ และกำมะถันอินทรีย์ (Eliot, 1978)

2.4.2 กำมะถันอินทรีย์ (organic sulphur)

กำมะถันอินทรีย์มีกระจัดกระจายทั่วไปในถ่านหินประมาณร้อยละ 30-70 ของปริมาณกำมะถันรวมในถ่านหิน ประกอบอยู่ในลักษณะที่เป็นโครงสร้างพันธะเคมีหลายรูปแบบที่สลับซับซ้อน กำมะถันอินทรีย์ที่พบในถ่านหินส่วนมากอยู่ในรูปสารประกอบ

heterocyclic



thioether = CH - S - CH =

sulphide R - S - R

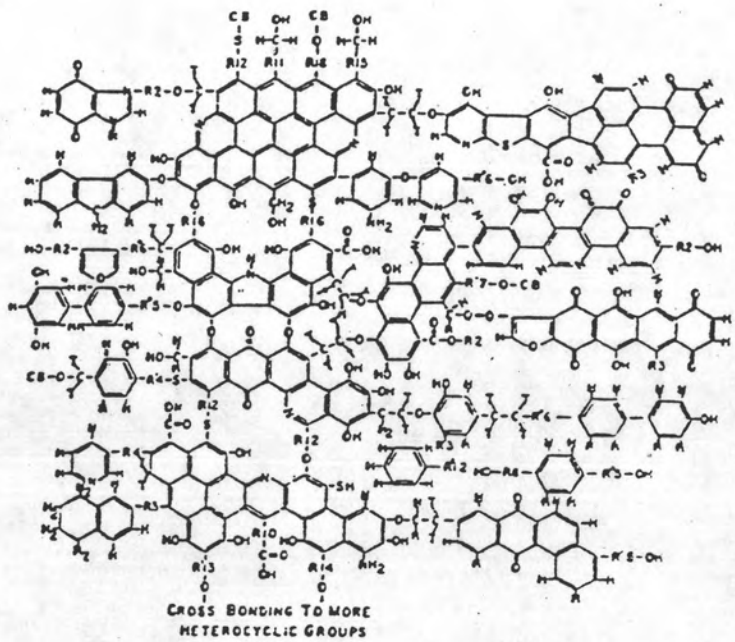
mercaptan R - S - H

และ thiophenol C - S - H

สารประกอบพวกนี้เสถียรมาก ตัวอย่างโครงสร้างสารประกอบอินทรีย์แสดงในรูปที่ 2.5 และตัวอย่างลักษณะโครงสร้างของสารประกอบไดซัลไฟด์ ที่ประกอบอยู่ในโครงสร้างถ่านหินแสดงในรูปที่ 2.6 กำมะถันอินทรีย์เป็นสารประกอบที่มีพันธะเสถียรมาก เนื่องจากกำมะถันมี resonance ในวงแหวนซึ่งเป็นการทำให้ พันธะคาร์บอน และ กำมะถันที่จับกันเสถียรมากขึ้น การทำลายหรือขจัดสารประกอบพวกนี้ต้องใช้ปฏิกิริยารุนแรง เช่น akylthiophene จะสลาย methyl group ที่อุณหภูมิ 500°C และมี alumina หรือ alumina silicate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัว สำหรับ thiophenic ring จะสลายตัวก็ต่อเมื่อ อุณหภูมิสูงถึง 800°C (Altae, 1978)

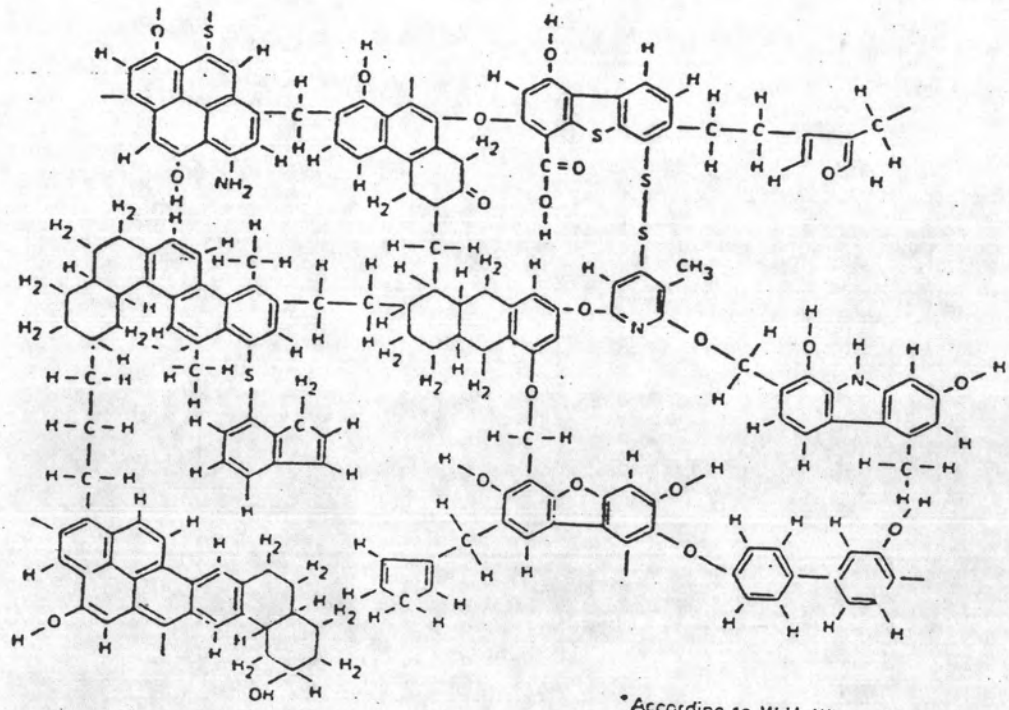
เนื่องจากกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่เสถียรมาก ในการขจัดกำมะถันอินทรีย์จึงไม่สามารถใช้วิธีทางกายภาพได้ ต้องใช้วิธีทางเคมีเพื่อทำลายพันธะทางเคมีระหว่างกำมะถันกับคาร์บอน (C-S bond) ปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการขจัดกำมะถันไพไรต์ใช้ไม่ได้กับกำมะถันอินทรีย์ เพราะกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่เสถียรกว่าและไม่ว่องไว (reactive) ต่อปฏิกิริยาเท่ากับไพไรต์ วิธีการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ไม่สามารถวิเคราะห์ได้โดยตรง เนื่องจากโครงสร้างที่ซับซ้อนของกำมะถันอินทรีย์ ดังนั้นปริมาณกำมะถันอินทรีย์คำนวณได้จากปริมาณกำมะถันรวมหักออกด้วยปริมาณกำมะถันไพไรต์และปริมาณกำมะถันซัลเฟต

กำมะถันอินทรีย์ = กำมะถันรวม - กำมะถันไพไรต์ - กำมะถันซัลเฟต



R*N = Alicyclic rings of N carbons.
RN = Alkyl side chain of N carbons.
R'N = Unsaturated alkyl side chain of N carbons.
CB = Cross bonding by O or S to new heterocyclic groups with side chains.
1 = Tetrahedral 3 dimensional C—C bonds, C—O bonds and C—S bonds.

รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะโครงสร้างของถ่านหินอินทรีย์ ซึ่งมีสารประกอบพวก mercaptan, sulfide และ heterocyclic ring ใน โครงสร้างถ่านหิน (Eliot, 1978)



*According to W.H. Wiser, *Coal Catalysis*

รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะโครงสร้างของถ่านอินทรีย์ซึ่งมีสารประกอบ disulfide ในโครงสร้างถ่านหิน (Eliot, 1978)

019223

2.5 การวิเคราะห์ถ่านหิน

การวิเคราะห์ถ่านหินในห้องปฏิบัติการ ซึ่งประยุกต์ให้เข้ากับคุณสมบัติของถ่านหิน รวบรวมได้เป็น 3 กลุ่มคือ

2.5.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) เป็นการวิเคราะห์ในขั้นแรกเพื่อหาคุณสมบัติและชนิดของถ่านหิน ได้แก่ การวิเคราะห์หาความชื้น สารระเหย เถ้าในถ่านหินและคาร์บอนคงตัว

2.5.2 การวิเคราะห์ในขั้นสุดท้าย (ultimate analysis) เป็นการวิเคราะห์ละเอียดเพื่อหาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และกำมะถันในถ่านหิน

2.5.3 การทดลองเพิ่มเติม (additional tests) เป็นการทดลองที่สำคัญในการตรวจสอบถ่านหิน ได้แก่ การหาค่าความร้อน และสารอนินทรีย์ที่สำคัญ เช่น คลอรีน ฟอสฟอรัส และสารหนู เป็นต้น

จากการวิเคราะห์ในสามกลุ่มข้างต้น การวิเคราะห์แบบประมาณจำเป็นที่สุด เพราะทำให้ทราบถึงคุณสมบัติของถ่านหินจากแหล่งนั้น ๆ ทั้งยังชี้ให้เห็นถึงอายุและศักดิ์ของถ่านหินด้วย องค์ประกอบส่วนใหญ่ของถ่านหินจากการวิเคราะห์แบบประมาณ คือ

ก. ความชื้นในถ่านหิน

พบว่าถ่านหินที่มีอายุน้อยจะมีความชื้นอยู่มาก เมื่ออายุมากขึ้นแรงดันต่าง ๆ บนผิวโลกที่กดทับลงบนแนวถ่านหินและความร้อนทำให้ความชื้นน้อยลง ซึ่งในถ่านหินมี 2 รูปแบบ คือ

- ความชื้นที่ติดแน่นอยู่ในเนื้อถ่านหิน (inherent moisture) เกิดจากคุณสมบัติของถ่านหินในการดูดความชื้นเข้าไปในเนื้อถ่านหินเป็นปริมาณมาก หรือน้อยขึ้นอยู่กับอายุของถ่านหิน อุณหภูมิ และความชื้นบริเวณแหล่งกำเนิดซึ่งเปลี่ยนแปลงตามศักดิ์ของถ่านหิน

- ความชื้นอิสระ (free or accidental moisture) เป็นความชื้นที่ถ่านหินดูดไว้ที่ผิว ซึ่งจะสูญเสียไปเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ

ข. เถ้าถ่านหิน

คือ สภาพที่เหลือของสารอนินทรีย์เมื่อถ่านหินถูกเผาไหม้ แบ่งออกได้เป็นสองพวก

- เถ้าที่เกิดจากสารอนินทรีย์ในถ่านหิน (intrinsic ash) เกิดจากเกลือแร่อนินทรีย์ที่จำเป็นในการเจริญเติบโตของพืช ซึ่งพืชดูดซึม และ ดูดซับเอาไว้ เมื่อพืชกลายเป็นถ่านหินสารเหล่านี้จึงติดมาด้วย และไม่สามารถแยกออกได้โดยวิธีทำความสะอาดถ่านหิน สารเหล่านี้ได้แก่ ออกไซด์ของโปแตสเซียม โซเดียม แมกนีเซียม แคลเซียม และ ซิลิคอน เป็นต้น

- เถ้าที่เกิดจากสารอนินทรีย์ภายนอก (extrinsic ash) เกิดจากการตกตะกอนของสารอนินทรีย์ที่ถูกพัดพามาขณะกำลังเกิดการสะสมตัวของถ่านหิน และเกิดจากเกลือแร่ เช่น ยิปซั่ม ($CaSO_4.2H_2O$) ไพไรต์ (FeS_2) หินปูนแอนคีไรต์ (ankerites) หินเชลล์และดิน เป็นต้น ซึ่งทับถมลงบนแนวนอนของถ่านหิน สารพวกนี้สามารถแยกออกได้โดยวิธีทำความสะอาดแบบต่าง ๆ เช่น ใช้มือหยิบพวกหินเชลล์ออกได้ และกระบวนการทางกล ได้แก่ กระบวนการลอยตัว กระบวนการทำให้แห้งและเปียก กระบวนการเหล่านี้ก็ไม่สามารถแยกออกได้ทั้งหมด ดังนั้นถ่านหินเล็ก ๆ จึงมีร้อยละของเถ้าสูง

เถ้าเหล่านี้เป็นปัญหาในการใช้งาน เพราะขณะเกิดการเผาไหม้ถ่านหินจะทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจน สารอนินทรีย์จะถูกออกซิไดซ์เปลี่ยนรูปไปเป็นเถ้า ซึ่งประกอบด้วย ซิลิก้า อลูมินา แมกนีเซียมออกไซด์ ติตาเนียมออกไซด์ เฟอริคออกไซด์ และออกไซด์ของอัคคาไลน์ต่าง ๆ ซึ่งรวมตัวกันเป็นก้อนเรียกว่า คลิงเกอร์ (clinker) ซึ่งเป็นปัญหาใหญ่ในการใช้งานนอกจากนี้ สารอนินทรีย์เหล่านี้จะทำให้ค่าความร้อนของถ่านหินต่ำลงด้วย

ค. สารระเหย (volatile matter) เกิดขึ้นเมื่อถ่านหินได้รับความร้อนในที่ ๆ ไม่มีอากาศ โมเลกุลเล็ก ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของถ่านหินที่สลายตัวง่ายจะระเหย

ออกมาแล้วสลายตัว เป็น 3 องค์ประกอบที่สำคัญคือ ก๊าซ น้ำมันทาร์ และ ของเหลวใสที่มีแอมโมเนีย (ammonia liquor) และน้ำจากการแตกตัวของโมเลกุลที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (hydrates) ซึ่งไม่ใช่ความชื้นอิสระ

สาระเหยนี้มีความสำคัญมากในการวิเคราะห์ถ่านหิน เพราะส่วนประกอบของสาระเหยแตกต่างกันไปตามศักดิ์ของถ่านหิน โดยจะลดลงเมื่อถ่านหินมีศักดิ์สูงขึ้น เช่นแอนทราไซต์ ซึ่งมีศักดิ์สูงสุดค่าของสาระเหยน้อยกว่าร้อยละ 10 จึงใช้เป็นพารามิเตอร์หนึ่งในการจัดแบ่งศักดิ์ และประเมินว่า ถ่านหินชนิดนั้น ๆ ควรนำไปเผาไหม้โดยตรงหรือนำไปไล่สาระเหยออกก่อน เพราะสาระเหยเป็นตัวการสำคัญที่ทำให้เกิดเขม่าและควันเมื่อนำไปเผาไหม้ ซึ่งก็คือละอองของน้ำมันทาร์และคาร์บอนเล็กละเอียดอันจะก่อให้เกิดปัญหามลภาวะ

ง. คาร์บอนคงตัว (fixed carbon) เป็นของแข็งที่เป็นคาร์บอน (solid carbonaceous) ที่เหลืออยู่ในถ่านหินประมาณได้จากร้อยละที่เหลือจากการวิเคราะห์แบบประมาณ เมื่อหักค่าความชื้น สาระเหยและเถ้า ดังสมการ

คาร์บอนคงตัว = 100 - (ค่าความชื้น + สาระเหย + เถ้า)

ดังนั้นถ่านหินที่มีศักดิ์สูงจะมีคาร์บอนคงตัวสูงด้วย เนื่องจากปริมาณความชื้นและสาระเหยต่ำ

2.6 การแปรรูปถ่านหิน

เนื่องจากถ่านหินเป็นของแข็งสีดำหรือสีน้ำตาล เป็นผลผลิตตัวกลาง (intermediate product) ของการสลายตัวของสารอินทรีย์ ถ่านหินที่ขุดพบในแต่ละแหล่งต่างมีอายุแตกต่างกัน ทั้งยังสลายตัวไม่ถึงที่สุด จึงได้แบ่งออกเป็นศักดิ์สูงถึงศักดิ์ต่ำ และนำมาใช้งานตามลักษณะของถ่านหินนั้น ๆ และยังได้มีการพัฒนาถ่านหินศักดิ์ต่ำให้มีศักดิ์สูงขึ้น โดยการแปรรูปจนสามารถใช้งานแทนถ่านหินศักดิ์สูงได้ โดยไม่ต้องรอการสลายตัวตามธรรมชาติซึ่งใช้เวลานานมาก และสามารถดึงเอาคุณค่าทางเชื้อเพลิงจากถ่านหินในรูปแบบต่าง ๆ ได้ตามกระบวนการแปรรูปซึ่งแบ่งเป็น (Perry, 1979)

2.6.1 กระบวนการคาร์บอไนเซชั่น (carbonization) เป็นกระบวนการที่เก่าแก่ที่สุดให้ผลิตภัณฑ์หลักคือถ่านโค้ก (coke) และผลพลอยได้คือ ก๊าซถ่านหินและน้ำมันทาร์

ความร้อน

ถ่านหิน ———> ถ่านโค้ก + น้ำมันทาร์ + ก๊าซ

2.6.2 กระบวนการทำให้เป็นก๊าซ (Gasification) เป็นกระบวนการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงจากถ่านหิน โดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชั่นเพียงบางส่วนกับอากาศและออกซิเจนและ/หรือไอน้ำ

ความร้อน

ถ่านหิน + อากาศเล็กน้อย ———> ถ่านโค้ก + ก๊าซ

2.6.3 กระบวนการทำให้เป็นของเหลว (Liquifaction) เป็นการผลิตเชื้อเพลิงเหลวเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันปิโตรเลียม โดยการทำให้องค์ประกอบของถ่านหินละลายลงในตัวทำละลาย แล้วเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) ภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เข้าร่วมด้วย ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องใช้เทคโนโลยีสูง และจัดได้ว่าก้าวหน้าที่สุด

ตัวเร่งปฏิกิริยา

ถ่านหิน + ไฮโดรเจน ———> ถ่านโค้ก + ของเหลว

ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะกระบวนการคาร์บอไนเซชั่นซึ่งนับได้ว่าเป็นก้าวแรกของการพัฒนาถ่านหินเพื่อนำมาใช้ประโยชน์ โดยการให้ความร้อนแก่ถ่านหินอย่างเดียว ในที่ที่

ไม่มีอากาศหรือก๊าซออกซิเจนทำให้เกิดการสลายตัว เรียกว่า thermal-decomposition หรือ Pyrolysis หรือเรียกว่า การกลั่นทำลายถ่านหิน (destructive distillation) เพื่อให้โครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแตกตัว และระเหยออกมาในรูปของสารระเหย เมื่อให้ความร้อนแก่ถ่านหิน โมเลกุลของถ่านหินจะเกิดการสลายตัว แฟกเตอร์ที่สำคัญ คือจำนวนไฮโดรเจนที่มีอยู่ในวงแหวนไฮโดรอะโรมาติก และแขนอะลิฟาติก ซึ่งแตกตัวออกได้ง่ายที่สุด ทำให้กลุ่มโมเลกุลวงแหวนแตกออกจากกันเป็นกลุ่ม ๆ จำนวนมากดังแสดงในรูปที่ 2.7 กลุ่มโมเลกุลย่อยเหล่านี้ คือ น้ำมันทาร์ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติกไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่จะมีการแตกหักของกลุ่มที่เกาะอยู่กับวงแหวน และโครงสร้างที่เป็นอะลิฟาติก ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) จากการสลายตัวของ กลุ่มคาร์บอกซิล(-C-OH) น้ำ (H_2O) จากกลุ่มไฮดรอกซิล (OH) ก๊าซมีเทน (CH_4) จากกลุ่มอะลิฟาติก (CH_2-CH_2-) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) จากกลุ่มไดซัลไฟด์ (SH) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) จากกลุ่มอีเทอร์ (-C-H) ที่อุณหภูมิสูงขึ้นโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติกในน้ำมันทาร์จะแตกตัวและจัดเรียงตัวใหม่ ทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ก๊าซคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) จากวงแหวนไทโอฟีน ก๊าซไฮโดรเจนไซยาไนด์ (HCN) จากวงแหวนที่มีไนโตรเจน และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากกลุ่มอีเทอร์ที่เกาะตัวกันแน่น ในขณะเดียวกันถ่านชาร์ก็จะเป็นกราไฟต์มากขึ้น และยังพบอัตราเร็วในการปลดปล่อยสารชนิดหนึ่ง ๆ ได้แก่ก๊าซมีเทน หรือคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน ไม่ว่าจะแตกตัวจากถ่านหินชนิดใดซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารชนิดหนึ่งๆแตกตัวมาจากกลุ่มที่ทำหน้าที่ (Functional group) กลุ่มเดียวกัน

จากการสลายตัวของโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหิน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ในรูปแบบของของเหลว คือ น้ำมันทาร์ น้ำมันเบา น้ำ และก๊าซถ่านหิน ซึ่งประกอบด้วยสาร ต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ คือ (Godfrey, 1947)

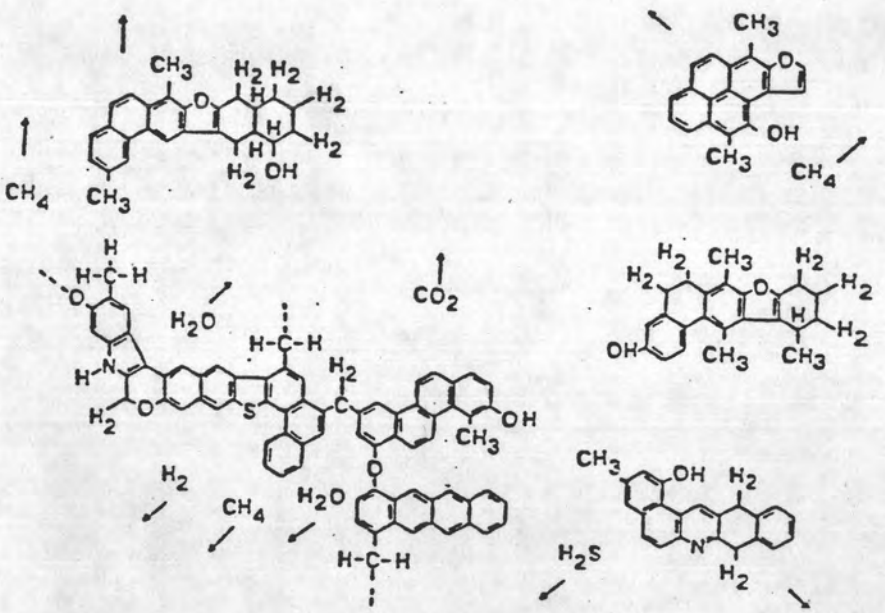
- ก๊าซถ่านหิน (coal gas) ประกอบด้วย ก๊าซไฮโดรเจน มีเทน และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นส่วนใหญ่ และยังประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ไนโตรเจน ออกซิเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นก๊าซที่เผาไหม้ได้ นอกจากนี้ยังมีก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และแอมโมเนีย ซึ่งต้องกำจัดออกก่อนนำกลับไปใช้เป็นก๊าซเชื้อเพลิงในกระบวนการ หรือจำหน่าย

- น้ำมันทาร์ (tar) เป็นน้ำมันที่กลั่นตัวแยกออกจากก๊าซถ่านหินจากรีทอร์ท เป็นของผสมที่ซับซ้อนของสารไฮโดรคาร์บอนหลายร้อยชนิดและสารอินทรีย์อื่น ๆ รวมถึงน้ำมันเบา (light oil) ซึ่งเรียกว่า น้ำมันเบนโซลดิบ (crude benzole) ประกอบด้วยเบนซิน (benzene) เป็นส่วนใหญ่และ มีโทลูอีน (toluene) และซายลีน (xylene) ส่วนที่เป็นน้ำมันหนักนี้จะผ่านการกลั่นลำดับส่วนแยกเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ น้ำมันเตาและสารเคมีชนิดต่าง ๆ เช่น น้ำมันครีโอโซท (creosote oil) แนพทาลีน (naphthalene) แอนทราซีน (anthracene) ฟีนอล (phenol) ซายลอล (xylol) พิริดิน (pyridine) เป็นต้น หรือเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีในอุตสาหกรรมต่าง ๆ อีกมาก ส่วนที่เหลือจากการกลั่นเรียกว่า พิทช์ (pitch) คุณค่าของน้ำมันทาร์ขึ้นกับกระบวนการผลิต เช่น ถ้าผลิตที่อุณหภูมิสูง จะกลั่นได้ผลิตภัณฑ์สำคัญคือ แนพทาลีนและแอนทราซีน และสามารถแยกกันเป็นส่วนต่าง ๆ เหมาะสมที่จะนำไปจำหน่ายได้ ส่วนการผลิตที่อุณหภูมิต่ำน้ำมันเบา และน้ำมันหนักจะเป็นของผสมอีมัลชัน (emulsion) ไม่เหมาะที่จะนำไปกลั่นแยกให้บริสุทธิ์

ของแข็งที่เหลือจากการคาร์บอไนซ์จะมีคุณสมบัติ และลักษณะต่างกันออกไปตามชนิดของถ่านหิน เช่น ถ่านหินชนิดบิทูมินัส เป็นถ่านหินที่มีคุณสมบัติในการเอิ้ม และพองตัวเกาะกันเป็นเค้ก (caking หรือ coking properties) ที่อุณหภูมิ 700°C ขึ้นไป จากคุณสมบัตินี้ตลอดจนการที่ไอระเหยของน้ำมัน และก๊าซดันออกสู่ผิวถ่านตลอดเวลา ทำให้ถ่านหินกลายเป็นถ่านโค้กที่มีรูพรุน ปริมาณคาร์บอนสูง และความแข็งแรงมาก เรียกว่า ถ่านโค้กแข็ง (hard coke หรือ metallurgical - coke) การเกิดถ่านโค้กนี้จะสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิ 900 - 1200°C ส่วนถ่านหินชนิดที่ไม่เกาะตัวเป็นเค้กจะเกิดการระเหย และสลายตัวของโครงสร้างโมเลกุลให้ผลผลิตมาก หรือน้อยขึ้นอยู่กับการยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล และจะสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิ 500 - 900°C ของแข็งที่ได้คือถ่านโค้กอ่อน

(soft coke หรือ semi-coke) หรือถ่านชาร์ (char) หรือ ถ่านอบ ซึ่งนำมาใช้ผลิตถ่านไร้ควัน (smokeless fuel) ได้แก่ถ่านหินที่มีศักดิ์ต่ำ ตั้งแต่ซับบิทูมินัส จนถึงลิกไนต์ ถ่านไร้ควันนี้สามารถนำใช้เป็นเชื้อเพลิงในบ้านเรือน และอุตสาหกรรมขนาดเล็ก หรือปานกลางได้ดีเพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะจากกลิ่นหรือควัน จากพวกสารระเหยในถ่านหินและสารประกอบพวกไนโตรเจน และกำมะถันเนื่องจากมีการปลดปล่อยสารประกอบเหล่านี้ออกมาแล้ว



รูปที่ 2.7 แสดงการแตกตัวของโมเลกุลสมมติของถ่านหินขณะเกิดการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อน (Blaustein, 1981)

เนื่องจากอุณหภูมิที่คาร์บอไนซ์มีผลต่อผลิตภัณฑ์ในแง่ต่าง ๆ จึงแบ่งกระบวนการคาร์บอไนซ์ออกเป็นช่วงอุณหภูมิดังนี้คือ (Gibson, 1971)

- กระบวนการคาร์บอไนเซชั่นที่อุณหภูมิต่ำ อุณหภูมิสุดท้ายที่คาร์บอไนซ์อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 450 - 700°C ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ถ่านโค้กและน้ำมันทาร์สูง โดยถ่านโค้กเป็น

ชนิดถ่านไร้ควันขายเป็นเชื้อเพลิงในบ้านเรือน อาจจะผลิตเป็นก้อนหรือเป็นผงแล้วนำมาอัดก้อน ซึ่งทั้งสองแบบจะมีสีดำ และเป็นรูพรุน ค่าสารระเหยร้อยละ 8 - 20 ให้น้ำมันทาร์เป็นร้อยละของถ่านไม่รวมความชื้น 7 - 10

- กระบวนการคาร์บอไนเซชั่นที่อุณหภูมิปานกลาง อุณหภูมิสุดท้ายที่คาร์บอไนซ์อยู่ในช่วง 700 - 900°C ทำให้ได้ปริมาณก๊าซสูง และถ่านโค้กที่ได้จะว่องไวในการทำปฏิกิริยา (reactive coke) มีสารระเหยร้อยละ 2 - 8 (ถ่านหินไม่รวมความชื้นและเถ้า) สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงในบ้านเรือนและในอุตสาหกรรมบางประเภท ให้น้ำมันทาร์ร้อยละ 4.5-5.5 สามารถดึงแอมโมเนียออกจากก๊าซและของเหลวใส (liquor) เปลี่ยนเป็นแอมโมเนียมซัลเฟต

- กระบวนการคาร์บอไนเซชั่นที่อุณหภูมิสูง ใช้ในการผลิตถ่านโค้กแข็งที่อุณหภูมิสูงกว่า 900°Cเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมการถลุงเหล็กในเตาแบบพ่นลม (blast furnace) และเตาหลอมโลหะแบบคิวโพลา (cupola-furnace) มีสารระเหยน้อยกว่า ร้อยละ 1 ให้น้ำมันทาร์ร้อยละ 2.5 สามารถแยกแอมโมเนียมซัลเฟต และน้ำมันเบนโซลออกได้

2.6.4 การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของถ่านหินระหว่างกระบวนการคาร์บอไนซ์เซชั่น (Ahland, 1982)

การเปลี่ยนรูปร่างของถ่านหินระหว่างการคาร์บอไนซ์เริ่มจากถ่านหินเมื่อได้รับความร้อนจะอ่อนตัว หรือมีคุณสมบัติคล้ายพลาสติกเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงอุณหภูมิหนึ่งก็จะแข็งตัวอีกครั้งหนึ่ง กลายเป็นถ่านชาร์ ดังรูป 2.8

1. เมื่อเริ่มให้ความร้อนครั้งแรกถ่านหินยังคงแข็งตัว

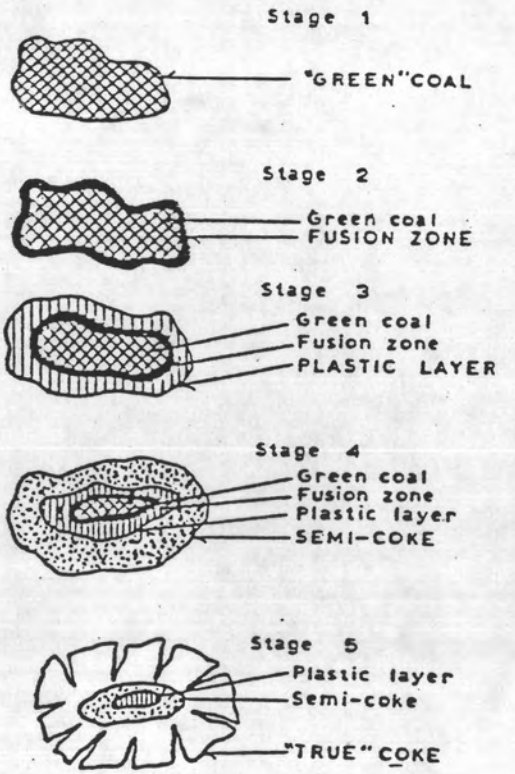
2. เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 350 - 400°C จะเกิดการหลอมตัวที่ผิวนอกก่อนเป็นชั้น ๆ

3. ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 400 - 500°C ชั้นของการอ่อนตัวจะเข้ามาถึงตรงกลาง ทำให้เกิดการรวมตัวกันมีคุณสมบัติคล้ายพลาสติก ก๊าซไม่สามารถซึมผ่านทะลุเข้าไปได้ ก๊าซที่อยู่ภายในร้อนขึ้นจะเกิดการขยายตัวเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ทำให้ความดัน

ภายในสูงกว่าภายนอกถ่านหินจะเกิดการพองตัว ขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นอีกชั้นของพลาสติกจะเริ่มมีการแตกตัวก๊าซที่อยู่ภายในจะผ่านทะลุรูออกมาภายนอกทำให้เกิดโพรงขึ้น ถ่านหินเดิมจะมีการเปลี่ยนสภาพเป็นของแข็งอีกครั้งหนึ่ง

4. ที่อุณหภูมิสูงกว่า 500°C มีการแตกโครงสร้างออกมาได้ก๊าซต่าง ๆ ออกมามากขึ้น เช่น ก๊าซไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และ มีเทน

5. ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700°C โครงสร้างคาร์บอนของธาตุคาร์บอนจะมีการจัดเรียงตัวเป็นชั้น ๆ ทำให้มีระเบียบมากขึ้น และมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ จึงมีลักษณะการแข็งตัวมากขึ้น



รูปที่ 2.8 แสดงขั้นตอนการเกิดถ่านโค้ก

2.6.5 ผลของการคาร์บอไนซ์ที่มีต่อการขจัดกำมะถันในถ่านหิน

การให้ความร้อนแก่ถ่านหินจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการในการคาร์บอไนซ์ ทำให้องค์ประกอบของก๊าซที่มีกำมะถันอยู่ถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศ เช่น ก๊าซไฮโดรเจน-ซัลไฟด์ เป็นผลทำให้ปริมาณกำมะถันในถ่านชาร์ลดลง กำมะถันที่สูญหายไปส่วนมากมาจากกำมะถันไพไรต์ จากกระบวนการคาร์บอไนเซชั่นโดยการให้ความร้อนแก่ถ่านหิน พบว่ากำมะถันไพไรต์จะถูกออกซิไดส์ แม้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700°C กำมะถันอินทรีย์จะถูกขจัดไปโดยการคาร์บอไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำได้เช่นกัน กำมะถันอินทรีย์บางส่วนที่เหลือในถ่านชาร์อาจไม่ใช่สารประกอบชนิดเดียวกันกับในถ่านหินเริ่มต้นและยังมีการกระจายตัวไม่เหมือนเดิม นอกจากนั้นกำมะถันอินทรีย์ในถ่านชาร์ยังเกิดจากปฏิกิริยาของไพไรต์กับองค์ประกอบอื่น ๆ ของถ่านหินในขณะที่คาร์บอไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600°C (Elliott, 1981)

2.7 การขจัดกำมะถันในถ่านหิน

กำมะถันที่อยู่ในถ่านหินจะก่อให้เกิดปัญหาเมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิงกล่าวคือ ในระหว่างการเผาไหม้ กำมะถันจะทำปฏิกิริยารวมตัวกับออกซิเจนในอากาศให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ถ้ารวมตัวกับไฮโดรเจนจะได้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ก๊าซเหล่านี้จะก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม จึงจำเป็นต้องมีการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน

การขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินแบ่งเป็น 3 วิธี โดยแบ่งตามช่วงเวลาที่ทำการขจัดคือ (ดวงพร, 2530)

2.7.1 การขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้ แบ่งเป็นวิธีทางกายภาพและวิธีทางเคมี วิธีทางกายภาพจะขจัดได้เฉพาะกำมะถันไพไรต์เท่านั้น หลักของการขจัดจะอาศัยความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะของถ่านหินและกำมะถันไพไรต์ กำมะถันไพไรต์มีความถ่วงจำเพาะ 4.8 - 5.0 ถ่านหินมีความถ่วงจำเพาะ 1.3 - 1.8 การแยกกำมะถันไพไรต์ออกจากถ่านหินทำได้โดยลดขนาดของถ่านหิน ซึ่งอาจทำได้โดยการบดและ

ใช้ centrifugation วิธีการนี้ไม่สามารถขจัดส่วนกำมะถันอินทรีย์ได้เพราะอยู่ในโครงสร้างของถ่านหิน ตัวอย่างวิธีทางกายภาพ ได้แก่ Froth flotation การขจัดกำมะถันทางกายภาพมีการลงทุนค่อนข้างต่ำ แต่ขจัดได้เฉพาะกำมะถันและเถ้าที่จับหลวม ๆ อยู่กับถ่านหินเท่านั้น วิธีทางเคมีเป็นวิธีการขจัดกำมะถันโดย ให้ถ่านหินทำปฏิกิริยากับสารเคมีภายใต้ความร้อน และความดันที่เหมาะสม ปฏิกิริยาที่ใช้ต้องเลือกทำปฏิกิริยาเฉพาะกับกำมะถันเท่านั้น และความร้อนที่ใช้ในกระบวนการต้องไม่ทำลายโครงสร้างอินทรีย์ในถ่านหิน ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการขจัดกำมะถัน ได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชั่น ไฮโดรจิเนชั่น และ ปฏิกิริยาการสลายตัว เป็นต้น

2.7.2 การขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้ โดยการใช้สารเคมีจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกมากับฟลูก๊าซ (flue gas) หลังการเผาไหม้ประสิทธิภาพในการจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเคมีที่ใช้ เช่น Wet Scrubbing Process สารเคมีที่ใช้คือ สารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ ให้ประสิทธิภาพสูงถึง 95 %

2.7.3 การขจัดกำมะถันระหว่างการเผาไหม้ โดยการเติมสารเคมีบางชนิดลงไปในระหว่างเกิดการเผาไหม้ สารเคมีที่เติมลงไปนี้จะไปรวมตัวกับกำมะถันที่สลายตัวจากการเผาไหม้เป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่ที่สามารถแยกจากการเผาไหม้ได้ เช่น ปูนขาว (CaO) หินปูน ($CaCO_3$) ปฏิกิริยาเคมีแสดงดังต่อไปนี้

สำหรับปูนขาว $CaO(s) + SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow CaSO_4(s)$

สำหรับหินปูน $CaCO_3(s) + SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g)$

ปูนขาวและหินปูนที่เติมลงไปจะทำหน้าที่ สองประการ คือประการแรกเป็นตัวดูดจับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ที่ได้จากการเผาไหม้ถ่านหินเกิดเป็นแคลเซียม

ซัลเฟตซึ่งจะอยู่ในเถ้าที่คงรูปของถ่านหิน และไม่ก่อให้เกิดปัญหาในการขจัด ประการที่สอง ทำหน้าที่เป็นตัวประสาน เพื่อสามารถนำถ่านหินไปอัดเป็นรูปแบบต่าง ๆ

2.8 กลไกการขจัดกำมะถันในถ่านหินระหว่างการคาร์บอไนเซชั่น

กระบวนการคาร์บอไนเซชั่นเป็นกระบวนเก่าแก่ ที่ใช้ในการขจัดกำมะถันในถ่านหิน โดยการให้ความร้อนแก่ถ่านหินอย่างเดียวในที่ที่ไม่มีอากาศ พบว่าปริมาณกำมะถันรวมในถ่านหินจะมีผลต่อเปอร์เซนต์การสลายตัวของกำมะถัน โดยการสลายตัวของกำมะถันจะเพิ่มขึ้น ถ้าในถ่านหินตัวอย่างมีปริมาณกำมะถันรวมสูง กำมะถันไพไรต์ เป็นกำมะถันตัวหนึ่งที่สำคัญในถ่านหินมีอยู่ 2 รูป คือ กำมะถันไพไรต์และมาร์คาไซด์ มีสูตรทางเคมี FeS_2 เหมือนกัน ทั้งกำมะถันไพไรต์ และมาร์คาร์ไซด์จะสลายตัวอย่างสมบูรณ์เป็น เฟอรัสซัลไฟด์ (FeS) ไพโรไทต์ (Pyrrhotite, Fe_7O_8S) และ H_2S ที่อุณหภูมิ 1000°C (Altoe, 1978)

ปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์ในถ่านหินระหว่างการคาร์บอไนซ์

$$FeS_2 \longrightarrow FeS + 1/n\ S_n$$

ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 550 - 600°C ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอาจไม่ใช่ปฏิกิริยาเดี่ยว อาจมีปฏิกิริยาข้างเคียง 2 ปฏิกิริยาดังนี้

1. ปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชั่น (polymerization reaction) ของกำมะถัน

$$nS \longrightarrow S_n$$

2. ปฏิกิริยาที่เกิดจากสภาวะแวดล้อมรอบ ๆ กำมะถันไพไรต์ เช่น กำมะถันไพไรต์อาจเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ได้เป็นเฟอร์รัสซัลไฟด์ และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

$$FeS_2 + H_2 \longrightarrow FeS + H_2S$$

ปฏิกิริยานี้จะเกิดมากในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 500°C และ

$$FeS + H_2 \longrightarrow Fe + H_2S$$

ปฏิกิริยานี้จะเกิดช้ามากที่อุณหภูมิ 800°C

นอกจากนั้น ก๊าซธรรมชาติอาจเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์

$$FeS_2 + CO \longrightarrow FeS + COS$$

ปฏิกิริยานี้จะเกิดช้ามากที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800°C

ในสภาวะที่มีก๊าซออกซิเจน ก๊าซธรรมชาติสามารถถูกแยกออกซิไดซ์เป็นสารประกอบซัลเฟตและออกไซด์ ซึ่งอยู่ในรูป SO_2 ผลิตภัณฑ์สุดท้ายของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เวลา ขนาดของอนุภาคก๊าซธรรมชาติ และความดันของก๊าซออกซิเจน

$$FeS_2 + O_2 \longrightarrow FeS + FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + Fe_2O_3$$

$$FeS + O_2 \longrightarrow FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + Fe_2O_3$$

ปฏิกิริยานี้จะเกิดช้าในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 350 - 400°C

Powell (1920) รายงานไว้ว่าการสลายตัวของ FeS_2 เริ่มที่ 300°C และสมบูรณ์ที่ 600°C โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นมากในช่วง 400 - 500°C

Alfred (1976) รายงานว่าเมื่อให้ความร้อน กำมะถันไพไรต์จะสลายตัว เป็นกำมะถันซัลไฟด์ และกำมะถันอิสระ ดังสมการ

$$FeS_2 \longrightarrow FeS + S$$

การสลายตัวนี้เกิดขึ้นที่ความดันน้อยกว่า 1 mm Hg อุณหภูมิ 500-550°C และที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 680°C

ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ สามารถคำนวณค่าคงที่สมดุลปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์ในกระบวนการ pyrolysis ได้โดยกำมะถันไพไรต์จะถูกเปลี่ยนเป็นกำมะถันซัลไฟด์ และก๊าซซัลเฟอร์ (Maa, 1975)

$$2FeS_2(s) \longrightarrow 2\ FeS(s) + S_2$$

ค่า free energy (ΔG) = 43350 - 45 T

$$2FeS(s) \longrightarrow 2Fe(s) + S_2(g)$$

ค่าคงที่สมดุล $K = 5.21 \times 10^{11}$ ที่อุณหภูมิ 1000°K

กำมะถันซัลเฟต จะปรากฏในรูปของสารประกอบแคลเซียมซัลเฟตและซัลเฟตของเหล็กเป็นส่วนใหญ่ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนกำมะถันซัลเฟตเป็นกำมะถันซัลไฟด์จะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 500°C (Powell, 1920)

$$FeSO_4 \longrightarrow FeS$$

$$CaSO_4 \longrightarrow CaS$$

นอกจากนั้นกำมะถันซัลเฟต สามารถสลายตัวเป็นเหล็กออกไซด์ และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ได้ (Kerr, 1966)

$$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$$

ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นเร็วที่อุณหภูมิ 620°C แต่จะเกิดปฏิกิริยาช้าที่อุณหภูมิสูงกว่า 710°C

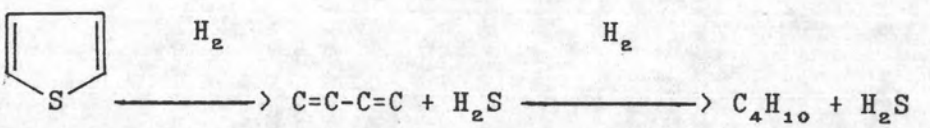
กำมะถันอินทรีย์ องค์ประกอบสำคัญของกำมะถันในถ่านหินประกอบด้วย (Altae,1978)

1. Thiophenes เป็น heteroaromatic compound
2. Aryl sulphides เป็นกำมะถันที่เกาะกับ aromatic ring
3. Cyclic sulphides เป็นกำมะถันที่เป็นส่วนของ non aromatic ring
4. Aliphatic sulphides
5. Aryl and aliphatic thiols

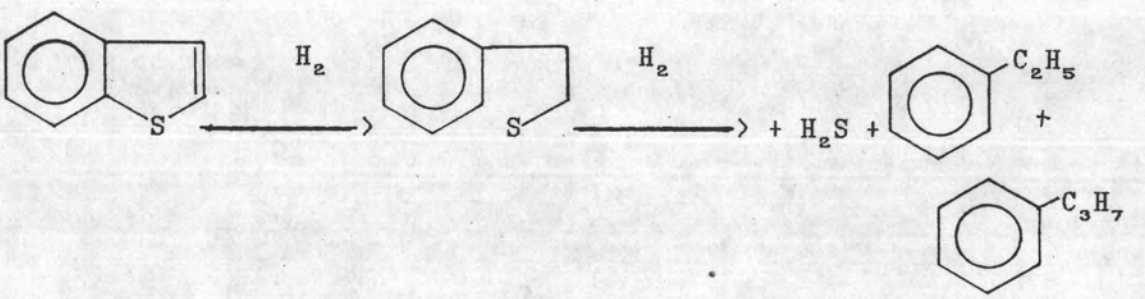
ในถ่านหิน bituminous จะพบ thiophenes 40-70 % ของกำมะถันอินทรีย์ ซึ่งอยู่ในรูป arly sulphides, cyclic sulphides และ aliphatic sulphide ในอัตราส่วน 3:2:1

ปฏิกิริยาของ thiophenes จะเสถียรที่อุณหภูมิ 450°C และไม่สลายตัวที่อุณหภูมิสูง การหลุดของหมู่ alkyl ใน alkyl thiophenes จะเกิดที่อุณหภูมิ 500°C และเกิดการสลายตัวของ thiophenic ring ที่อุณหภูมิ 800°C dibenzothiophenes จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 550°C การสลายตัวของ dibenzothiopenes จะต้องใช้ alumina หรือ aluminosilicate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและการสลายตัวของ dibenzothiophenes เป็นปฏิกิริยา อันดับ 1 ที่อุณหภูมิ 350-650°C

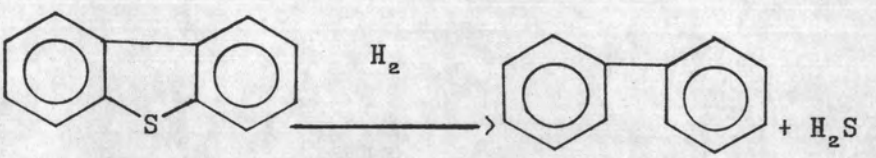
ปฏิกิริยาของ thiophenes



ปฏิกิริยาของ dibenzothiophenes



ปฏิกิริยาของ thionaphtene



thiophenes เป็นกำมะถันส่วนใหญ่ที่พบในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการคาร์บอไนซ์ถ่านหิน

sulphides ในกำมะถันอินทรีย์มีอยู่ 3 รูปแบบ คือ aryl sulphides, cyclic sulphides, aliphatic sulphides โดย aryl sulphides จะเสถียรมากเพราะ sulphides จะติดอยู่กับ aromatic ring และ aliphatic sulphides จะไม่เสถียรสามารถสลายตัวเป็นสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวกับ H_2S สำหรับ cyclic sulphides พบว่าจะเสถียรมากกว่า aliphatic แต่ เสถียร น้อยกว่า aromatic sulphides

sulphides สามารถพบในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการคาร์บอไนซ์ถ่านหิน ปฏิกิริยาของ thiols และ disulphides พบว่า thiols และ dilsulphides ไม่เสถียรจะสลายตัวเป็น H_2S และสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวได้ง่าย และ thiols สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกับ hydrogen เป็น H_2S และ hydrocarbon

Mazumdar พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200°C ก๊าซถ่านจะเกิดปฏิกิริยาช้า ๆ กับ hydrocarbon เป็น carbon sulphur bond และอุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดปฏิกิริยา dehydrogenation เป็นปฏิกิริยาหลัก ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดแข่งกันดังนี้

$$2\ CH_2 + S_n \longrightarrow 2\ \underset{|}{\overset{SH}{CH}} + S_{n-2}$$

และ

$$2\ CH_2 - CH_2 + S_n \longrightarrow 2HC = CH + 2H_2S + S_{n-2}$$

H_2S สามารถเกิดปฏิกิริยากับ olefin เป็น thiols และ sulphide ดังสมการ

$$R\text{-}HC{=}CH\text{-}R' + H_2S \longrightarrow RCH_2CH\ (SH)\ R'$$

$$R\ CH_2CH(SH)R' + R\text{-}HC{=}CH\text{-}R' \longrightarrow R\text{-}CH_2\underset{|}{CH}S\overset{R}{\underset{|}{CH}} - \overset{R}{\underset{|}{CH_2}}$$

CS_2 เป็นผลิตภัณฑ์อีกรูปหนึ่งที่ได้จากการคาร์บอไนซ์ถ่านหิน ดังสมการ

$$CO_2 + H_2S \longrightarrow COS + H_2O$$

$$COS + H_2O \longrightarrow CS_2 + H_2O$$

หรือ

$$C + S_2 \longrightarrow CS_2$$

Kerr (1966) ได้ศึกษาพลังงานพันธะของ C-S ใน benzyl sulphide พบว่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของการสลายพันธะC-Sมีค่า E_a 167-230 KJ/mol พลังงานกระตุ้นจะมีค่ามากในการสลายพันธะ C-S ในสภาวะก๊าซและของแข็งค่าแฟกเตอร์ความถี่(frequency factor) มีค่า 10^{13} - 10^{14} วินาที$^{-1}$ ในสภาวะก๊าซของการสลายพันธะใน benzyl sulphide ค่า rate determining step ของ non - catalytic hydrodesulphurization และปฏิกิริยาคาร์บอไนเซชั่นของสารประกอบกำมะถันในการสลายพันธะ C-S เป็นปฏิกิริยา free radical R'และ RS ดังสมการ

$$RSR' \longrightarrow R' + RS$$

mercaptan สามารถสลายตัวเป็น H_2S และ olifin ดังสมการ

$$RS + R'H \longrightarrow RSH + R'$$

$$RSH \longrightarrow olifin + H_2S$$

การสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์ไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ จะเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C แต่จะเกิดเพิ่มมากขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 500 - 1000°C

Powell (1920) พบว่าการสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°c และ 1/4 ถึง 1/3 ของกำมะถันอินทรีย์จะถูกปลดปล่อยออกมาในรูป H_2S

ส่วนน้อยของกำมะถันอินทรีย์จะปรากฏในรูปสารประกอบ volatile organic ในก๊าซและทาร์

2.9 การศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถัน

จลนพลศาสตร์ คือ สาขาหนึ่งของวิชาเคมีที่ว่าด้วยอัตราการเกิดและกลไกของปฏิกิริยาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาบอกให้ทราบว่าสารตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกใช้ไป และสารผลิตผลของปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้รวดเร็วเพียงไร การวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยานั้นโดยมากวัดเป็นความเข้มข้นของสารใดสารหนึ่งที่เปลี่ยนไปในช่วงระยะเวลาหนึ่ง (สมชาย, 2532) ขั้นตอนการหาอันดับปฏิกิริยา (reaction order) หาได้จากข้อมูลการทดลองโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างเวลา (t) กับความเข้มข้นของกำมะถัน (C) ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง หรือปฏิกิริยาอันดับสอง มีปฏิกิริยาน้อยมากที่จะเป็นอันดับสามหรือสี่หรืออันดับสูง ๆ เนื่องจากโอกาสที่สารเคมีจะเข้าทำปฏิกิริยาพร้อมกันหลาย ๆ โมเลกุลเป็นไปได้ยาก ดังนั้นในการหาอันดับปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันในถ่านหินระหว่างการคาร์บอไนเซชั่นทำได้ โดยนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาทำการทดสอบอันดับปฏิกิริยาโดยวิธีอินทิเกรชั่น (Integration method)

ถ้าปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งจะได้ว่า

$$- r = - dC/dt = k_1 C \qquad (2.1)$$

โดย r = อัตราเร็วปฏิกิริยา
(โมลของสารที่หายไป)/(หน่วยปริมาตร).(หน่วยเวลา)

C = ความเข้มข้นของสาร (โมล)/(หน่วยปริมาตร)

t = เวลาของปฏิกิริยา (หน่วยเวลา)

k_1 = ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (หน่วยปริมาตร)/(โมล) (หน่วยเวลา)

อินทิเกรตสมการ (2.1) จะได้

$$- \ln (C/C_o) = k_1 t \qquad (2.2)$$

โดย C_o = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A (โมล / (หน่วยปริมาตร)

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $-\ln (C/C_o)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงผ่านจุดกำเนิดมีความชันเท่ากับ k_1

ถ้าปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง จะได้ว่า

$$-r = -dC/dt = k_2 C^2 \qquad (2.3)$$

โดย k_2 = ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (หน่วยปริมาตร)/(โมล)(หน่วยเวลา)

อินทิเกรตสมการ (2.3) จะได้

$$1/C - 1/C_o = k_2 t \qquad (2.4)$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $1/C - 1/C_o$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงผ่านจุดกำเนิด มีความชันเท่ากับ k_2

ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (k) เป็นค่าคงที่เฉพาะปฏิกิริยาที่แต่ละอุณหภูมิ ซึ่งสามารถนำมาใช้หาค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) ของปฏิกิริยาได้จากสมการของอารีเนียส (Arrhenius's Law)

$$k = k_o e^{-E/RT} \qquad (2.5)$$

i17158400

โดย k_o = แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor)

E = พลังงานกระตุ้น (activation energy)

R = ค่าคงที่ของก๊าซ (gas constant)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature)

เขียนสมการ (2.5) ในเทอมของลอการิทึมได้ว่า

$$\ln k = \ln k_o - E/RT \qquad (2.6)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง ln k กับ 1/T จะได้กราฟเส้นตรง ตัดแกน y ที่ $\ln k_o$ และมีค่าความชัน เท่ากับ - E/R ซึ่งสามารถนำมาหาค่าพลังงานกระตุ้นได้ ค่าพลังงานกระตุ้นนี้เป็นค่าที่แสดงถึงพลังงานที่น้อยที่สุดในการจะทำให้เกิดปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาใดมีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยกว่าปฏิกิริยานั้นจะเกิดได้เร็วกว่า

2.10 ผลงานวิจัยในอดีต

ในปี ค.ศ.1920 Powell ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของกำมะถันในถ่านหินระหว่างกระบวนการ coking พบว่าการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ของกำมะถันไพไรต์ไปเป็นกำมะถันซัลไฟด์ ปฏิกิริยาจะเริ่มที่อุณหภูมิ 300°C และจะสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 600°C สำหรับการเปลี่ยนรูปกำมะถันซัลเฟตเป็นกำมะถันซัลไฟด์จะเกิดสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 500°C และพบว่า 1/4 ถึง 1/3 ของกำมะถันอินทรีย์จะสลายตัวเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C และ บางส่วนจะสลายตัวเป็น tar ซึ่งการสลายตัวนี้จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ ในบางส่วนของกำมะถันซัลไฟด์จะเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนในถ่านชาร์ ที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 500°C และในปีเดียวกันนี้ Powell ได้ทำการศึกษาอิทธิผลของก๊าซไฮโดรเจนต่อการสลายตัวของกำมะถันในถ่าน coke พบว่ากำมะถันไพไรต์จะสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำการสลายตัวจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 500°C การสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์ไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า

500°C อัตราการสลายตัวจะเพิ่มขึ้นถ้าเพิ่มอุณหภูมิจาก 500°C จนถึง 1,000°C และพบว่าก๊าซไฮโดรเจนจะมีผลทำให้เกิดการสลายตัวเพิ่มขึ้น

ในปี ค.ศ.1921 Powell ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปกำมะถันระหว่างกระบวนการคาร์บอไนเซชั่น อุณหภูมิที่ศึกษา 500, 1,000°C นาน 2 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 500°C จะไม่พบกำมะถันซัลไฟด์ เนื่องจากกำมะถันจะถูกเปลี่ยนเป็น carbon complex และก๊าซไฮโดรเจนใน coal gas ดังนั้นจึงสามารถขจัดกำมะถันจากถ่านโค้กในรูปก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ โดยปฏิกิริยานี้จะเกิดที่อุณหภูมิสูง

ในปี ค.ศ.1947 Schwab และ Philinis ได้ทำการศึกษา thermo-gravimetric ของกำมะถันไพไรต์ใน CO_2, H_2 และ O_2 พบว่าพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวเริ่มที่ 121 KJ/mol และเมื่อการสลายตัวสิ้นสุดจะมีค่า 138 KJ/mol ปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์ไปเป็นกำมะถันซัลไฟด์ จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 550°C และพบว่าปฏิกิริยาการสลายตัวของกำมะถันไพไรต์เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ในช่วงอุณหภูมิ 400 - 550°C จะมีค่าพลังงานกระตุ้น 126 KJ/mol

ในปี ค.ศ.1975 Maa, Lewis และ Hamrin ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนรูป และการขจัดกำมะถันในถ่านหิน Westeen Kentucky โดยผ่าน H_2 และ N_2 stream เข้าไปทำปฏิกิริยาในกระบวนการคาร์บอไนซ์เซชั่น อุณหภูมิที่ศึกษา 600, 740 และ 870°C เวลาคาร์บอไนซ์นาน 1 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 600°C กำมะถันรวมถูกขจัดออกไป 59% และ จากอุณหภูมิ 740 ถึง 850°C ปริมาณการขจัดกำมะถันจะคงที่คือ 59% และเมื่อผ่านก๊าซ H_2 เข้าไปในปฏิกิริยา พบว่ากำมะถันอินทรีย์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 200°C กำมะถันไพไรต์จะสลายตัวเป็นกำมะกำมะถันซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 300°C และจะสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่ 600°C และ เมื่อผ่านก๊าซ N_2 เข้าไปในปฏิกิริยาพบว่ากำมะถัน

อินทรีย์จะลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 200 เป็น 600°C กำมะถันไพไรต์จะเริ่มเปลี่ยนเป็นกำมะถันซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 300°C และจะเปลี่ยนอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 740°C

ในปี ค.ศ.1975 Block, Sharp และ Darlage ได้ทำการศึกษาการสลายตัวของกำมะถันในถ่านหินโดยการผ่านก๊าซ H_2,N_2 และอากาศเข้าไปทำปฏิกิริยา พบว่าเมื่อผ่านก๊าซ H_2 เข้าไปในปฏิกิริยากำมะถันจะถูกขจัดเพิ่มขึ้นจาก 47% ที่อุณหภูมิ 600°C เป็น 84% ที่อุณหภูมิ 870°C กำมะถันไพไรต์จะสลายตัวเป็นกำมะถันซัลไฟด์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 600°C และพบว่าถ่านชาร์จะมีกำมะถันอยู่ 1.1% ซึ่งอยู่ในรูปกำมะถันซัลไฟด์ 43.4% และกำมะถันซัลเฟต 8.2% เมื่อผ่านก๊าซ N_2 เข้าไปในปฏิกิริยา พบว่ากำมะถันจะถูกขจัดออก 40% ที่อุณหภูมิ 600°C และเพิ่มเป็น 59% ที่อุณหภูมิ 740°C การสลายตัวของกำมะถันไพไรต์เป็นกำมะถันซัลไฟด์ จะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 870°C และเมื่อผ่านอากาศเข้าไปในปฏิกิริยา พบว่าที่อุณหภูมิ 450°C สามารถขจัดกำมะถันรวมได้ 38% กำมะถันอนินทรีย์ 51% และกำมะถันอินทรีย์ 20% ที่อุณหภูมิ 600°C สามารถขจัดกำมะถันได้เพิ่มขึ้น คือสามารถขจัดกำมะถันรวมได้ 61% กำมะถันอนินทรีย์ 87% และกำมะถันอินทรีย์ 25%

ในปี ค.ศ.1979 Guruz และ Celebi ได้ทำการศึกษาการขจัดกำมะถันระหว่างคาร์บอไนเซชั่นในถ่านหิน Turkish lignite โดยใช้ลิกไนต์ ตัวอย่าง 11 ชนิด จากแหล่งต่าง ๆ ใน Turkey อุณหภูมิที่คาร์บอไนซ์ 440°C เวลาคาร์บอไนซ์นาน 180-200 นาที พบว่า การสลายตัวของกำมะถันไพไรต์จะอยู่ในช่วง 25.0% ถึง 68.5% โดยประมาณว่าครึ่งหนึ่งของกำมะถันไพไรต์จะสลายตัวโดยขจัดออกมาในรูปก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ การสลายตัวของกำมะถันซัลเฟตจะอยู่ในช่วง 22.5% ถึง 80.5% การสลายตัวของกำมะถันอินทรีย์จะอยู่ในช่วง 22.6% ถึง 80.8% และ การสลายตัวของกำมะถันรวมจะอยู่ในช่วง 19.9% ถึง 26.0%

ในปี ค.ศ.1988 Kucukbayrak และ Kadioglu ได้ทำการศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหิน Turkish lignite 7 ชนิด จากแหล่งต่าง ๆ ใน Turkey โดยวิธีคาร์บอไนซ์เซชั่น อุณหภูมิที่คาร์บอไนซ์ 300-1,000°C เวลาคาร์บอไนซ์นาน 15, 30, 60 และ 120 นาที พบว่าอุณหภูมิ และเวลามีผลต่อการสลายตัวของกำมะถันในถ่านหิน กำมะถันส่วนใหญ่ถูกขจัดออกไปมากที่สุดในช่วง 15 นาทีแรก และเมื่อใช้เวลาในการคาร์บอไนซ์นานขึ้นจะสามารถขจัดกำมะถันได้เพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นกำมะถันจะถูกขจัดได้เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 900°C ที่อุณหภูมิ 900 - 1000°C ค่าการขจัดกำมะถันจะใกล้กัน