บทที่ 2

ทฤษฎี

การกำจัดกำมะถันจากถ่านหินที่เรียกว่า ดีซัลเฟอไรเซชัน (Desulfurization) มีด้วยกันหลายวิธี แยกเป็นหลักการใหญ่ ๆ ได้ 2 วิธี คือ (1) ขบวนการที่เกิดขึ้นทางกายภาพ (2) ขบวนการที่เกิดขึ้นทางเคมี ซึ่งวิธีเหล่านี้สามารถกำจัดกำมะถันได้ถึงร้อยละ 50 - 90 ของกำมะถันทั้งหมดในถ่านหิน

1. ขบวนการกำจัดกำมะถันทางกายภาพมีหลายขบวนการ เช่น Froth flotation, Selective oil agglomeration, High gradient magnetic separation และ Dynamic segregation

2. ขบวนการกำจัดกำมะถันทางเคมี มี 3 วิธี คือ

2.1 Hydrogenation

2.2 Oxidation

2.3 Alkaline solution treatment

ซึ่งขบวนการดังกล่าวนี้ได้ถูกพัฒนาขึ้นมาใช้เกี่ยวกับอุตสาหกรรมถ่านหิน

2. ขบวนการกำจัดกำมะถันทางเคมี (8)

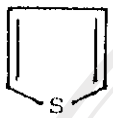
2.1 Hydrogenation

ก. Hydrodesulfurization วิธีนี้ให้ผลดีมาก ปฏิกิริยาเกิดจากสารประกอบกำมะถันในถ่านหิน เข้าทำปฏิกิริยากับกาซไฮโดรเจนในเครื่องควบคุมปฏิกิริยาเคมี (reactor) ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและความดัน แยกได้ 2 อย่างคือ ทำที่อุณหภูมิต่ำ ความดันสูง เช่น ที่อุณหภูมิ 850° ฟ ความดัน 3,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และที่อุณหภูมิมากกว่า 1,300° ฟ ความดันใกล้เคียงความดันบรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ที่เหมาะสม วิธีนี้สามารถกำจัดกำมะถันได้ทั้งกำมะถันอินทรีย์และกำมะถันอนินทรีย์ ในรูปของไพริ-ติกซัลเฟอร์ นอกจากนี้จะทำให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวถูกเติมไฮโดรเจนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัวและกาซไฮโดรเจนซัลไฟด์

กำมะถันในรูปของกำมะถันอินทรีย์จะถูกกำจัดดังสมการ



$$+ 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$$

กำมะถันในรูปของกำมะถันอนินทรีย์ จะถูกกำจัดดังสมการ

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

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

วิธีนี้สามารถลดปริมาณกำมะถันในถ่านหินใกล้ดน้อยลงเหลือประมาณร้อยละ 0.1 - 0.2 แต่มีข้อเสียคือ พวกแร่ธาตุในถ่านหินจะไปรวมตัวกับตัวเร่งปฏิกิริยามีผลทำให้อัตราเร็วของตัวเร่งลดลง

ตัวอย่าง การกำจัดกำมะถันในถ่านหิน Pittsburgh seam ซึ่งใช้อุณหภูมิประมาณ 1,300° ฟ จะลดปริมาณของไพริติกซัลเฟอร์จากถ่านหินได้ถึงร้อยละ 97 ของไพริติกซัลเฟอร์ในถ่านหิน และเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 1,500° ฟ จะสามารถกำจัดกำมะถันอินทรีย์จากถ่านหินได้ถึงร้อยละ 85 ของกำมะถันอินทรีย์ในถ่านหิน โดยที่อุณหภูมิ 1,500° ฟ นี้ สามารถกำจัดกำมะถันทั้งหมดได้ถึงร้อยละ 90

ข. Synthiol process ขบวนการนี้ใช้ตัวทำลายมาผสมกับถ่านหินแล้วทำให้ร้อนในบรรยากาศไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Cobalt molybdate บน silica หรือ Activated alumina) ในเครื่องควบคุมปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 840° ฟ ความดัน 2,000 - 4,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ได้กาซไฮโดรเจนซัลไฟด์และกาซแอมโมเนีย เมื่อแยกกาซไฮโดรเจนจากกาซผสมที่เกิดขึ้นแล้วนำมากลับมาใช้ได้ใหม่ ขบวนการนี้จะกำจัดกำมะถันได้ดี ทำให้กำมะถันเหลือในถ่านหินประมาณร้อยละ 0.3 แม้ว่าถ่านหินนั้นจะมีกำมะถันสูงถึงร้อยละ 5 ก็ตาม

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ค. Solvent refined coal (SRC) ขบวนการนี้ใช้ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดระหว่าง 550° - 850° ฟ ผสมกับถ่านหินในบรรยากาศไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากันในเครื่องควบคุมปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 825° - 850° ฟ ความดัน 1,000 - 2,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว วิธีนี้สามารถกำจัดไพริติกซัลเฟอร์ได้ถึงร้อยละ 70 ขบวนการนี้ดี คือไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ราคาของเครื่องมือต่ำกว่า Hydrodesulfurization และ Synthiol process

2.2 Oxidation

เป็นวิธีการกำจัดไพริติกซัลเฟอร์จากถ่านหิน โดยไพริติกซัลเฟอร์จะถูกออกซิไดซ์กลายเป็นซัลเฟต มีหลายขบวนการ เช่น

ก. Dillon process เป็นขบวนการที่นำถ่านหินและน้ำมาผสมกันในบรรยากาศของออกซิเจน ความดัน 620 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อุณหภูมิ 350° ฟ เป็นเวลา 10 นาที จากการวิจัยพบว่า ถ่านหินที่มีกำมะถันอยู่ร้อยละ 2.55 ซึ่งเป็นกำมะถันอินทรีย์ ร้อยละ 0.94 หลังจากผ่านขบวนการแล้วจะเหลือกำมะถันเพียงร้อยละ 0.48 ซึ่งกำมะถันที่ถูกกำจัดคือ ไพริติกซัลเฟอร์ และอีกครึ่งหนึ่งเป็นกำมะถันอินทรีย์

ข. Ledgement process เป็นขบวนการที่นำถ่านหินมาบดเป็นผงแล้วผสมกับ sovent ในลักษณะ slurry ไหลผ่านการล้างในเครื่องควบคุมปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 270° ฟ ความดันของออกซิเจน 300 ปอนด์/ตารางนิ้ว เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไพริติกซัลเฟอร์ถูกออกซิไดซ์ได้เป็นซัลเฟตและกำมะถันอิสระ เมื่อนำ slurry มาแยกเอา solvent ออกจะเหลือส่วนที่เป็นถ่าน (Coal fraction) และล้างด้วยน้ำ solvent ที่เหลือจากการแยกทำให้เป็นกลางโดยใช้ปูนขาวหรือหินปูน ต่อไปแยกสารประกอบของเหล็กและยิบซัมออก จะได้ solvent ที่สะอาด นำกลับมาใช้อีก

ค. Meyers process[11] ขบวนการนี้ใช้สารละลายเฟอริกซัลเฟทหรือสารละลายเฟอริกคลอไรด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ไพริติกซัลเฟอร์ในถ่านหินจะถูกออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 100° ซ ความดันหนึ่งบรรยากาศ กลายเป็นเฟอรัสซัลเฟต และกำมะถันอิสระ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ถ่านหินที่ผ่านขบวนการแล้วนำมาล้างเมื่อกำจัดกำมะถันอิสระออก

วิธีนี้ให้ผลในการกำจัดกำมะถันสูงประมาณร้อยละ 80 - 100 ในถ่านหินที่มีสิ่งเจือปนไม่มากนักใช้เวลาประมาณ 8 ชั่วโมง ถ้าต้องการลดเวลาให้น้อยลงต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 100° ซ จะให้ผลในการกำจัดมากกว่าร้อยละ 80 ของไพริติกซัลเฟอร์

ปฏิกิริยาเกิดดังสมการ

$$FeS_2 + 4.6Fe_2(SO_4)_3 + 4.8H_2O \longrightarrow 10.2FeSO_4 + 4.8H_2SO_4 + 0.8S$$

วิธีนี้ดี เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิไม่สูงนัก และความดันบรรยากาศที่สำคัญ คือ สารละลายที่ใช้เป็นตัวสกัด สามารถนำไปผ่านวิธีการรีเจนเนอเรชัน (Regeneration) โดยการเติมออกซิเจนในสารละลายเพื่อออกซิไดซ์เฟอรัสซัลเฟตให้เปลี่ยนเป็นเฟอริคซัลเฟต นำสารละลายกลับมาใช้ได้อีก ดังสมการ

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

2.3 Alkaline solution treatment[11]

เป็นวิธีการสกัดกำมะถันจากถ่านหิน โดยการล้างด้วยสารละลายด่างที่ร้อน ซึ่งมีออกซิเจนละลายอยู่ สารละลายด่างที่ใช้โดยมากจะเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโซเดียมคาร์บอเนต ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องควบคุมปฏิกิริยา ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม ในเวลา 1 ชั่วโมง จากผลการวิจัยพบว่า สารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำจะให้ผลในการกำจัดกำมะถันจากถ่านหินได้ร้อยละ 35 - 40 โดยน้ำหนัก ดังสมการ

$$FeS_2 + \frac{15}{4}O_2 + 2H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}Fe_2O_3 + 2H_2SO_4 \qquad (1)$$

$$2H_2SO_4 + 4NaOH \longrightarrow 2Na_2SO_4 + 4H_2O \qquad (2)$$

(1) และ (2) เป็นสมการกำจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ที่อุณหภูมิ 200° ซ ความดัน 175 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

$$H_2SO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O \qquad (3)$$

(1) และ (3) เป็นสมการกำจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้นร้อยละ 0.53 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 150° ซ ความดัน 114 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

$$H_2SO_4 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaHCO_3 + Na_2SO_4 \qquad (4)$$

(1) และ (4) เป็นสมการการกำจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 1.1 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 150° ซ ความดัน 114 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

2.4 ขั้นตอนของการดำเนินการทดลอง

1. วิธีการกำจัดไพริติกซัลเฟอร์ด้วยวิธีออกซิเดชัน โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต
2. วิเคราะห์หาค่ากำมะถันทั้งหมดและค่าความร้อนโดยใช้ Bomb calorimeter
3. วิเคราะห์หาไพริติกซัลเฟอร์ โดยใช้ Spectrophotometer คือ Spectronic-21
4. วิเคราะห์หาซัลเฟตซัลเฟอร์ โดยวิธี Gravimetric
5. วิเคราะห์หาปริมาณความชื้น สารระเหย เถ้า และค่าถ่านคงตัวแบบ proximate analysis
6. วิเคราะห์หาปริมาณของ คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ด้วยเครื่อง CHN analyzer

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved