

ทฤษฎีและผลงานวิจัยในอดีต

ถ่านหินจากเหมืองแรกก่อนนำไปใช้งานมักมีสิ่งสกปรกเจือปนอยู่มาก เช่น ดิน หินและแร่ธาตุอื่น ๆ พบว่าสิ่งเจือปนที่ให้ความสนใจมากคือกำมะถัน โดยปกติถ่านหินมีกำมะถันประกอบอยู่ร้อยละหนึ่งถึงสิบ (2) ซึ่งนับว่ามากพอที่จะทำให้เกิดปัญหาในการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากในระหว่างการเผาไหม้ถ่านหินกำมะถันจะรวมตัวกับออกซิเจนในอากาศให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) เมื่อปล่อยออกสู่บรรยากาศก๊าซทั้งสองนี้ จะทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมและเมื่อก๊าซนี้รวมตัวกับไอน้ำที่มีในบรรยากาศกลายเป็นกรดซัลฟูรัส (H_2SO_3) และกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ซึ่งมีฤทธิ์ในการกัดกร่อนอุปกรณ์ต่าง ๆ จึงได้มีการค้นคว้าหาวิธีสกัดกำมะถันที่สามารถสกัดกำมะถันให้เหลือปริมาณน้อยที่สุดคือ เมื่อนำถ่านหินไปเผาไหม้แล้วไม่เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม วิธีการสกัดกำมะถันควรเสียค่าใช้จ่ายน้อย และเป็นกระบวนการที่ไม่ยุ่งยาก

2.1 โครงสร้างและสารประกอบของถ่านหิน

ธาตุส่วนใหญ่ที่เป็นสารประกอบของถ่านหินคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ธาตุที่มีปริมาณน้อยคือกำมะถัน ไนโตรเจน ซิลิกอน อลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียมและดีตาเนียม ธาตุอื่น ๆ ที่เหลือที่เป็นสารประกอบที่มีอยู่ในดินจะเป็นธาตุที่พบในถ่านหินด้วย ธาตุคาร์บอนเป็นธาตุที่มีมากที่สุดและอยู่เป็นโครงสร้างในโมเลกุลของถ่านหินที่เป็นส่วนของอินทรีย์ (organic coal matrix) ซึ่งเป็นส่วนของถ่านหินที่ให้พลังงาน ซึ่งส่วนนี้มีธาตุไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถันเป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยเล็กน้อย เรียกส่วนนี้ว่า maceral นอกจากนี้ธาตุอื่น ๆ ยังรวมกันเป็นสารประกอบอนินทรีย์ เรียกส่วนนี้ว่า mineral matter (crystalline inorganic compound) อยู่กระจัดกระจายทั่วไปในถ่านหิน (1,2,3,4) ธาตุไนโตรเจนส่วนใหญ่ประกอบอยู่ในส่วนของ maceral ธาตุออกซิเจนประกอบอยู่ทั้งในส่วนของ maceral และ mineral โครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหินและส่วนที่เป็นแร่ธาตุจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

เมื่อนำถ่านหินไปใช้เป็นเชื้อเพลิง maceral เกิดการเผาไหม้ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ ส่วนสารประกอบแร่ธาตุให้ออกซิเจนที่ยังคงเหลือจากการเผาไหม้ ซึ่งหมายถึงเถ้า (ash) แต่ สารประกอบแร่ธาตุบางส่วนเมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่เปลี่ยนไปเป็นเถ้า ตัวอย่างเช่นที่อุตสาหกรรม ลัง ๆ คาร์บอนเนตจะสูญเสียออกไปในรูปก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซที่ละลายตัวไปในรูปก๊าซ- ชลเฟอไรต์ไดออกไซด์ ไพไรต์ถูกออกไซด์ ส่วนเหล็กเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ของ เหล็กซึ่งเป็นส่วนประกอบของเถ้า (1) ปริมาณธาตุต่าง ๆ ที่มีในถ่านหินขึ้นอยู่กับกระบวนการ ในการเกิดถ่านหิน (Coalification) ซึ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากซากพืชไปเป็น ถ่านหินโดยอิทธิพลของความร้อนและความดันโดยใช้เวลานานมาก การเกิดถ่านหินจะเกิดเป็น ลำดับขั้นคือ พีท (peat) ลิกไนต์ (lignite) ซับบิทูมินัส (subbituminous) บิทูมินัส (bituminous) และแอนทราไซต์ (anthracite) ซึ่งเปลี่ยนแปลงและแตกต่างกันที่ปริมาณ คาร์บอนไฮโดรเจน ออกซิเจนและกำมะถันอย่างมีนัยสำคัญ พบว่าเมื่อลำดับถ่านหิน (rank) หรือคุณภาพถ่านหินสูงขึ้น ถ่านหินจะมีปริมาณคาร์บอนมากขึ้นเพราะในกระบวนการเกิดถ่านหินจะ มีการขจัดไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจนออกไปเป็นปริมาณมากในรูปก๊าซมีเทน (methane) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และในกระบวนการ pyrolysis มีการขจัดไฮโดรเจน และ ออกซิเจนอย่างสมบูรณ์ คาร์บอนยังคงอยู่ส่วนไนโตรเจนและกำมะถันเหลือในปริมาณน้อยมาก ถ่านหินที่มีคุณภาพสูงหรือลำดับถ่านหินสูง ค่าสารระเหย (C,H pyrolyzable matter หรือ volatile matter) ต่ำ ค่าคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) และค่าความร้อนสูง (1,2,3) ซึ่งสมบัติทั้งสามนี้เป็นพื้นฐานของการแบ่งลำดับถ่านหิน (rank) ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ใน ขั้นตอนการเกิดถ่านหินความร้อน และความดันจากเปลือกโลกจะสูงมากในแหล่งถ่านหิน (coal bed) ซึ่งเกิดการไล่ความชื้นออกไปจาก bed เป็นจำนวนมาก ความชื้นของถ่านหินใน ลำดับต่ำมีปริมาณสูงแต่ความชื้นปรากฏเพิ่มภายหลังเนื่องจากเกิดระหว่างขั้นตอนการทำเหมือง การเก็บและการเตรียมถ่านหิน คุณภาพหรือลำดับถ่านหินเป็นตัวสำคัญในการกำหนดการเตรียม ถ่านหิน การขนส่งและการใช้งานของถ่านหิน การขนถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำเสียค่าใช้จ่ายสูง เมื่อ เทียบกับถ่านหินที่มีลำดับสูง เพราะน้ำหนักที่เพิ่มมาจากน้ำหนักน้ำที่มีในถ่านหิน ดังนั้นการทำ ถ่านหินให้แห้งจะลดค่าใช้จ่ายลงบ้าง

เมื่อพิจารณาสมบัติทางเคมีพบว่าโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ส่วนคือ ส่วนของโครงสร้างที่เป็นอินทรีย์ และส่วนที่เป็นแร่ธาตุ ดังนี้คือ

ตารางที่ 2.1 การแบ่งลำดับถ่านหิน (rank) ตามสมบัติของถ่านหิน (1)

Class	ASTM classification method		Ultimate analysis ratio ^b		
	Limits of fixed carbon ^a (% w/w)	Limits of heat content ^a (Btu/lb)	Carbon	Hydro-gen	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

^aMineral-matter-free (mmf) basis. To convert to MJ/kg, multiply by 0.00232.

^bDry mineral-matter-free (dmmf) basis, normalized for exclusion of sulfur and nitrogen.

ตารางที่ 2.2 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของธาตุในถ่านหินลำดับต่าง ๆ (1)

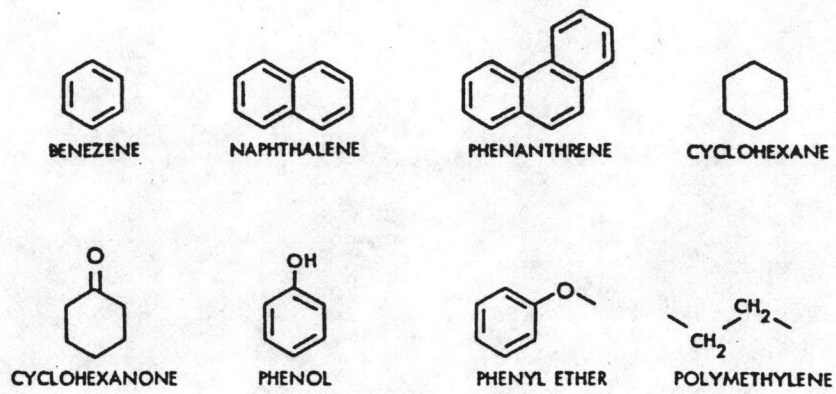
Coal rank	Atomic ratio				
	C	H	O	N	S
Anthracite	100	50	2-5	1-2	1/2-1
Bituminous	100	70	4-8	1-2	1/2-1
Subbituminous	100	80	10-20	1-2	1/2-1
Lignite	100	80	20-25	1-2	1/2-1

2.1.1 โครงสร้างอินทรีย์ (Organic structure)

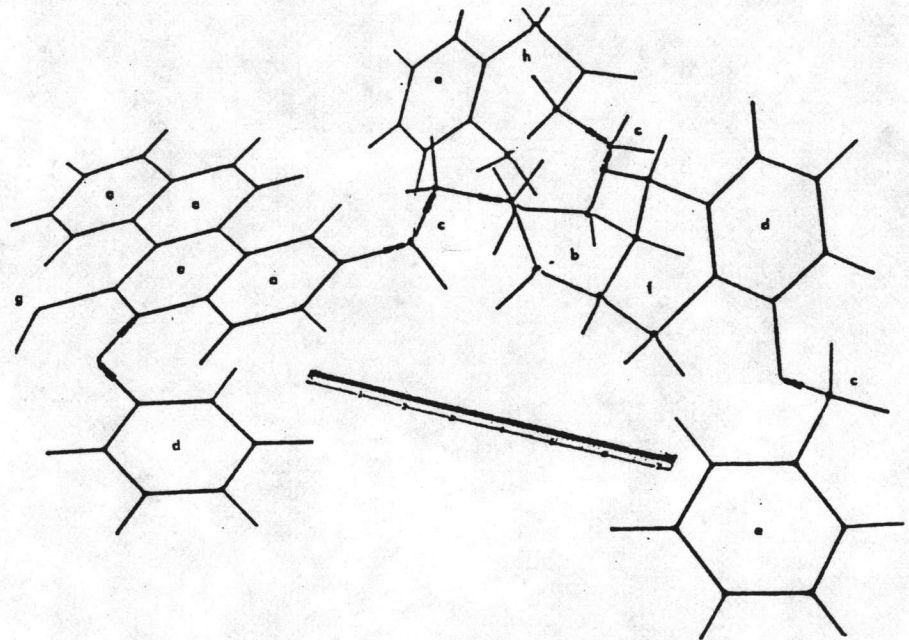
ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาณธาตุอิสระโดยน้ำหนักเมื่อไม่คิดความชื้น (dry mineral matter free element) พบว่ามีคาร์บอนประมาณ 90-97 ส่วน ไฮโดรเจน 3-5 ส่วน ออกซิเจน 1-2 ส่วน (เมื่อไม่คิดปริมาณกำมะถันและไนโตรเจน) และมีกำมะถันและไนโตรเจนในส่วนของโครงสร้างอินทรีย์ 1-2 ส่วน เมื่อคิดจากพื้นฐานของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของธาตุ (atomic ratio) พบว่าไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของโครงสร้างถ่านหินดังแสดงในตารางที่ 2.2 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนจะลดลงเมื่อลำดับถ่านหินสูงขึ้น และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมของออกซิเจนต่อคาร์บอนลดลง เมื่อลำดับถ่านหินสูงขึ้นเช่นเดียวกัน (1) ส่วนกำมะถันและไนโตรเจนมีน้อยมากคิดว่าไม่มีความสำคัญ

อะตอมต่าง ๆ มีพันธะเคมีต่อกันเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นวง (ring structure), aliphatic chain และ functional group ต่าง ๆ นักวิจัยได้ค้นพบสารประกอบอินทรีย์หลายชนิดปรากฏในโครงสร้างถ่านหินและทดลองศึกษาหาสารประกอบอินทรีย์ในถ่านหินโดยการแตกสลายพันธะของ coal matrix เพื่อให้สารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ หลุดออกมาแล้วนำไปศึกษาต่อโดยใช้ spectroscopy, chromatography หรือวิธีทางเคมีอื่น ๆ (1,4) ปัจจุบันโมเลกุลของถ่านหินยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดแต่จากเหตุผลและงานวิจัยต่าง ๆ สามารถคาดการณ์ได้ว่าถ่านหินมีโครงสร้างอย่างไร รูปร่างอินทรีย์โมเลกุลของถ่านหินประกอบด้วยสารอินทรีย์ต่าง ๆ ที่เป็นสารประกอบที่สำคัญที่พบในโครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหิน เช่น benzene cyclohexane cyclohexanone methylene naphthalene phenol phenylether polymethylene phenanthrene และสารประกอบพวก dihydroaromatic เช่น carbazole benzothiophene และ pyridine ส่วน functional group ต่าง ๆ ที่มีคือ hydroxy, carboxy, amino และ thiol ดังแสดงในรูปที่ 2.1

โครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ เชื่อมต่อกันด้วยพันธะเคมีเป็น cross-linked polymer และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างโพลิเมอร์ (1) polymer chain ที่พบในถ่านหินบิตูมินัสดังแสดงในรูปที่ 2.2 การวัดความสามารถการเป็นผลึก (crystallinity) ของถ่านหินวัดโดยใช้ X-ray scattering technique พบว่าเมื่อลำดับถ่านหินสูงขึ้น aromatic ring จะเชื่อมกันมากขึ้น และผลึกมีลักษณะคล้ายกราฟไฟต์ (1) molecular model ของถ่านหินบิตูมินัสเส้นอยู่ในรูปที่ 2.3

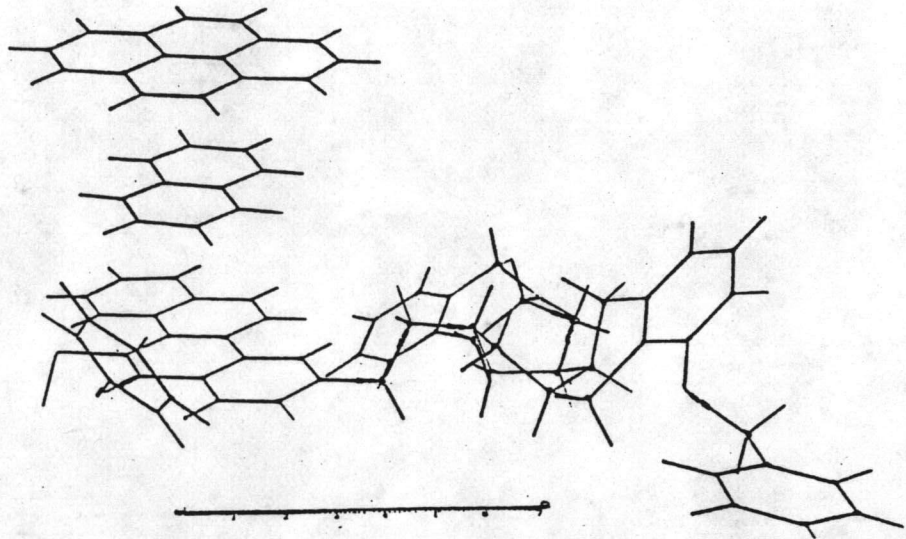


รูปที่ 2.1 สารประกอบอินทรีย์ที่มีในถ่านหิน (1)



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางอินทรีย์ของถ่านหิน : Scale bar 7A^o (1)

- | | |
|---------------------------------|------------------|
| a. condensed aromatic ring | e. benzene |
| b. cyclohexane | f. cyclohexane |
| c. methylene หรือ polymethylene | g. thiol |
| d. phenylether | h. cyclohexanone |



รูปที่ 2.3 Coal Organic Crystalline Structure ; scale bar 7\AA (1)

ตารางที่ 2.3 แร่ธาตุส่วนใหญ่ที่พบในถ่านหิน (1)

Mineral group	Mineral	Formula
Aluminosilicate (clay)	Illite	$(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6 \cdot \text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}$
	Kaolinite	$(\text{OH})_6\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$
Sulfide	Pyrite	FeS_2
Carbonates	Dolomite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	Ankerite	$2\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$
	Calcite	CaCO_3
Silica	Quartz	SiO_2

2.1.2 สสารประกอบแร่ธาตุ

ส่วนที่เป็นแร่ธาตุของถ่านหิน ซิลิกอน เป็นธาตุที่พบมากที่สุด (1) นอกจากนี้ยังมีอลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียมและโปตัสเซียม ธาตุเหล่านี้รวมตัวกันเป็นสารประกอบหรือรวมกับอะตอมของธาตุอื่น ๆ ให้สารประกอบต่าง ๆ มากมาย ส่วนประกอบแร่ธาตุและส่วนประกอบอินทรีย์อาจอยู่รวมกัน หรือผสมกันอย่างหนาแน่นหรือหลวม ๆ ถ้าอยู่รวมกันแน่นมากการแยกเอาแร่ธาตุออกไปจากส่วนที่เป็น coal matrix โดยวิธีทางกายภาพทำได้ยากมากหรือทำไม่ได้

ดิน (clay) เป็นหมู่แร่ธาตุที่มีมากที่สุด (1) แร่ธาตุที่มีมากในหมู่นี้เป็น Illnite และ Kaolinite Kaolinite เป็นแร่ที่มีน้ำอยู่ในผลึก 14% และ Illnite มีน้ำในผลึก 4.5 % หมู่แร่ธาตุต่าง ๆ ที่มีในถ่านหินแสดงในตารางที่ 2.3 ซึ่งนอกจาก Clay แล้วยังพบแร่ซัลไฟด์ คาร์บอเนต และซิลิกา เป็นต้น

ในการปรับปรุงคุณภาพถ่านหิน ธาตุที่ให้ความสำคัญมากคือ กำมะถันซึ่งเป็นสารที่เป็นมลพิษมาก กำมะถันมีรูปแบบต่าง ๆ มากมายและอยู่กระจัดกระจายทั้งในส่วน maceral และส่วนประกอบแร่ธาตุ โดยปกติแบ่งกำมะถันในถ่านหินออกเป็น 2 หมู่คือ กำมะถันอินทรีย์และกำมะถันอนินทรีย์ ส่วนใหญ่แสดงปริมาณกำมะถันของถ่านหินในรูปของกำมะถันรวม กำมะถันซัลเฟต กำมะถันไพไรต์ และกำมะถันอินทรีย์ ซึ่งในส่วนแร่ธาตุกำมะถันที่พบเป็นปริมาณน้อยมาก คือ กำมะถันซัลเฟต

2.1.3 กำมะถันไพไรต์ (pyritic sulfur)

กำมะถันไพไรต์มีอยู่ในถ่านหินในลักษณะของสารประกอบโลหะซัลไฟด์ พบในลักษณะแร่ที่พบมากที่สุดคือ แร่ไพไรต์ (pyrite) และแร่มาร์คาไซต์ (marcasite) มีสูตรทางเคมีคือ FeS_2 พบในลักษณะผลึกหรือกลุ่มของผลึก (fromboid) ไพไรต์และมาร์คาไซต์มีรูปร่างผลึกแตกต่างกัน ไพไรต์มีรูปร่างผลึก cubic มาร์คาไซต์มีรูปร่างผลึก rhombic (3,4) โดยปกติมักรวมเรียกโลหะซัลไฟด์ที่พบในถ่านหินว่าไพไรต์ ไพไรต์อยู่แยกเป็นอิสระและกระจายอยู่ในส่วนของ maceral และส่วนของแร่หรืออาจรวมกันเป็นกลุ่มเป็นแถบ กำมะถันไพไรต์ที่มีขนาดเล็กมากอาจแทรกอยู่ในโครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหิน การขจัดกำมะถันไพไรต์ที่เล็กมากจึงเป็นไปได้ยาก ในขณะที่วิธีทางกายภาพสามารถขจัดกำมะถันไพไรต์ที่มีขนาดใหญ่ได้ วิธีที่ขจัดกำมะถันไพไรต์ที่มีขนาดเล็กคือวิธีทางเคมี ซึ่งวิธีการนี้จะต้องไม่ทำลายโครงสร้างอินทรีย์

ของถ่านหิน ขนาดของไพไรต์ปรากฏในถ่านหินมีหลายรูปแบบคือ (1)

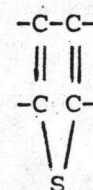
1. Epigenetic : ขนาดใหญ่มากกว่า 50 ไมครอน
2. Syngenetic : เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กมากขนาด 5-50 ไมครอน
3. Finely intergrown และ Ultrafine pyrite : ผลึกขนาดเล็กมาก มีขนาดน้อยกว่า 5 ไมครอน

2.1.4 กำมะถันซัลเฟต (sulfate sulfur)

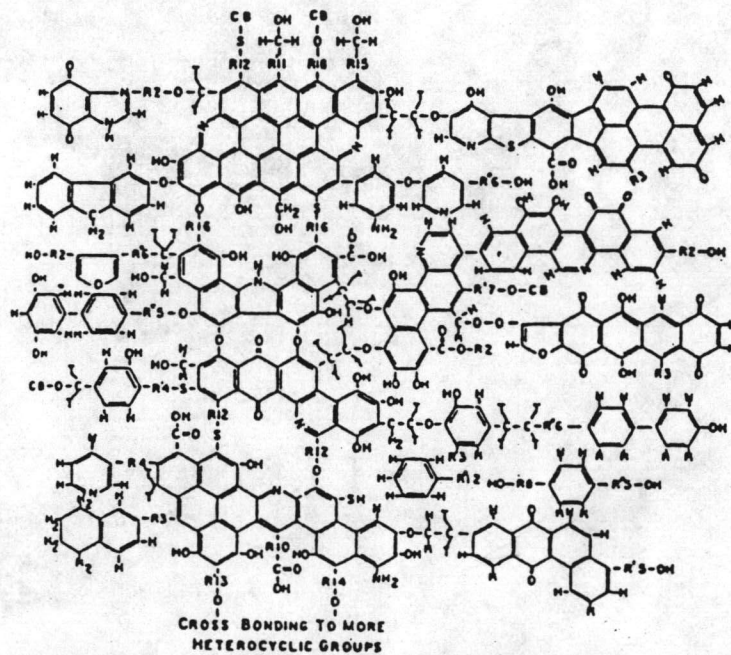
พบกำมะถันซัลเฟตในถ่านหินในลักษณะของโลหะซัลเฟต (1,2,4) เช่น ลาร์-ประกอบแคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) ลาร์ประกอบซัลเฟตของเหล็ก ทองแดง แมกนีเซียม เป็นต้น หรืออาจพบในลักษณะแร่ เช่น ยิบซั่ม (gypsum) ปกติพบว่กำมะถันซัลเฟตมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับกำมะถันไพไรต์และกำมะถันอินทรีย์

2.1.5 กำมะถันอินทรีย์ (organic sulfur)

กำมะถันอินทรีย์มีกระจัดกระจายทั่วไปในถ่านหิน ประกอบอยู่ในลักษณะที่เป็น โครงสร้างพันธะเคมีหลายรูปแบบที่สลับซับซ้อน นักวิจัยหลายคนพยายามทดลองศึกษาหา ลักษณะโครงสร้างที่แท้จริงของกำมะถันอินทรีย์จากถ่านหินแหล่งต่าง ๆ กำมะถันอินทรีย์หรือกำมะถันอะตอมที่รวมเป็นโครงสร้างในโครงสร้างอินทรีย์ของถ่านหิน ส่วนมากเป็นลาร์ประกอบ heterocyclic ; $=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}=\text{}$ thioether ; $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$ mercaptan ; $\text{R}-\text{S}-\text{H}$ และ thiophenol ; $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ ลาร์ประกอบเหล่านี้มีพันธะที่เสถียรมาก (1,4) ตัวอย่างลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของลาร์ประกอบพวก mercaptan, sulfide และ heterocyclic ring structure ที่ประกอบอยู่ในโครงสร้างของถ่านหินดังแสดงในรูปที่ 2.4 และตัวอย่างลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของลาร์ประกอบพวกไธออีลไฟด์ที่ประกอบอยู่ในโครงสร้างของถ่านหินดังแสดงในรูปที่ 2.5 กำมะถันอินทรีย์พวกลาร์ประกอบ heterocyclic พบมากที่สุด และเป็นลาร์ประกอบที่มีพันธะที่เสถียรมากที่สุด โครงสร้างเป็น

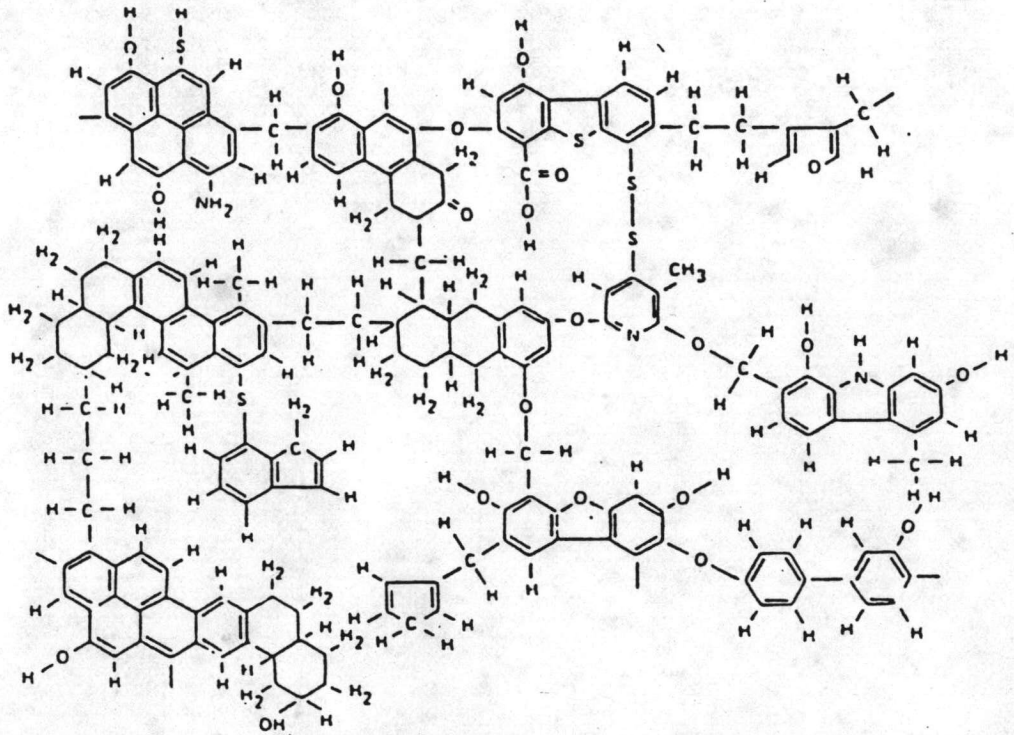


เนื่องจากลาร์ประกอบ heterocyclic ของกำมะถันอินทรีย์เสถียรมากจึงต้องการปฏิกิริยาเคมีที่รุนแรงและเฉพาะมากในการทำลายหรือขจัดลาร์ประกอบพวกนี้ ซึ่งปฏิกิริยานี้ต้องไม่ทำลาย



- RⁿN = Alicyclic rings of N carbons.
- RN = Alkyl side chain of N carbons.
- RⁿN = 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 2.4 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวก mercaptan, ซัลไฟด์ และ heterocyclic ring structure ในโครงสร้างของถ่านหิน (4)



รูปที่ 2.5 ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกโตซิลไฟด์ไน
โครงสร้างของถ่านหิน (4)

โครงสร้างอินทรีย์ของท่านหินอย่างรุนแรง ปฏิกริยาที่เหมาะสมในการขจัดกำมะถันไพไรต์ใช้ไม่ได้กับกำมะถันอินทรีย์ เพราะกำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างที่เสถียรกว่าและไม่ไว (reactive) กับปฏิกริยาเท่าไพไรต์

เนื่องจากโครงสร้างที่ซับซ้อนของกำมะถันอินทรีย์ และวิธีการวิเคราะห์ปริมาณไม่ สามารถวิเคราะห์ได้โดยตรงขาดความแม่นยำ ค่าปริมาณกำมะถันอินทรีย์คำนวณได้จากค่ากำมะถันรวมหักออกด้วยกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟต ถ้าการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวมกำมะถันไพไรต์และกำมะถันซัลเฟตผิดพลาดแล้ว จะทำให้ค่ากำมะถันอินทรีย์ผิดพลาดมากยิ่งขึ้น จากสาเหตุเหล่านี้ทำให้การคำนวณประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันไม่แน่นอนด้วย นอกจากการวิเคราะห์เชิงปริมาณแล้ว การวิเคราะห์เชิงคุณภาพแสดงโครงสร้างและส่วนประกอบของกำมะถันอินทรีย์ยังไม่ใช่ที่แน่ชัดเช่นการทดลองทำ pyrolysis ท่านหินที่มีสารระเหยสูงที่อุณหภูมิ 150⁰ C จะให้กำมะถันอินทรีย์พวก methylthiophene และ dibenzathio-
phene (1)

2.2 การขจัดกำมะถัน

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วกำมะถันในท่านหินส่วนใหญ่แบ่งเป็น 2 รูปคือกำมะถันอินทรีย์และกำมะถันไพไรต์ กำมะถันไพไรต์กระจายอยู่ในส่วนของแร่และส่วนของ maceral กำมะถันไพไรต์ที่พบมักเป็น pyrite และ marcasite ส่วนกำมะถันอินทรีย์ส่วนใหญ่อยู่ในโครงสร้างของ maceral ในการใช้กระบวนการขจัดกำมะถันโดยกระบวนการทางกายภาพไม่สามารถขจัดกำมะถันอินทรีย์ออกมาได้แต่สามารถขจัดกำมะถันไพไรต์ได้ ส่วนกำมะถันอินทรีย์สามารถขจัดโดยใช้กระบวนการทางเคมีอย่างเดียว ซึ่งกระบวนการที่ใช้ต้องเลือกทำลายเฉพาะกำมะถันและไม่ทำลายโครงสร้างทางอินทรีย์หรือ maceral และกำมะถันที่ขจัดได้จะปรากฏในสารละลายหรือของเหลวที่ใช้ทำปฏิกริยา

2.2.1 วิธีขจัดกำมะถันทางกายภาพ (Physical Method)

วิธีที่นิยมใช้ มี 2 วิธีคือ Wet Method และ Dry Method โดยใช้สมบัติของความหนาแน่นและสมบัติทางผิว (surface properties) ในการขจัดกำมะถันส่วนใหญ่เป็นในรูปของปริมาณถ้ำ (5) ค่าใช้จ่ายในกระบวนการค่อนข้างสูงที่ค่าทำความสะอาดและค่าใช้จ่ายในการทำท่านหินแห้ง ซึ่งในกระบวนการจำเป็นต้องบดท่านหินให้มีขนาดเล็กเพื่อให้กำมะถันไพไรต์และแร่อื่น ๆ แยกตัวออกมา ตารางที่ 2.4 แสดงกระบวนการทางกายภาพต่าง ๆ

ตารางที่ 2.4 กระบวนการทำความสะอาดถ่านหินโดยวิธีทางกายภาพ (5)

Method of separation	Size of typical feed	Status of use
Wet methods		
Washing		
Jigs, launders	4 to 1/4 in.	Commercial
Concentrating table	3/8 in. to 35 mesh	Commercial
	-30 mesh	Experimental
Hydrocyclone	-1/4 in.	Commercial
Concentrating spiral	-30 mesh	Commercial and experimental
Dense medium		
Laminar flow	4 to 1/4 in.	Commercial
Cyclone	3/8 in. to 32 mesh	Commercial
Froth flotation		
Conventional	-28 mesh	Commercial
Two-stage vacuum	-28 mesh	Pilot plant
	-14 mesh	Experimental
Oil agglomeration		
Trent	-28 mesh	Experimental
Convertol	-325 mesh	Pilot plant
Spherical agglomeration	-200 mesh	Commercial in Canada
Selective flocculation	40 μ m or less	Experimental
Dry methods		
Air concentration		
Jigs, tables, launders	3/8 in. to 48 mesh	Use diminishing
Classifiers	80% -200 mesh	Commercial and experimental
Centrifugal	70% -200 mesh	Experimental

ของการทำความสะอาดถ่านหินขนาดของถ่านหินที่ไ้และสภาวะของกระบวนการ เช่น สภาวะการ -
ทดลอง โรงงานจำลองหรือกระบวนการเชิงพาณิชย์

สำหรับการศึกษาวิธีสกัดกำมะถันทางกายภาพที่สหรัฐอเมริกา Kilgroe (5) ได้สรุป
วิธีการสกัดกำมะถันของแต่ละกระบวนการในตารางที่ 2.5 ซึ่งกระบวนการต่าง ๆ นี้ศึกษาและ
ทดลองไ้กับถ่านหินของสหรัฐอเมริกา ซึ่งอาจจะให้ผลในการสกัดกำมะถันและเสียค่าใช้จ่าย
แตกต่างกับถ่านหินจากแหล่งอื่น ๆ เนื่องจากความแตกต่างของถ่านหินแหล่งต่าง ๆ โดยทั่วไป
แล้วสามารถสกัดกำมะถันไพไรต์ 32.7 - 65.5 % สำหรับ Wet method และสกัดกำมะถันไพไรต์ได้
38.4-38.1 % สำหรับ Dry-method ผลของกระบวนการนี้ได้ถ่านหินที่สะอาดแล้ว (clean
coal) เป็นปริมาณ 67.7 - 95.2 % สำหรับ Wet method ซึ่งมีปริมาณเถ้า 5.1 - 18.0 %
และได้ส่วน refuse ประมาณ 4.8 - 32.3 % ซึ่งมีเถ้าสูง 43.1 - 79.8 % Dry
method ได้ถ่านหินที่ทำความสะอาด 47.3 - 90.0 % ซึ่งมีปริมาณเถ้าสูง 12.5 - 16.5 %
ได้ส่วน refuse 10.0 - 52.7 % และมีเถ้าใน refuse 38.3 - 81.7 %

2.2.2 วิธีสกัดกำมะถันทางเคมี

การสกัดกำมะถันโดยกระบวนการทางเคมีโดยให้ถ่านหินทำปฏิกิริยากับสารเคมีภายใต้
อิทธิพลทางกายภาพต่าง ๆ เช่น ความร้อนและความดัน ปฏิกิริยาที่ไ้ต้องเลือกทำปฏิกิริยา
กับกำมะถันเท่านั้น และความร้อนที่ไ้ในกระบวนการต้องไม่ทำลายโครงสร้างอินทรีย์ ซึ่งเป็น
ส่วนที่ให้พลังงานเช่น ถ่านหินบิทูมินัสละลายตัวที่อุณหภูมิ 325° - 350° ซ ดังนั้นอุณหภูมิสูงที่สุดที่
ไ้สำหรับการสกัดกำมะถันในถ่านหินบิทูมินัสคือ 300° ซ (6)

แม้ว่าปฏิกิริยาเคมีของการสกัดกำมะถันสามารถเกิดได้ในสภาวะที่เป็นก๊าซแต่การ
ทำปฏิกิริยาโดยให้อนุภาคถ่านหินแขวนลอยในของเหลวทำงานง่ายกว่า การทำปฏิกิริยาจะทำที่ปริมาตร
ของเหลวคงที่จากกฎของ Le Chatelier (5) การเพิ่มอิทธิพลของความดันจึงไม่สำคัญมากนัก
ปฏิกิริยาที่ไ้ก๊าซมักเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน และก๊าซที่ไ้คือก๊าซออกซิเจนหรืออากาศ อย่างไรก็ตาม
ก็ตามสิ่งที่สำคัญที่สุดที่พิจารณาและต้องการให้เกิดคือตัวทำปฏิกิริยา (reactant) จะแพร่ซึม
เข้าไปทำปฏิกิริยากับอนุภาคของถ่านหินและแพร่ออกมาหลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้ว ซึ่งอัตราเร็ว
ของการแพร่ซึมผ่านช้ามาก ปฏิกิริยาล้วนใหญ่จึงมักเป็นแบบ diffusion controlled เวลา
ที่ไ้ในการทำปฏิกิริยาสามารถลดได้โดยการไ้ถ่านหินขนาดเล็กและให้อัตราเร็วในการกวนสูง

ตารางที่ 2.5 กระบวนการขจัดกำมะถันโดยวิธีทางกายภาพ (5)

Machine	Raw feed size (mm)	Clean coal		Refuse		Pyritic sulfur removal (%)
		Yield (%)	Ash (%)	Yield (%)	Ash (%)	
Wet methods						
Fine coal jig	10-0.5	90.8	7.7	9.2	78.0	53.0
Concentrating tables	6-0	89.6	14.1	10.4	79.8	32.7
		85.2	10.5	14.8	74.9	53.7
Froth flotation	<0.75	81.3	11.7	18.7	70.0	57.7
		95.2	8.4	4.8	72.0	38.9
Hydrocyclones	6-0.6	80.0	5.1	20.0	60.5	39.0
		67.7	13.1	32.3	70.7	65.5
Laundry	<3	84.7	11.5	15.3	43.1	42.8
High-intensity magnetic separator	<1	82.2	14.9	17.8	45.9	60.2
		80.0	17.5	20.0	44.0	43.5
		80.0	18.0	20.0	67.0	33.0
Dry methods						
Deduster		62.9	16.8	37.1	38.3	38.4
Electrostatic precipitator		80.0	12.5	20.0	41.0	71.0
		90.0	16.5	10.0	47.0	49.9
High-intensity magnetic drum		80.0	14.5	20.0	74.0	69.0
Dry-flow separator		47.3	29.3	52.7	54.2	81.7

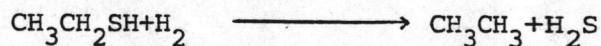
Meyer (5) เลื่อนกระบวนการทางเคมีต่าง ๆ ในตารางที่ 2.6 ทั้งสถานะและ การพัฒนาของแต่ละกระบวนการ กระบวนการที่มีการพัฒนามากคือกระบวนการ TRW และ กระบวนการ Magnex กระบวนการทางเคมีต่าง ๆ นี้ใช้ตัวทำปฏิกิริยาต่างกัน เช่น $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NaOH , Na_2CO_3 , O_2 , air, Cl_2 , น้ำ ซึ่งอาจทำปฏิกิริยาที่ความดันสูงหรือความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ $10-260^\circ\text{C}$ เวลา $\frac{1}{4}$ - 24 ชม. สามารถลดปริมาณได้ในถ่านหินได้ 0-40 % (เฉพาะกระบวนการ Magnex) ลดปริมาณกำมะถันไพไรต์ได้ 90 % ลดปริมาณกำมะถันอินทรีย์ 0-50 % กำมะถันที่ขจัดได้อยู่ในรูปสารประกอบซัลเฟตของเหล็ก, ธาตุกำมะถัน, ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ อิบซิม และกรดซัลฟูริก ซึ่งส่วนใหญ่แล้วในกระบวนการเคมีเหล่านี้ มักทำในลักษณะโรงงานจำลองและในห้องทดลองเท่านั้น

2.2.3 การขจัดกำมะถันอินทรีย์

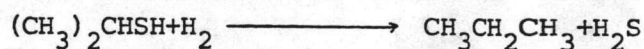
กำมะถันอินทรีย์ในรูปต่าง ๆ สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ออกซิเดชันหรือ ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ก. ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (6,8) เป็นปฏิกิริยาที่ก๊าซไฮโดรเจนทำ ปฏิกิริยากับกำมะถันอินทรีย์ ในรูปต่าง ๆ แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

ethanethiol



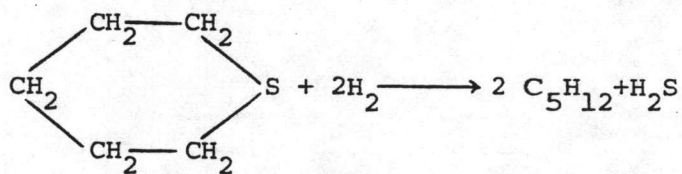
2-propanethiol



3-thiapentane



thiacyclohexane



3,4 dithiahexane



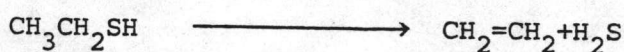
ตารางที่ 2.6 กระบวนการทางเคมีในการขจัดกำมะถัน (5)

Process	TRW [100]	Magnex [101]	Battelle [102]	Ledgemont [103]	Ames [104]	PERC [105]	JPL [106]	KVB [107]	GE [108]	ARCO [109]
Method	Acid leach	Dry chemical pre-treatment plus magnetic separation	Caustic leach	Oxygen/ ammonia leach	Oxygen/ sodium carbonate leach	Air/water leach	Chlorine/ water leach	Dry oxidation	Micro-wave caustic leach	Two-stage chemical oxidation
Reagent(s)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ , H ₂ O, O ₂ , acetone	Fe(CO) ₅	NaOH, Ca(OH) ₂ , H ₂ O, CO ₂	O ₂ , H ₂ O, NH ₃ , lime	O ₂ , H ₂ O, Na ₂ CO ₃ , lime	Air, H ₂ O, lime	Cl ₂ , H ₂ O, CH ₂ Cl ₂	O ₂ , N ₂ , NO, H ₂ O, NaOH	H ₂ O, NaOH	N.A. ^a
Pressure (psia)	15-80	Atmospheric	350-2,500	0-1000	0-1000	500-1500	Atmospheric	15-300	Atmospheric	N.A.
Temperature (°C)	90-135	150-200	220-350	10-230	10-230	150-200	65-95	40-260	N.A.	N.A.
Retention (hr)	1/2-10	1/10-1	1/4-1/2	1/4-24	0-1	0-1	2-4	1	N.A.	N.A.
Ash reduction	0	Up to 40	0	0	0	0	0	0	N.A.	N.A.
Pyritic sulfur reduction (%)	90	90	90	90	90	90	90	90	N.A.	95
Organic sulfur reduction (%)	0	0	Up to 40	Up to 25	Up to 25	Up to 40	Up to 50	Up to 40	N.A.	40
Sulfur product	Iron sulfates, elemental sulfur	Dry sulfurous mineral matter	H ₂ S, elemental sulfur	Gypsum	Gypsum	Gypsum	H ₂ SO ₄	Gypsum	N.A.	N.A.
Status	Pilot plant, 8 tons/day	Pilot unit, 200 lb/day	Pilot unit, 0.25 ton/year	Inactive	Bench scale	Bench scale design of continuous unit	Bench scale	Inactive	Bench scale	Laboratory

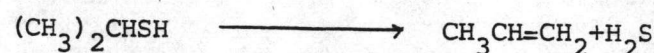
^aN.A., not available.

ข. ปฏิกิริยาดีคคอมโพลีชัน (6,8) เป็นปฏิกิริยาละลายตัวของกำมะถันอินทรีย์โดยอาศัยความร้อนที่อุณหภูมิสูง ให้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

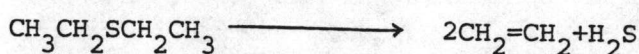
ethanethiol



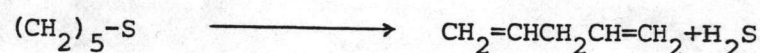
2-propanethiol



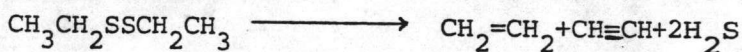
3-thiapentane



thiacyclohexane



3,4-dithiahexane



ปฏิกิริยาดีคคอมโพลีชัน เกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังมีอิทธิพลอื่น ๆ

ที่เกี่ยวข้องคือ

- อัตราการให้ความร้อนมีผลต่อปฏิกิริยาดีคคอมโพลีชันของกำมะถันอินทรีย์ในการละลายตัวให้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

- ประมาณ $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{3}$ ของกำมะถันอินทรีย์ละลายตัวให้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิ 500°C

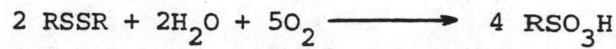
- กำมะถันอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็นสารประกอบพวก heterocyclic มีพันธะที่เสถียรมาก ปฏิกิริยาดีคคอมโพลีชันของสารประกอบพวกนี้ จึงเกิดยากกว่าพวกพันธะ C-S ซึ่งละลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิไม่สูงนัก

ค. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (6,8) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้สารเคมีเป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น ออกซิเจนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำปฏิกิริยากับกำมะถันอินทรีย์ในรูปต่าง ๆ แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบพวกกรดซัลฟอนิก (sulfonic acid) ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

สารประกอบพวก mercaptan

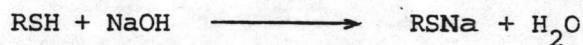


สารประกอบพวกซัลไฟด์



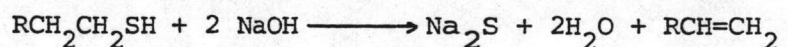
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันอินทรีย์ ในรูปสารประกอบ thiol และ disulfide ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่สภาวะปกติ พบว่าพวกสารประกอบที่มีพันธะ C-S ธรรมดา กับพวกที่เป็น ring structure สามารถที่จะทำปฏิกิริยาแล้วให้กรดซัลโฟนิค ทั้งคู่

ง. ปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (8,9) ปฏิกิริยานี้ ถูกนำมาใช้นานแล้วคือ ใช้ในการขจัดสารประกอบพวก mercaptan ออกจาก gasoline ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



การละลายของสารประกอบ mercaptan ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลดลง เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น

กรณีสารประกอบ mercaptan ในถ่านหินปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



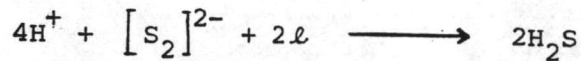
กรณีสารประกอบซัลไฟด์ในถ่านหิน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



2.2.4 การขจัดกำมะถันไพไรต์

กำมะถันไพไรต์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution) ปฏิกิริยาการทำให้เป็นกลางด้วยกรดหรือด่าง (Acid-base neutralization) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปฏิกิริยารีดักชันและปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

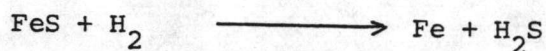
ก. ปฏิกิริยา Acid-base neutralization (5) ส่วนใหญ่เป็น กระบวนการล้างถ่านหินด้วยกรด ใช้ในการล้างแร่ออกไปจากถ่านหิน แต่ไม่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์



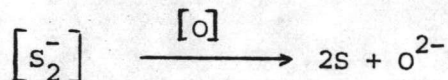
ข. ปฏิกิริยาไฮโดรซิเนชัน (6,8) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจน ทำปฏิกิริยากับกำมะถันไพไรต์ในถ่านหิน แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบซัลไฟด์ของเหล็กกับ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์



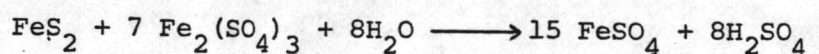
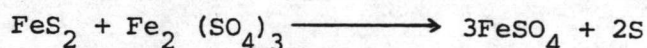
ที่อุณหภูมิสูงกว่า 230°C ปฏิกิริยาสามารถดำเนินต่อไปได้



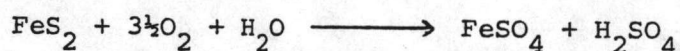
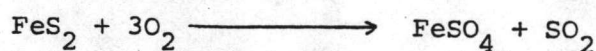
ค. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (6,8) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้สารเคมีที่มีสมบัติ เป็นตัวออกซิไดส์ เช่น สารประกอบพวก เพอร์ริกซัลเฟต $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ สารละลายเพอร์ริก คลอไรด์ (FeCl_3) และออกซิเจน ทำปฏิกิริยากับกำมะถันไพไรต์ในถ่านหินให้ผลิตภัณฑ์เป็น ธาตุกำมะถันอิสระหรือซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) กับเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) ดังปฏิกิริยา



กรณีที่ใช้กำมะถันซัลเฟตในการขจัดกำมะถันไพไรต์ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

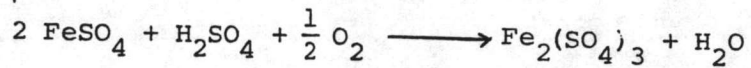


กรณีใช้ออกซิเจนในการขจัดกำมะถันไพไรต์ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

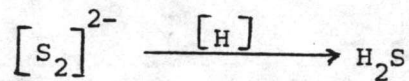


นอกจากนี้ในการใช้ก๊าซออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันในถ่านหิน เกิดปฏิกิริยาที่สำคัญอีกปฏิกิริยาหนึ่งคือ ปฏิกิริยาที่ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับสารละลายของเกลือ เฟอร์รัส (Fe^{2+}) แล้วให้สารละลายเกลือเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ ดังนั้น ปฏิกิริยานี้จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการนำสารละลายกลับมาใช้ประโยชน์ได้อย่างต่อเนื่อง

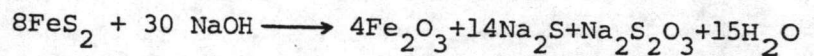
(Regeneration)



ง. ปฏิกริยารีดักชัน หรือปฏิกริยา Hydrodesulfurization (5,6,8) ปฏิกริยานี้กำมะถันไพไรต์สลายตัวให้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ เช่น กระบวนการ coal gasification และ liquefaction ปฏิกริยาที่เกิดคือ

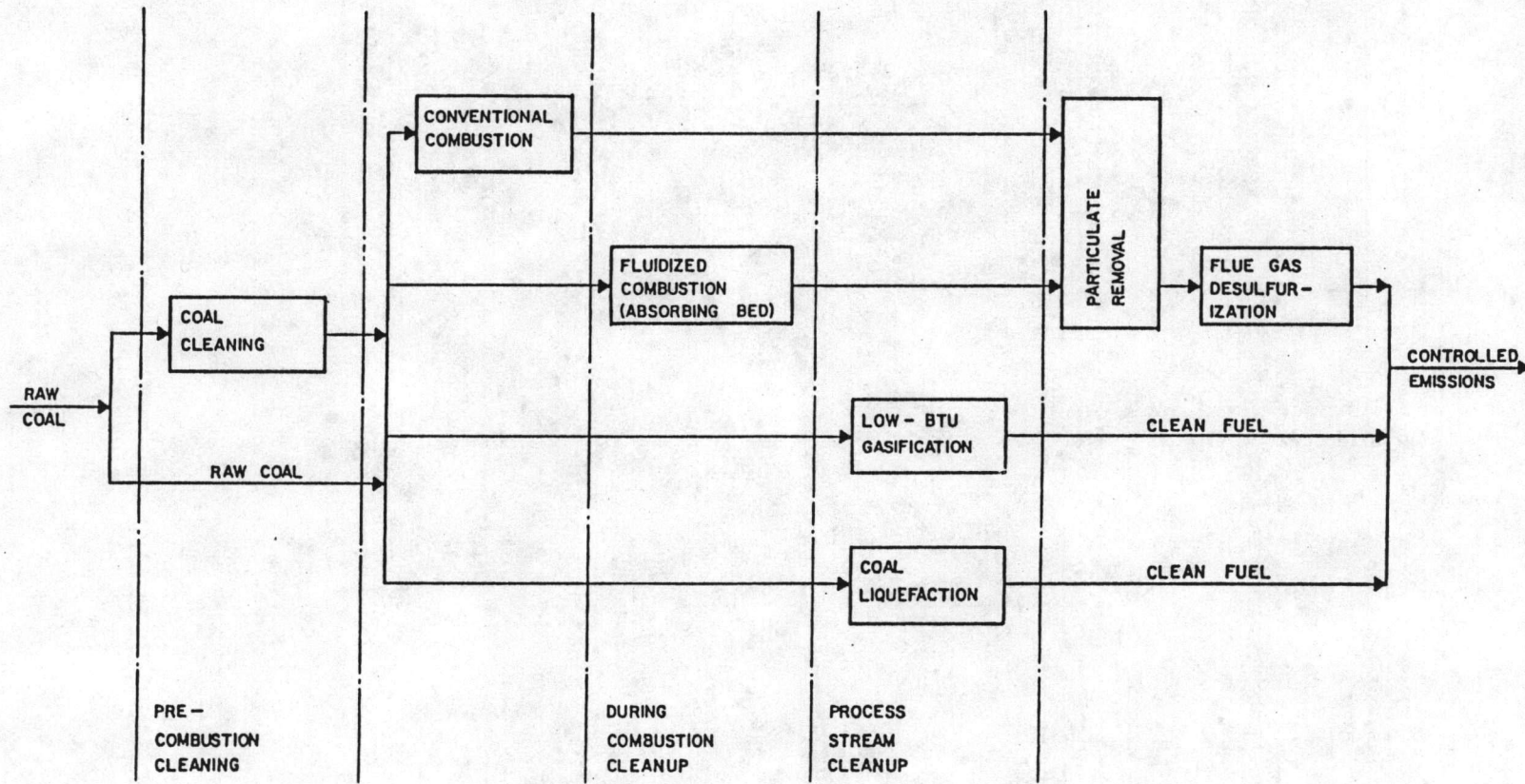


จ. ปฏิกริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (9) ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาที่กำมะถันไพไรต์ ในถ่านหินทำปฏิกริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วแยกกำมะถันออกมาในรูปผลิตภัณฑ์เกลือ



2.3 กระบวนการในการขจัดกำมะถัน

ถ่านหินที่ได้จากเหมืองมักเจือปนด้วยสิ่งสกปรกหรือสิ่งที่ไม่ต้องการ เช่น เศษหินดินต่าง ๆ ซึ่งมีตั้งแต่ขนาดเล็กมากเป็นผงละเอียดจนถึงขนาดใหญ่ ส่วนที่จำเป็นต้องแยกออกจากส่วน maceral ที่ให้พลังงานคือส่วนที่เป็นแร่ธาตุ นอกจากนี้การเตรียมถ่านหินยังจำเป็นต้องควบคุมความชื้น ปริมาณเถ้า เพื่อให้เหมาะสมกับการขนส่ง การเก็บและการใช้งาน (5) ส่วนของแร่ธาตุที่สำคัญมากคือ กำมะถันซึ่งกระจายอยู่ในถ่านหินหลายรูปแบบสัณฐานและขนาด ปัจจุบันงานวิจัยต่าง ๆ ได้พยายามศึกษากระบวนการขจัดกำมะถันที่สามารถใช้งานได้คุ้มค่าในเชิงพาณิชย์ กระบวนการที่ควบคุมและลดปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์มีหลายกระบวนการเช่น กระบวนการใช้สารเคมีดูดซึม (scrubbing) ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จาก stack gas หรือใช้ dolomite และ limestone ผสมในถ่านหินแล้วทำการเผาไหม้แบบฟลูอิดไอเซชัน (fluidization) ทั้งสองกระบวนการนี้เสียค่าใช้จ่ายสูง การควบคุมกระบวนการยากอีกกระบวนการหนึ่งที่คิดว่าน่าจะให้ผลดีในการขจัดกำมะถันคือ การขจัดกำมะถันก่อนนำถ่านหินไปเผาไหม้ (Precombustion Cleaning, PCC) (5) การเลือกกระบวนการในการขจัดกำมะถันสิ่งที่ต้องคำนึงถึงอันดับแรกคือ ค่าใช้จ่าย ในรูปที่ 2.6 แสดงกระบวนการขจัดกำมะถันต่าง ๆ



รูปที่ 2.6 การควบคุมการปล่อย Flue Gas โดยกระบวนการทำความสะอาดและการเตรียมถ่านหิน (5)

เช่น การทำความสะอาดถ่านหินก่อนนำไปเป็นเชื้อเพลิง การนำถ่านหินไปเผาไหม้โดยตรงแล้ว
ใช้สารเคมี ดูดซิมก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ หรือการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินโดยกระบวนการ
gasification และ liquefaction ในการเลือกใช้การขจัดกำมะถันให้มีขอบเขตเพียงใด
จะขึ้นอยู่กับความต้องการในการใช้งาน ส่วนใหญ่ในทางปฏิบัติมักมีการเตรียมและทำความสะอาด
ถ่านหิน เล่มอ ขั้นตอนแรกก็คือบดหรือทุบให้มีขนาดเล็กลงจากนั้นนำถ่านหินไปทำความสะอาดตาม
ความต้องการของงานและลักษณะของถ่านหิน

ค่าใช้จ่ายในกระบวนการเทียบกับค่ากระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นการใช้งานส่วนใหญ่ของ
ถ่านหิน หรือคิดจากราคาผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ในอุตสาหกรรม (5,6) ในการวิเคราะห์ปัญหานี้จะ
พิจารณาถึงปริมาณการใช้งาน ค่าใช้จ่าย หรือต้นทุนคงที่ (fixed cost) และค่าใช้จ่ายที่
ขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการตั้งแต่การเตรียม การขนส่ง การเก็บ การทำความสะอาด ซึ่ง
ขั้นตอนต่าง ๆ เหล่านี้ถูกควบคุมโดยคุณภาพของถ่านหินที่ต้องการใช้งานกับการผลิตกระแสไฟฟ้า
และการใช้ในอุตสาหกรรมอื่น ๆ

2.3.1 กระบวนการขจัดกำมะถันโดยวิธีทางกายภาพ

ในการขจัดกำมะถัน กำมะถันไพไรต์ขจัดได้ทั้งกระบวนการทางกายภาพและ
กระบวนการทางเคมี ซึ่งในการขจัดกำมะถันต้องการเครื่องมือและกระบวนการที่มีประสิทธิภาพ
ส่วนใหญ่ใช้สมบัติของความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) ระหว่าง
ถ่านหินส่วน maceral (Sp.Gr. = 1.15 - 1.5) และส่วนประกอบแร่ธาตุซึ่งส่วนใหญ่หมายถึง
ถึงกำมะถันไพไรต์ (Sp.Gr. = 4.8 - 5.0) (5) ในตารางที่ 2.7 แสดงสมบัติทางกาย-
ภาพของถ่านหินส่วน maceral ส่วนแร่และไพไรต์ ส่วนในตารางที่ 2.8 แสดงกระบวนการ
ในการขจัดกำมะถันไพไรต์ที่อยู่เป็นอิสระ เครื่องมือและลักษณะของถ่านหินที่ใช้ (5) กำมะถันที่
ขจัดได้มีขนาดใหญ่กว่า 10 ไมครอน ส่วนกำมะถันอินทรีย์ไม่สามารถขจัดโดยใช้กระบวนการทาง
กายภาพ เนื่องจากส่วนใหญ่กำมะถันอินทรีย์มีโครงสร้างหรือพันธะที่เสถียร กับโครงสร้างของ
ถ่านหิน จึงต้องใช้กระบวนการทางเคมีเฉพาะสำหรับปฏิกิริยาที่ไม่ทำลายโครงสร้างของถ่านหิน

กระบวนการทางกายภาพเป็นกระบวนการขจัดกำมะถันที่ใช้ได้ในเชิงพาณิชย์ โดย
ใช้หลักของความแตกต่าง ความถ่วงจำเพาะระหว่างถ่านหินและสิ่งเจือปน ขนาดของกำมะถันที่
ขจัดได้ส่วนใหญ่มีขนาด 35 ไมครอน ถ่านหินที่มีปริมาณกำมะถันสูง และมีกำมะถันไพไรต์ที่มี
ขนาดเล็กมาก สามารถแยกกำมะถันออกได้โดยบดถ่านหินให้มีขนาดเล็กมาก กระบวนการทาง

ตารางที่ 2.7 สมบัติทางกายภาพของถ่านหินส่วน maceral และส่วนแร่ (5)

Property	Coal macerals	Minerals (excluding pyrite)	Pyrite
Color	Black	Grey	Golden
Specific gravity	1.15-1.5	2.2-3.9	4.8-5.0
Reflectance (%)	0.5-7.5	4-8	42-47
Hardness (Mohs' scale)	2.1-2.5	2.0-4.5	6.0-6.5
Wettability (contact angle) (deg)	49-68	11-15	60-75
Magnetic susceptibility (cgs)	-0.5 to -0.6	-20 to +400	+40 to +65
Dielectric constant	2.0-2.5	4.7-7.8	5.2-8.5

ตารางที่ 2.8 กระบวนการและเครื่องมือที่ใช้ในการแยกถ่านไฟโรตที่เป็นอิสระออกจากถ่านหิน (5)

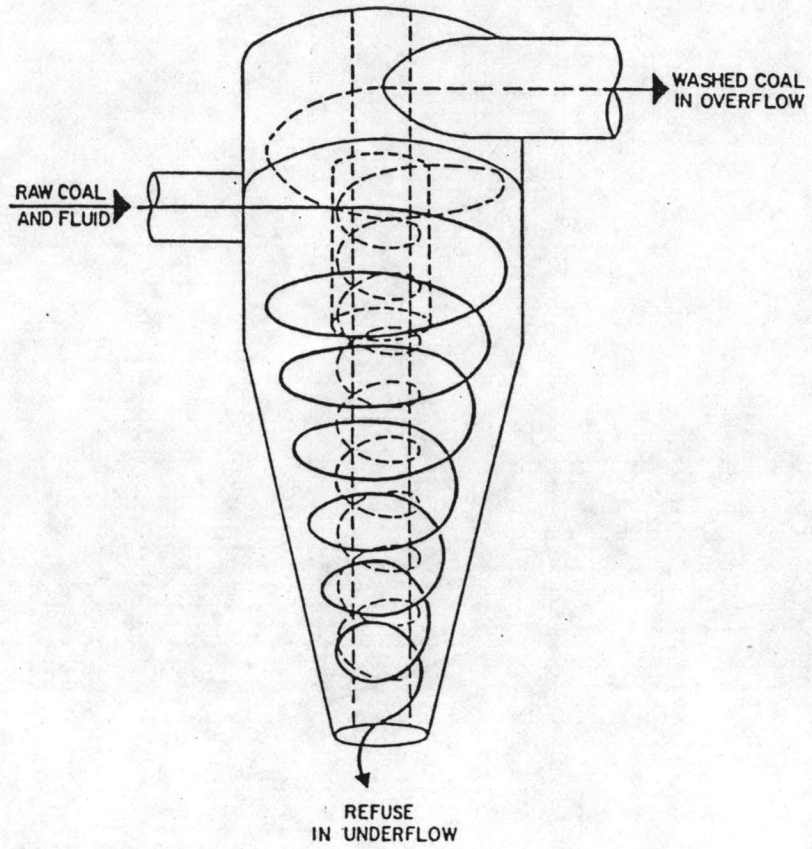
Process	Equipment	Feed	Effective size range	Effective specific gravity range	Machine capacity (tons/hr)
Dry	Air table	Fine coal	3/4 in.-48 mesh	1.70-2.00	150
Wet	Feldspar jig	Fine coal	1/2 in.-28 mesh	1.45-2.00	100
Hydraulic	Batac jig	Fine coal	3/4 in.-100 mesh	1.45-2.00	700
	Compound water cyclone	Fine coal	2 in.-150 mesh	1.30-1.90	65
Heavy media	Cyclone	Fine coal	1/4 in.-200 mesh	1.30-2.00	100
Interfacial	Froth flotation	Ultrafines	28 mesh-0	-	120
	Oil agglomeration	Ultrafines	100 mesh-0	-	35

กายภาพโดยทั่วไปที่เข้าได้ในเชิงพาณิชย์มักเป็นกระบวนการ Froth Flotation เป็นกระบวนการที่ไม่ใช้สมบัติความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะ สมบัติเฉพาะที่ใช้ในการแยกคือความแตกต่างของสมบัติเฉพาะที่ผิว (surface characteristic) ของถ่านหินและส่วนแร่ธาตุ กลไกของกระบวนการนี้ยังไม่เป็นที่เข้าใจมากนัก ปัจจุบันมีการทดลองปรับปรุงกระบวนการนี้ เพื่อให้เป็นประโยชน์ในการใช้งานมากขึ้น กระบวนการนอกจาก Froth Flotation แล้ว ยังมีกระบวนการ Oil Agglomeration กระบวนการ Gravity Separation และ กระบวนการ Chemical Comminution

2.3.1.1 Gravity Separation (5,7,10)

ในการแยกแร่ธาตุหรือสิ่งเจือปนออกจากถ่านหินโดยวิธี Gravity Separation media หรือสารที่ใช้แยกต้องเป็นสารที่เสถียร (stable) ตัวอย่าง media ที่ใช้แยกแร่ธาตุ เช่น กระบวนการ Lessing media ที่ใช้แยกเป็นสารละลายแคลเซียม-คลอไรด์เข้มข้น กระบวนการ Otisca ทดลองใช้ของเหลวอินทรีย์ ที่มีความถ่วงจำเพาะสูง หรือใช้สารละลายหรือสารเคมีผสมกันแล้วมีความหนาแน่นสูง media ที่ใช้อาจอยู่ในรูปสารแขวนลอย (suspension) เช่น ของแข็งแขวนลอยในของเหลว หรือของเหลวที่ไม่ละลายในกันและกัน ในกรณีนี้ media ที่ใช้แยกต้องมีความถ่วงจำเพาะสูงเท่ากับ 7.0 media ที่เป็นสารแขวนลอย ที่ใช้ในห้องทดลอง เช่น ธาตุทองแดงแขวนลอยใน tetrabromoethane

ปัจจัยที่ใช้ในการแยกแร่ธาตุออกไปจากถ่านหิน คือความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะ ระหว่างแร่ธาตุและถ่านหิน ประสิทธิภาพในการแยกที่ดีที่สุด เมื่อความถ่วงจำเพาะของของเหลวใกล้เคียงกับแร่ธาตุที่ต้องการแยกออกไป ตัวอย่างของกระบวนการแยกโดย Gravity Separation คือกระบวนการ Heavy media system หรือ heavy media hydrocyclone เป็นกระบวนการแยกที่ใช้ถ่านหินได้หลายขนาด ตั้งแต่ถ่านหินขนาดเล็ก 200 mesh จนถึงขนาด 2 นิ้ว วิธีการคือให้ถ่านหินกระจายในของเหลวที่มีความหนาแน่นอยู่ระหว่างถ่านหินที่สะอาดและแร่ธาตุหรือ refuse ที่ไม่ต้องการ เครื่องมือที่ใช้เป็น hydrocyclone ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยการป้อนของผลผลิตของถ่านหินและของเหลวเข้าไปในส่วนบนของ cylindrical section ในเครื่องมือ cyclone ซึ่งมีแกนหมุนอยู่ตรงกลางทำให้เกิดแรงหมุนในแนวตั้ง ส่วนแร่ธาตุ (Sp.Gr. 2.23 - 3.9 รวมไพไรต์ด้วย) และไพไรต์ (Sp.Gr. 4.8 - 5.0) มีความหนาแน่นมากกว่าถ่านหิน (Sp.Gr. 1.15-1.50)



รูปที่ 2.7 กระบวนการแยกกำมะถันไพไรต์และแร่ธาตุโดยใช้ Hydrocyclone (5)

จะถูกแยกและเคลื่อนที่ลงไปในส่วนล่างของ cyclone ส่วนถ่านหินที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าจะกระจายอยู่ตลอด cyclone และถูกแยกออกไปทางส่วนบนของ cyclone แรงจากการหมุนในแนวตั้ง $\frac{v^2}{r}$ มากกว่าแรงจากความโน้มถ่วงของโลก (gravitational force) ดังนั้นการแยกจึงเกิดจากความแตกต่างของความหนาแน่น (ในที่นี้ v คือ tangential velocity, r คือ radius of the cylindrical section) แรงที่ช่วยในการแยกคือ แรงลอยตัวของแต่ละอนุภาค ในกระบวนการแยกสามารถควบคุมกระบวนการโดยการเลือก cone angle และขนาดของทางออกทางส่วนล่างของ cyclone ซึ่งจะขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของถ่านหินด้วย สำหรับของเหลวหรือ media ที่ใช้แยกเป็น organic liquid หรือสารละลายเกลือบางชนิดซึ่งในการเลือก media ที่จะใช้ควรเป็นสารที่มีราคาถูก, เสถียร, chemically inert, ไม่กัดกร่อนเครื่องมือ, สามารถ recover กลับมาใช้ใหม่ได้, สามารถแยกออกจากถ่านหินและส่วน refuse ได้และมีความหนืดต่ำ ที่ความหนาแน่นที่ใช้ พบว่าประสิทธิภาพในการแยกโดย Gravity Separation สูงมาก ดังนั้นจึงใช้ควบคุมปริมาณกัมมะถันในถ่านหินได้ดี

2.3.1.2 Oil Agglomeration (5,7,10)

กระบวนการนี้ใช้หลักการแขวนลอยของถ่านหินในสารละลาย โดยการเติมน้ำมันในขณะที่มีอัตราเร็วของการกวนสูงมาก น้ำมันจะเลือกจับกับโมเลกุลของถ่านหินซึ่งเป็นโมเลกุลของสาร hydrophobic น้ำมันและถ่านหินมีสมบัติเป็น hydrophobic เหมือนกัน ทำให้รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (agglomerate) แยกออกจากส่วนที่เป็นสารละลาย ซึ่งส่วนแร่ธาตุยังคงอยู่ในสารละลาย ตัวอย่างเครื่องมือที่ใช้เช่น blender, paint shaker หรือถังกวนแบบง่าย ๆ (simple agitate tank) สำหรับประสิทธิภาพของกระบวนการนี้สามารถคำนวณค่าต่าง ๆ ดังนี้

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{Weight of Dry Product}}{\text{Weight of Dry Feed}} \times 100$$

$$\text{Ash Reduction (\%)} = \frac{\% \text{ Ash in Feed} - \% \text{ Ash in Product}}{\% \text{ Ash Product}} \times 100$$

$$\text{Sulfur Reduction (\%)} = \frac{\% \text{ Sulfur in Feed} - \% \text{ Sulfur in Product}}{\% \text{ Sulfur in Feed}} \times 100$$

$$\text{Oil Consumption (\%)} = \frac{\text{Weight of Oil Used}}{\text{Weight of Feed}} \times 100$$

ชนิดของน้ำมันที่ใช้และสมบัติต่าง ๆ เช่นในตารางที่ 2.9 การทดลองต่าง ๆ ให้ผลว่าการใช้น้ำมันลดลงเมื่อน้ำมันที่ใช้มีความถ่วงจำเพาะสูงขึ้น แต่ yield ที่ได้คงที่ และสามารถลดกำมะถันไฟโรต์ และถ้าได้มากที่สุด เมื่อน้ำมันอยู่ในช่วงความถ่วงจำเพาะ 0.82-0.84 ถ่านหินที่รวมตัวกับน้ำมันเป็น agglomerate แล้วจะลอยตัวแยกตัวออกจากสารละลาย ต่อไปทำการแยกเอาน้ำมันจากถ่านหินซึ่งเรียกว่า skimming ถ้ายขนาดของ agglomerate เล็กเกินไปต้องใช้น้ำมันมากขึ้นเพื่อให้ขนาดของ agglomerate ตารางที่ 2.9 สมบัติของ Petroleum Oil ที่ใช้ในกระบวนการ Oil Agglomeration (7)

Oil	Specific Gravity at 60° F	Viscosity (cs)	Pour Point (°F)
Kerosene	0.807	-	-
Heater oil	0.811	-	-
Furnace oil	0.855	2.08	-20
No.200 fuel oil,LLS	0.916	13.11	-20
No.5 light fuel oil,LLS	0.934	49.70	-10
No.5 heavy fuel oil,LLS	0.946	58.89	0
No.6 fuel oil,LLS	0.959	350.43	+30
No.6 fuel oil	0.973	297.17	+30

* Source of oils and data was Amoco Oil Co.

ใหญ่ขึ้นเพื่อให้แยกตัวออกจากสารละลายดีขึ้น การใช้ถ่านหินขนาดเล็กมากผลดีคือ การลดปริมาณกำมะถันและถ้าสูง นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่น ๆ ที่มีอิทธิพลต่อการแยกกำมะถันไฟโรต์ เช่น

- ความเข้มข้นของถ่านหินใน slurry พบว่า ถ้ามีความเข้มข้นเล็กลงมากเกินไป ระยะระหว่างถ่านหินที่จะเกิดการรวมตัวกันเป็น agglomerate มาก จึงเกิดการรวมตัวเป็น agglomerate ยาก ความเข้มข้นของถ่านหินที่เหมาะสมประมาณ 10 %

- ความเป็นกรดต่างของ slurry อยู่ในช่วง pH 7.5 - 8.5 ทำให้เกิด agglomerate ได้ดี

- ผลของสารเคมีอื่น ๆ ซึ่งอาจมีผลทำให้เกิดการรวมตัวของ agglomerate ได้ดีหรือไม่ดี ในการทดลองได้เติมสารเคมีต่าง ๆ พบว่ายังให้ผลไม่ชัดเจนนักขึ้นอยู่กับ pH ของ slurry ในขณะนั้นด้วยตัวอย่างเช่นการเติมสารละลายเฟอริกคลอไรด์สูงไปเล็กน้อย ทำให้เกิดการรวมตัวกันของ agglomerate มากขึ้น ที่ pH ในช่วง 5 - 10 ถ้าใช้ pH สูงกว่านี้การรวมตัวกันของ agglomerate ลดลง

- การใช้สารเคมีสำหรับเตรียมถ่านหินก่อนกระบวนการ เพื่อให้เกิดการแยก ก๊าซถ่านไฟไรต์จากถ่านหินได้ดีโดยออกซิไดซ์ก๊าซถ่านไฟไรต์ด้วยออกซิเจนในสารละลายอัลคาไล ซึ่งหลังจากปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้ว ก๊าซถ่านไฟไรต์มีสมบัติเป็น hydrophillic มากขึ้นและ ถูกขจัดออกไปจากถ่านหินง่ายขึ้น

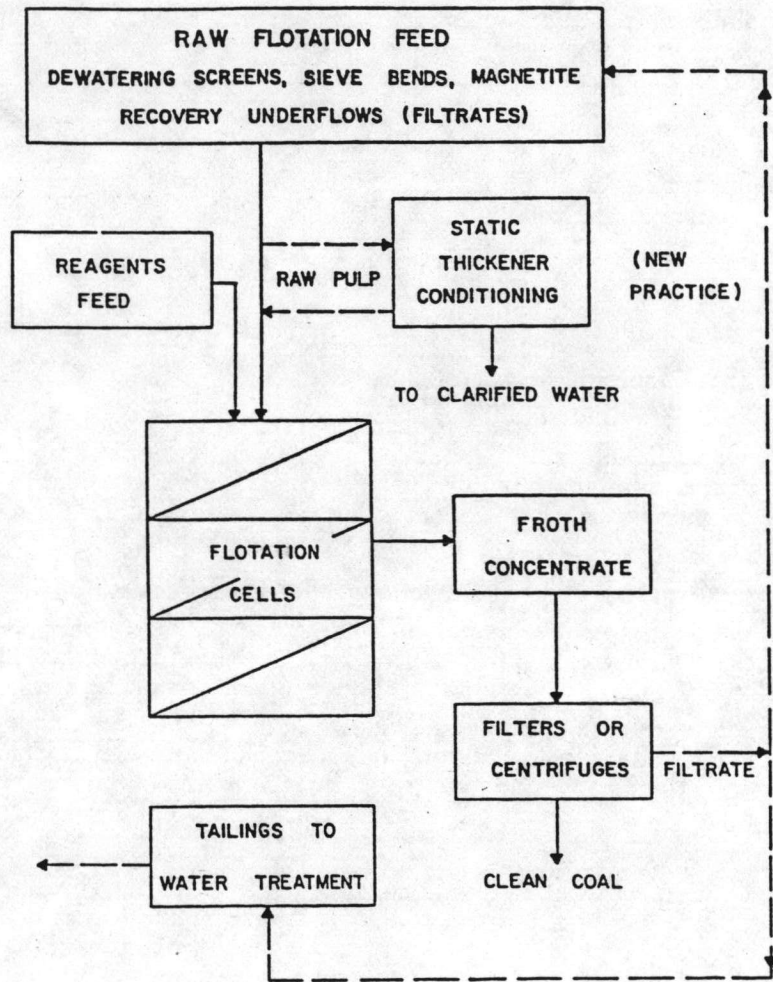
- ผลของการใช้ third component ที่นิยมใช้คือ ทราย (silica sand) ซึ่งเป็นสารที่มีสมบัติเป็น hydrophillic และหนักมาก silica sand รวมตัวหรือจับกับ ก๊าซถ่านไฟไรต์และจมตัวลง ทำให้การแยกไฟไรต์และ agglomerate ดี

- อัตราเร็วของการกวน ซึ่งมีอัตราเร็วในช่วงต่าง ๆ คือ ช่วง emulsify นั้นจะอยู่ในช่วง 1,500 - 2,000 รอบ/นาที สำหรับน้ำวนที่มีสูตรโมเลกุลเป็นเส้นตรง และถึงกวนรูปทรงกระบอก การใช้อัตราเร็วของการกวนขึ้นอยู่กับความหนืดของ slurry ด้วย

สภาวะที่เหมาะสมของการขจัดก๊าซถ่านและเถ้าโดยวิธี Oil Agglomeration จะเปลี่ยนแปลง สำหรับถ่านหินแหล่งต่าง ๆ

2.3.1.3 Froth Flotation (5,7,10)

กระบวนการ Froth Flotation ใช้ได้ดีมากกับถ่านหินที่มีขนาดเล็ก ในกระบวนการนี้ถ่านหินแขวนลอยอยู่ในน้ำ และผสมกับ frothing agent หรือกับสารเคมีชนิดอื่น ๆ เพื่อทำให้เกิดฟองอากาศ (air bubble) ทำให้ผิวถ่านหินซึ่งมีสมบัติ hydrophobic สามารถจับตัวกับฟองอากาศและลอยตัวไปส่วนบนของ Flotation Cell ส่วนแร่ธาตุ มีสมบัติเป็น hydrophillic ยังคงแขวนลอยอยู่ในส่วนที่เป็นสารละลาย ต่อจากนั้นทำให้เกิดการรวมตัวของ froth มากขึ้น (Froth concentrate) และนำไปผ่านการกรองเพื่อแยก filtrate ออกไป กระบวนการนี้ให้ถ่านสะอาด (clean coal) ดังแผนภูมิแสดง กระบวนการและขั้นตอนขจัดก๊าซถ่านและส่วนแร่ออกจากถ่านหินในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 กระบวนการ Froth Flotation (5)

ประสิทธิภาพของกระบวนการ Froth Flotation ขึ้นอยู่กับอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีจากถ่านหิน เช่นลักษณะถ่านหิน wettability ระหว่างถ่านหินและกัมมะถันไฟไรต์ ขนาดของถ่านหิน ความหนาแน่นของฟองอากาศ (pulp density) และ pH ของ flotation agent ปัญหาที่เกิดขึ้น คือมีไฟไรต์บางส่วนยังลอยติดไปกับถ่านหินและฟองอากาศ Yancy และ Taylor (5) เสนอว่า ควรมีการเตรียมถ่านหิน ก่อนนำไปเข้ากระบวนการ Froth Flotation โดยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกัมมะถันไฟไรต์ เพื่อให้กัมมะถันไฟไรต์มีสมบัติเป็น hydrophillic มากขึ้น อย่างไรก็ตาม pretreatment ด้วยวิธีนี้ทำให้สูญเสียปริมาณถ่านหินไปบ้างเล็กน้อย

การแยกกัมมะถันไฟไรต์ออกจากถ่านหินอาจทำได้ไม่ดีเท่าที่ควร เนื่องจากขั้นตอนแรกของการบดถ่านหินให้มีขนาดเล็กมากยังไม่สามารถแยกให้กัมมะถันไฟไรต์เป็นอิสระ ทำให้กัมมะถันไฟไรต์บางส่วนยังหลงเหลืออยู่ในถ่านหินและแร่ธาตุบางชนิดที่มีในถ่านหิน สามารถละลายในสารละลายที่ใช้ในกระบวนการ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพแวดล้อมของการเกิด froth flotation นอกจากนี้รัฐพรุนของถ่านหินอาจดูดซึมสารเคมีทำให้ปิดกั้นทางเดินของกัมมะถันไฟไรต์ที่จะแยกออกมา จึงควรมี pretreatment ถ่านหินด้วยสารเคมี ถึงแม้ว่าจะสูญเสียปริมาณถ่านหินไปเล็กน้อย แต่ก็ทำให้เกิดการแยกกัมมะถันไฟไรต์ได้ดีขึ้น โดยสรุปแล้วกระบวนการ Froth Flotation ใช้ได้ผลดี จำเป็นต้องควบคุมปริมาณถ่านหินที่แขวนลอยอยู่ในสารละลาย, ปริมาณ Frothing agent, อัตราเร็วของการหมุนของใบพัด เพื่อให้ประสิทธิภาพของการผสมกันระหว่างถ่านหินที่แขวนลอยและฟองอากาศดี และเวลาที่เหมาะสม แผนภูมิแสดงกระบวนการ Froth Flotation และขั้นตอนต่าง ๆ ดังในรูปที่ 2.8

2.3.1.4 Chemical Comminution (7,10)

กระบวนการ Chemical Comminution เป็นกระบวนการแยกแร่ธาตุออกจากถ่านหิน (Fracturing, Crushing) โดยใช้สารเคมีที่เฉพาะ เช่นแอมโมเนียเหลวทำปฏิกิริยาที่จะแตกแยกส่วนของถ่านหินและแร่ธาตุออกจากกัน comminution agent จะทำให้ถ่านหินเปื่อยแล้วแยกหรือแตกส่วนระหว่างแร่ธาตุออกจากถ่านหิน จากนั้นนำถ่านหินไปอบแห้งและบดต่อ ถ้า comminution agent คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ในเมทานอล เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการสามารถแยกโซเดียมไฮดรอกไซด์ออกจากถ่านหินโดยล้างด้วยน้ำอุ่น

รูปที่ 2.9 แสดงรูปแบบ 16 รูปแบบของการทำความสะอาดเพื่อการไถ้งาน (7) ซึ่งแต่ละรูปแบบมีการใช้กระบวนการทางกายภาพ 4 กระบวนการที่กล่าวมาแล้วคือ 1) Gravity Separation 2) Oil Agglomeration 3) Froth Flotation และ 4) Chemical Comminution ส่วนการเปรียบเทียบการทำความสะอาดถ่านหินจะใช้รูปแบบใดนั้น เพื่อให้ผลดี และเหมาะสมขึ้นกับค่า Washability Standard และลักษณะของถ่านหินจากแหล่งต่าง ๆ

2.3.2 กระบวนการขจัดกำมะถันโดยวิธีทางเคมี

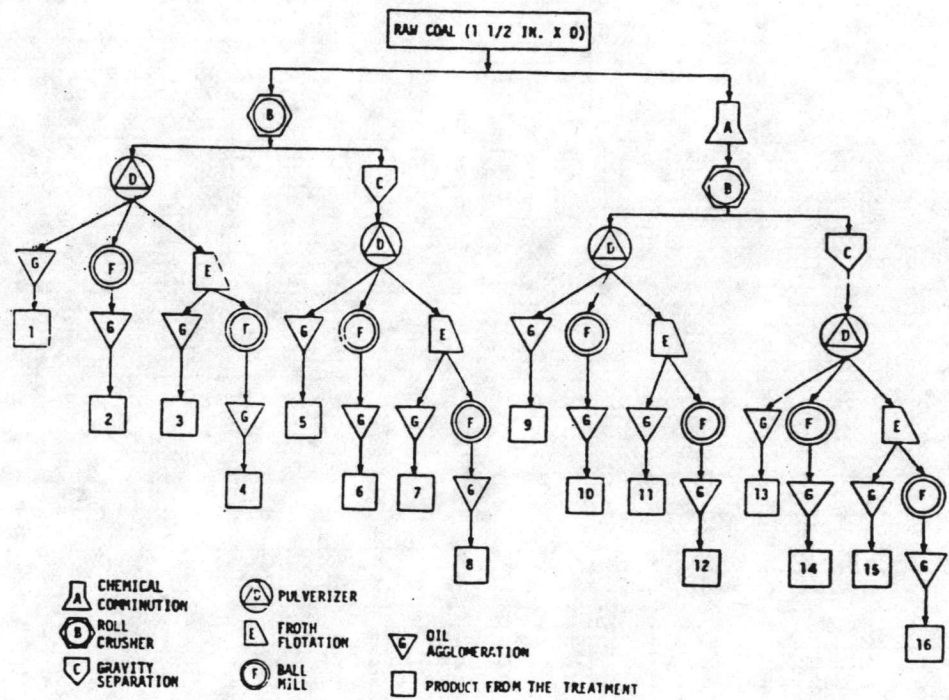
กระบวนการขจัดกำมะถันนี้ใช้ปฏิกิริยาเคมีระหว่างกำมะถันในถ่านหินกับ สารเคมีต่าง ๆ ในที่นี้จะเสนอตัวอย่างวิธีการขจัดกำมะถันโดยปฏิกิริยาไฮโดรซิเนชัน และ ออกซิเดชัน

2.3.2.1 กระบวนการขจัดกำมะถันโดยปฏิกิริยาไฮโดรซิเนชัน

กระบวนการขจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรซิเนชัน พบว่าประสบความสำเร็จอย่างมากในการลดปริมาณกำมะถันในถ่านหินให้น้อยลง หลักเกณฑ์ของกระบวนการนี้คือการใส่ก๊าซไฮโดรเจนเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถัน

ก. H-coal Process (6,8,10) กระบวนการนี้เป็นการแปรรูปถ่านหินให้อยู่ในรูปของก๊าซและของเหลวที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด หลักการของกระบวนการนี้คือใช้ถ่านหินขนาดต่ำกว่า 351 ไมครอน ผสมกับตัวทำละลายประเภทน้ำมันแล้วให้ทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์ชนิด eluted-bed ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วย ถ่านหินจะถูกเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งและเกิดปฏิกิริยาไฮโดรซิเนชันขึ้น สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 850°C ความดัน 21.14 กก/ตร.ซม. ผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาเป็นก๊าซและของเหลวพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอน รายละเอียดของกระบวนการแสดงในรูปที่ 2.10 จากกระบวนการนี้สามารถที่จะลดกำมะถันที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ที่ได้ให้เหลือเพียงร้อยละ 0.1 ถึง 0.2 เท่านั้น

ข. Synthoil Process (6,8,10) กระบวนการนี้เป็นการแปรรูปถ่านหินที่เป็นเชื้อเพลิงแข็งให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงเหลว ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด หลักการของกระบวนการนี้คล้ายคลึงกับกระบวนการ H-Coal คือใช้ถ่านหินผสมกับตัวทำละลายประเภทน้ำมันและให้ทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์ชนิด Fixed-bed ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.9 รูปแบบต่าง ๆ ของการทำความสะอาดและการเตรียมถ่านหินโดยกระบวนการทางกายภาพ (7)

อยู่ด้วย สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาก็คือ ที่อุณหภูมิ 840°C ชั่ว ความดัน 140 - 280 กก./ตร.ซม. ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นก๊าซและของเหลว รายละเอียดของกระบวนการดังแสดงในรูปที่ 2.11 กระบวนการ Synthoil นี้ สามารถลดกำมะถันที่ประกอบอยู่ในผลิตภัณฑ์ที่ได้ให้เหลือเพียงร้อยละ 0.3 เมื่อถ่านหินเริ่มต้นมีกำมะถันประกอบอยู่มากกว่าร้อยละ 5

ค. Solvent Refined Coal (SRC) (6,8,10) เป็นกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงแข็งที่มีกำมะถันในปริมาณต่ำและปราศจากกำมะถัน มีค่าความร้อนประมาณ 8,888 แคลอรี/กรัม หลักการของกระบวนการนี้ใช้ถ่านหินที่มีขนาดต่ำกว่า 74 ไมครอน ผสมกับตัวทำละลายที่มีจุดเดือดอยู่ในช่วง 550°C - 850°C ชั่ว โดยทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทนต่อความดันสูง สภาวะที่เกิดปฏิกิริยาก็คือที่อุณหภูมิ 825°C - 850°C ชั่ว ความดัน 70 - 140 กก./ตร.ซม. ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพวกก๊าซและเชื้อเพลิงแข็ง (SRC) รายละเอียดของกระบวนการแสดงในรูปที่ 2.12 ผลที่ได้จากกระบวนการนี้สามารถขจัดกำมะถันไพไรต์ได้หมดและลดกำมะถันอินทรีย์ได้ร้อยละ 70

2.3.2.2 กระบวนการขจัดกำมะถันโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

กระบวนการที่ใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันทุกกระบวนการเป็นการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินให้ดีขึ้นคือลดปริมาณกำมะถันที่ประกอบอยู่ในถ่านหินให้น้อยลงก่อนที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง

ก. Dillon Process (6,8,10) กระบวนการนี้ใช้ถ่านหินผสมกับน้ำและอากาศที่ความดัน 43.7 กก./ตร.ซม. อุณหภูมิ 175°C ชั่ว โดยทำปฏิกิริยากันในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดถวนเป็นเวลา 10 นาที ผลที่ได้พบว่าเมื่อถ่านหินเริ่มแรกมีปริมาณกำมะถันทั้งหมดร้อยละ 2.56 ซึ่งเป็นกำมะถันอินทรีย์ร้อยละ 0.94 หลังจากผ่านกระบวนการนี้แล้วสามารถที่จะทำให้อำนาจกำมะถันทั้งหมดลดลงเหลือเพียงร้อยละ 0.48 โดยที่ปริมาณกำมะถันไพไรต์ทั้งหมดและครึ่งหนึ่งของกำมะถันอินทรีย์ถูกขจัดออกไปจากถ่านหิน

ข. Mukai Process (6,8,10) กระบวนการนี้ใช้สารละลายเป็นตัวออกซิไดซ์คือ สารละลาย 3% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ทำปฏิกิริยากับกำมะถันในถ่านหินชนิดบิทูมินัสในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดถวน พบว่าหลังจากถ่านหินผ่านกระบวนการนี้แล้วปริมาณกำมะถันไพไรต์ถูกขจัดออกไปหมดถึงแม้ว่าปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิห้องก็ตาม

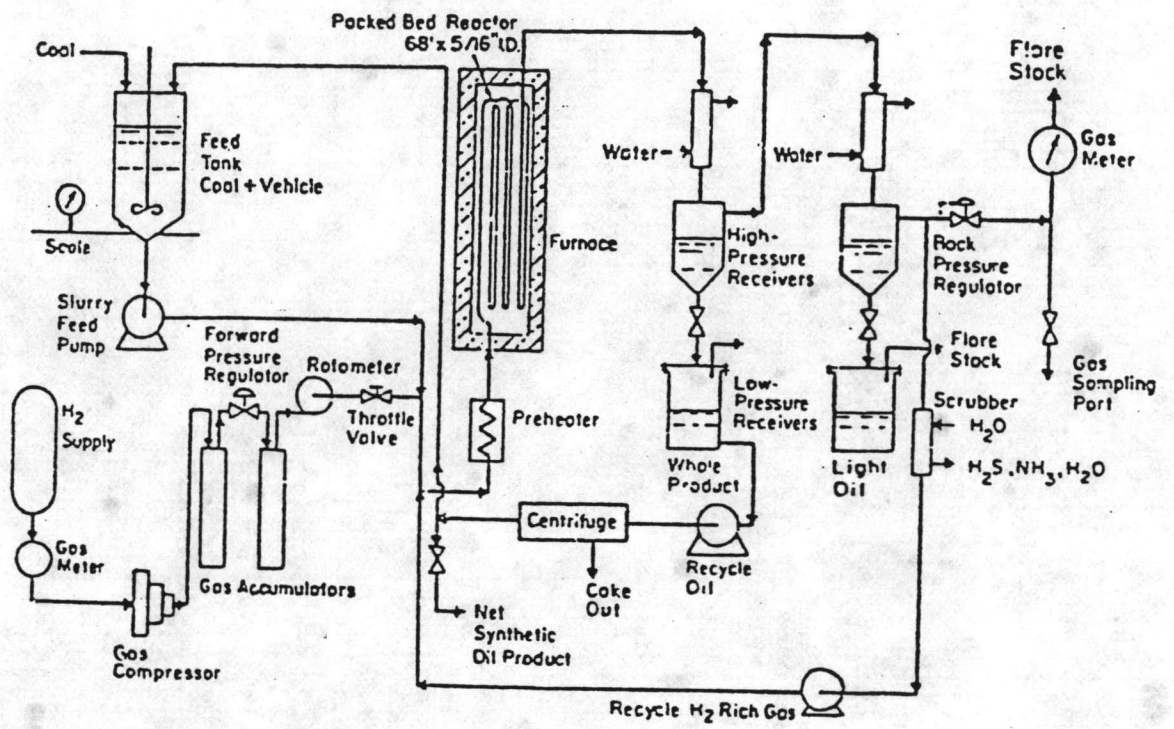
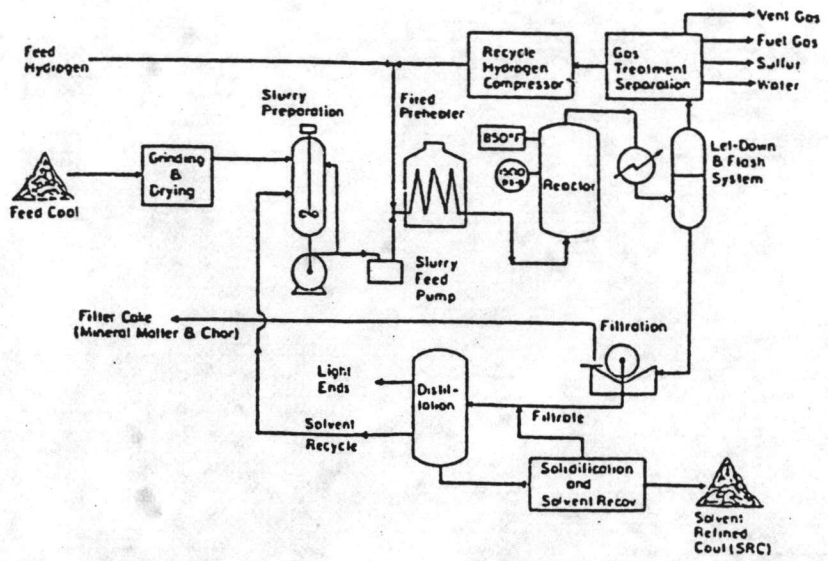
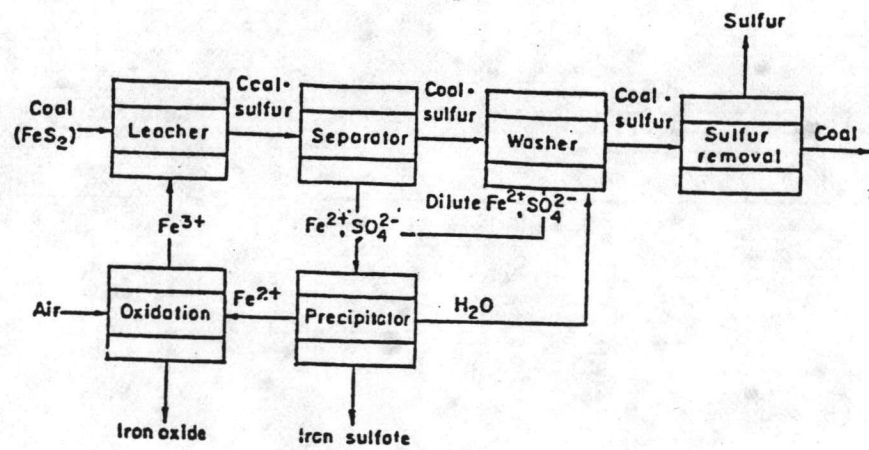


Figure 2.11 Synthoil Process (8)



รูปที่ 2.12 Solvent Refined Coal (8)



รูปที่ 2.13 Meyer Process (8)

ค. Meyer Process (6,8,10) กระบวนการนี้ Meyer ใช้ถ่านหินบดละเอียดผสมกับสารละลายเฟอริกซิลเฟตหรือเฟอริกคลอไรด์ โดยให้ทำปฏิกิริยากันใน เครื่องปฏิกรณ์ชนิดถ่านหินที่อุณหภูมิสูงโดยให้สารละลายแล้วให้กำมะถันอิสระและสารละลายของอนุมูลซิลเฟตอ่อน ซึ่งสามารถแยกถ่านหินออกจากสารละลายโดยวิธีการกรอง สารละลายที่ใช้แล้วนำไป regenerate เพื่อนำไปใช้งานใหม่ได้ ถ่านหินที่ได้นำไปล้างให้หมดกรดแล้วใช้ตัวทำละลายเช่นโทลูอิน (Toluene) ล้างเอากำมะถันอิสระที่เกาะติดอยู่ที่ ถ่านหินออกก่อนที่จะนำถ่านหินไปใช้งาน ปฏิกิริยาของกระบวนการนี้เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 100° C ความดันปกติ รายละเอียดของกระบวนการแสดงในรูปที่ 2.13 จากกระบวนการนี้ Meyer กล่าวว่าสามารถขจัดกำมะถันไฟรต์ออกได้หมด โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์หลายตัว สำหรับการทำให้ปฏิกิริยา

จ. Ledgemont Process (5,6,8,10) กระบวนการนี้ใช้ ตัวออกซิไดซ์คือออกซิเจนทำปฏิกิริยากับถ่านหินที่ผสมน้ำใน เครื่องปฏิกรณ์ชนิดถ่านหินที่ทนความดันได้พอประมาณ สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ ใช้ความดันออกซิเจน 21 กก./ตร.ซม. 130° C เวลา 2 ชม. หลังจากที่ทำปฏิกิริยาแล้ว แยกถ่านหินออกจากน้ำล้างโดยการกรองและนำน้ำล้างไปทำให้เป็นกลางด้วย CaO เพื่อที่จะได้นำน้ำกลับมาใช้ในปฏิกิริยาได้ใหม่หลังจากที่แยกเอาสารประกอบพวกเหล็กและซัลเฟอร์ออกไปแล้ว รายละเอียดของกระบวนการดังแสดงในรูปที่ 2.14 จากกระบวนการของ Ledgemont นี้ สามารถขจัดกำมะถันไฟรต์ออกจากถ่านหินได้หมด

2.3.2.3 กระบวนการขจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

Battelle Process (6,8,9,10) กระบวนการนี้ใช้ถ่านหินขนาด 74 ไมครอน ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 5-10 % ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดถ่านหินที่อุณหภูมิ 225° - 356° C ที่สภาวะนี้เป็นสภาวะที่ขจัดกำมะถันและกำจัดออกจากถ่านหิน โดยกำมะถันเปลี่ยนไปเป็นสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ สามารถแยกออกจากถ่านหินโดยการกรองและนำสารละลายนี้ไป regenerate ด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และ CaO เพื่อให้ได้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สามารถนำกลับมาใช้ในปฏิกิริยาได้ใหม่ รายละเอียดของกระบวนการดังแสดงในรูปที่ 2.15 จากกระบวนการของ Battelle ได้มี

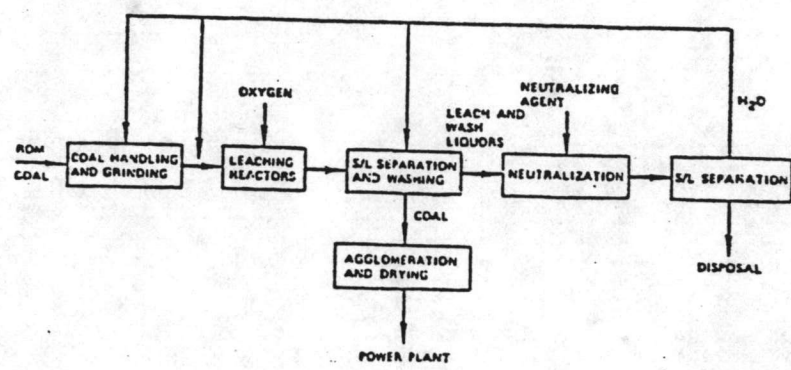


Fig 2.14 Ledgemont Process (8)

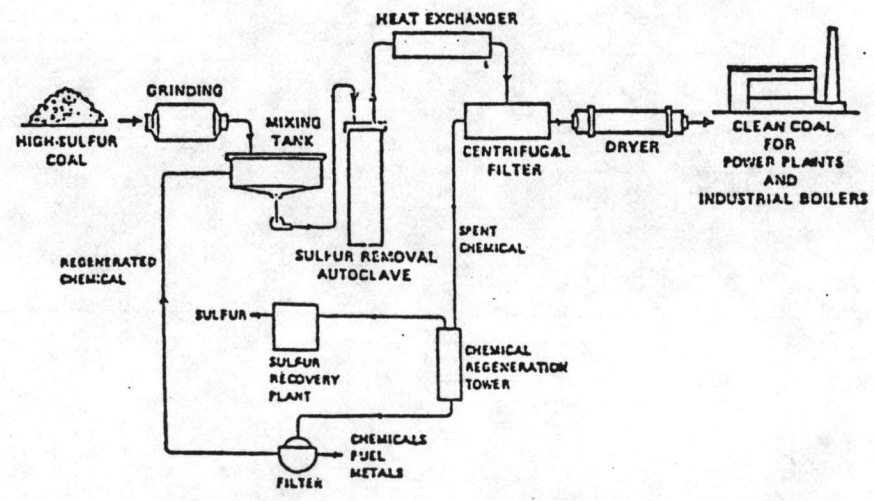


Fig 2.15 Battelle Process (8)

ผู้สนใจและพัฒนาให้มีประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันสูงยิ่งขึ้นและกล่าวว่าสามารถขจัดกำมะถัน
ไพไรต์ในถ่านหินได้หมด และขจัดกำมะถันอินทรีย์ได้ถึงร้อยละ 40

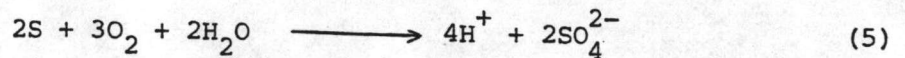
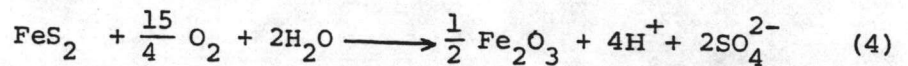
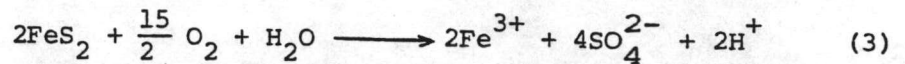
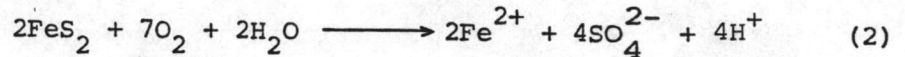
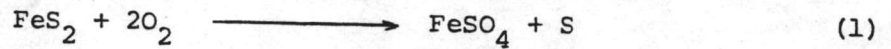
2.4 กลไกของปฏิกิริยาการขจัดกำมะถันและอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยา

กระบวนการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยวิธีออกซิเดชันในสารละลายที่มีก๊าซ
ออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ (11,12,13,14,15) เมื่อใช้อุณหภูมิและความดันสูงจะสามารถ
ขจัดกำมะถันได้ดี ในการขจัดกำมะถันด้วยวิธีนี้เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดจะให้กรดซัลฟูริก ถ้าใช้สาร
ละลายที่เป็นกรดทำให้มีสภาพเป็นกรดมากขึ้น ต่อมาได้มีการใช้สารละลายต่างเป็น leachant
แทนการใช้กรด สารละลายต่างที่ใช้เช่นแอมโมเนีย พบว่าสารละลายต่าง (basic solu-
tion) ให้ผลดีกว่ากรดสามารถขจัดได้ทั้งกำมะถันอินทรีย์และกำมะถันไพไรต์ภายใต้สภาวะที่
ไม่รุนแรงนัก อุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่า 150°C การศึกษาถึงอิทธิพลต่าง ๆ ที่อาจมีผลต่อการ
ขจัดกำมะถัน เช่น กลไกของปฏิกิริยา ชนิดของสารละลายต่าง ความดันของออกซิเจน เวลา
ขนาดของถ่านหิน อุณหภูมิ ซึ่งให้ผลการทดลองดังนี้คือ

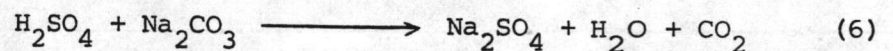
2.4.1 กลไกของปฏิกิริยา

การใช้ scanning electron microscope, electron micro-
scope, X-ray diffraction และ optical microscope (15,16) ศึกษาไพไรต์ที่
แยกออกจากถ่านหินแล้ว นำมาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน สันนิษฐานว่าไพไรต์มีรูปร่างเป็นทรงกลม
พบว่าจุดศูนย์กลางของอนุภาคไพไรต์เป็นไพไรต์ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา และที่ผิวขอบภายนอกเป็น
เฮมาไตต์ (hematite) ซึ่งเป็นข้อสรุปได้อีกอย่างหนึ่งว่าไพไรต์ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในสาร-
ละลายต่างไพไรต์เปลี่ยนเป็นเฮมาไตต์ล้อมรอบ shrinking core ของไพไรต์ การใช้
ไพไรต์ที่มีขนาดเล็กมากรูปร่างและขนาดของไพไรต์ไม่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

การศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์ (16,17) และศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยา
รวมที่ เกี่ยวข้องกับกระบวนการขจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิไดซ์เฟอโรเซชัน มีปฏิกิริยาหลายอย่าง
เกิดขึ้น คือปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันไพไรต์ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันอินทรีย์
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอน เนื่องจากความยุ่งยากและซับซ้อนของกำมะถันอินทรีย์ และ
โครงสร้างคาร์บอนของถ่านหิน ทำให้ไม่สามารถแสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันอินทรีย์
และคาร์บอนได้



จากปฏิกิริยาเคมีทั้ง 5 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันไพไรต์ พบว่าปฏิกิริยาทั้งหมดเกิดช้ามาก ปฏิกิริยา (1) และ (5) มักไม่ค่อยเกิด (16) จะเห็นว่ามีสภาพความเป็นกรดเกิดขึ้น โซเดียมคาร์บอเนตจะทำให้สารละลายลดสภาพความเป็นกรดและทำให้สารละลายเป็นกลาง (neutralization) ดังปฏิกิริยา



ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (17) เกิดตามลำดับคือ ก๊าซออกซิเจนละลายอยู่ในเฟสของเหลวคือ เฟสของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ก๊าซออกซิเจนจะแพร่ซึมผ่านฟิล์มบางระหว่าง ก๊าซและของเหลว และก๊าซออกซิเจนจะแพร่ซึมต่อไปผ่านฟิล์มบางระหว่างของเหลวและถ่านหินเพื่อเข้าไปทำปฏิกิริยากับผิวของถ่านหิน ดังแสดงในรูป 2.16 แสดง concentration Profile ของ Gas-Liquid-Solid System และในรูป 2.17 แสดงรูปร่างของอนุภาคถ่านหิน แบ่งปฏิกิริยาและขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้คือ

ก. การละลายของก๊าซออกซิเจนในเฟสของเหลว อัตราเร็วของการละลายคือ

$$R_A = k_L a (C_{AL} - C_{AL}) \quad (7)$$

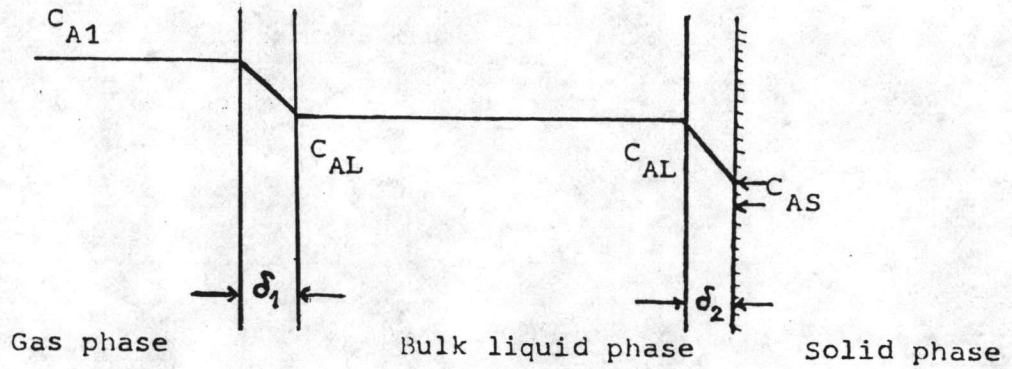
เมื่อ C_{AL} = concentration of dissolved solute gas in the bulk liquid (k mol/m^3)

R_A = volumetric rate of absorption ($\text{k mol/m}^3 \text{s}$)

k_L = true gas-liquid mass transfer coefficient (m/s)

a = effective gas-liquid interfacial area (m^2/m^3)

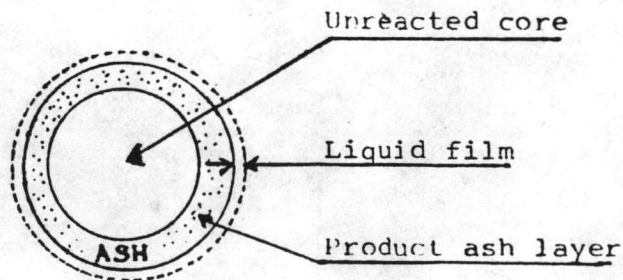
C_{AL} = concentration of dissolved solute gas at the gas-liquid interface (k mol/m^3)



C_{A1}, C_{AL}, C_{AS} = ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนใน Gas phase,
Liquid phase และ Solid phase ตามลำดับ

δ_1, δ_2 = ความหนาของฟิล์มระหว่าง Gas phase กับ Liquid
phase และระหว่าง Liquid phase กับ Solid
phase ตามลำดับ

รูปที่ 2.16 แสดง Concentration Profile ของ Gas-Liquid-Solid System (16)



รูปที่ 2.17 รูปร่างอนุภาคถ่านหิน (16)

ข. การถ่ายเทของก๊าซออกซิเจนจาก liquid phase ไปยังผิวของถ่านหิน

$$R_A = k_{SL} a_p (C_{AL} - C_{AS}) \quad (8)$$

เมื่อ k_{SL} = true liquid-solid mass transfer coefficient (m/s)

a_p = effective liquid-solid interfacial area (m^2/m^3)

C_{AS} = concentration of dissolved solute gas at the solid surface ($k \text{ mol}/m^3$)

ค. การแพร่ซึมผ่าน (Diffusion) ของก๊าซออกซิเจนผ่าน product ash layer หรือเอมาไตต์

ง. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซออกซิเจนกับกำมะถันไพไรต์ ให้ผลิตภัณฑ์เป็นเอมาไตต์ (ash layer)

การตรวจสอบสารละลายที่ใช้หลังจากเกิดปฏิกิริยา (15) พบว่ากำมะถันส่วนใหญ่จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปอนุโมลซัลเฟตและยังพบกำมะถันที่เปลี่ยนแปลงไปอยู่ในรูปอื่น ๆ อีกเล็กน้อย ซึ่งได้จากการออกซิไดซ์พวกสารประกอบของกำมะถันอินทรีย์ เช่นพวกสารประกอบซัลไฟด์ จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูป thiosulfate และ polythionate

ในการศึกษาความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ (17) ใช้สมมุติฐานดังนี้คือ

ก. ความดันที่เกิดจากความสูงของของเหลว้น้อยมาก เมื่อเทียบกับความดันรวมภายในถังปฏิกรณ์

ข. การเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจนในเฟสก๊าซ (gas phase) น้อยมาก ดังนั้น back mixing ไม่มีความสำคัญ

ค. จากสมมุติฐานข้อ ก. และ ข. ความเร็วปรากฏของก๊าซ ปริมาตรของก๊าซและสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลระหว่างของเหลว และผิวถ่านหินคงที่ตลอดความยาวของถังปฏิกรณ์

ง. ปริมาณถ่านหินต่อสารละลายคงที่ทุกจุด (ใช้ได้เมื่อถ่านหินมีขนาดเล็กมาก ๆ) และค่าความหนาแน่นของของเหลวและถ่านหินไม่แตกต่างกันมาก

- จ. ในปฏิกิริยาทั้งหมดถูกควบคุมโดยขั้นตอนเพียงขั้นตอนเดียว
- ฉ. ถ่านหินทุกอนุภาคจะมีสมบัติเหมือนกัน (identity)
- ช. ถ่านหินมีรูปร่างเป็นทรงกลมและมีขนาดคงที่ตลอด
- ซ. อุณหภูมิภายในถึงกวนคงที่ตลอด (isothermal)

Levenspiel (16,17) กำหนดให้กลไกของปฏิกิริยาของไพไรต์เป็นกลไกแบบ Shrinking core และสามารถเขียน rate controlling ของแต่ละขั้นตอนดังนี้

1. Liquid film diffusion control

$$x = t/\tau_1 \quad (9)$$

2. diffusion through product shell control

$$x = 1 - \left[\frac{1}{2} + \cos \left[\frac{4\pi}{3} + \frac{1}{3} \cos^{-1} \left(\frac{2t}{\tau_2} - 1 \right) \right] \right]^3 \quad (10)$$

3. chemical reaction control

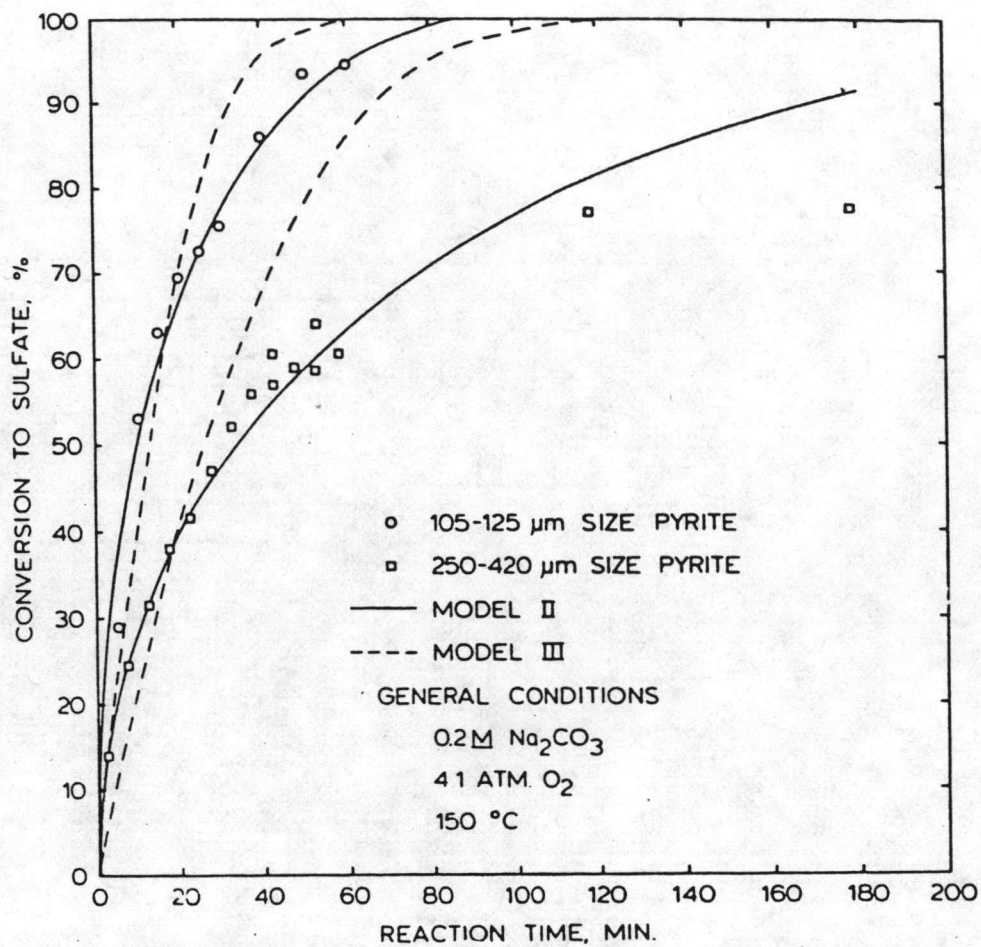
$$x = 1 + \left[\frac{t - \tau_3}{\tau_3} \right]^3 \quad (11)$$

เมื่อ $t = \text{time}$ (วินาที)

$x = \text{fractional conversion}$ (เทอมไรท์หน่วย)

$\tau = \text{time for complete conversion of a single particle in each other rate controlling steps}$ (วินาที)

เมื่อ plot กราฟ % conversion กับเวลา (15) ดังแสดงในรูปที่ 2.18 จะเห็นว่าผลการทดลองความสัมพันธ์ของ % conversion กับเวลาไม่เป็นกราฟเส้นตรง ดังนั้นโมเดลที่ 1 กรณีที่เป็น liquid film diffusion control ใช้ไม่ได้ ดังนั้นอัตราเร็วของการถ่ายเทมวลในเฟสของเหลวไม่เป็น rate controlling step และพบว่าผลการทดลองสอดคล้องกับโมเดลที่ 2 กรณีที่เป็น diffusion through product shell control โดยใช้ non-linear regression และให้ผลดีกว่ากรณีที่ 3 ซึ่งเป็น



รูปที่ 2.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง % conversion กับเวลา (15)

ตารางที่ 2.10 แสดงการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของไพไรต์ที่แยกมาจากถ่านหินโดยใช้สารละลายต่างชนิดต่าง ๆ (15)

Alkali	Optimum Concentration			Max. Conversion %
	Wt. %	M	N	
Na ₂ CO ₃	1.5	0.14	0.28	100
NaOH	1.0	0.25	0.25	96
Na ₃ PO ₄	3.0	0.19	0.56	92
(NH ₄) ₂ CO ₃	3-4	0.3-0.4	0.6-0.8	69
HCOONa	2.5	0.37	0.37	44
None	—	—	—	27

pyrite particle (60 - 75 μm) leached 1 hr. at 150°C and 3.1 atm. O₂ press.

chemical reaction control สำหรับทุกขนาดอนุภาคและทุกสภาวะของปฏิกิริยา ดังนั้น อัตราการแพร่ออกซิเจนผ่านรูพรุนที่มีน้ำบรรจุเต็มของชั้นของเฮมาไตต์รอบ ๆ แต่ละอนุภาคไพไรต์ diffusion through product shell เป็น rate controlling step Levenspiel ได้เสนอค่า effective diffusivity ของก๊าซออกซิเจนผ่านรูพรุนของถ่านหินคือ

$$De = \frac{\rho R^2}{6 bc \tau_2} \quad (12)$$

De = effective diffusivity (ชม²/วินาที)

ρ = molar density of pyrite (โมล/ชม³)

R = particle radius (ชม.)

b = reaction stoichiometric coefficient ($\frac{\text{โมลไพไรต์}}{\text{โมลออกซิเจน}}$)

c = concentration of dissolved oxygen (โมล/ชม³)

2.4.2 ชนิดของสารละลายต่าง (alkaline solution)

ชนิดของสารละลายต่าง ๆ ที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมฟอสเฟต แอมโมเนียมคาร์บอเนต และโซเดียมออกซาลेट พบว่าสารละลายที่ให้ผลดีในการขจัดกำมะถันมากที่สุดคือสารละลาย โซเดียมคาร์บอเนต โซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมฟอสเฟตให้ผลพอใช้ได้ ส่วนแอมโมเนียมคาร์บอเนต และโซเดียมออกซาลेटให้ผลไม่ดี การทดลองนี้ได้จากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถัน ไพไรต์ (12,15) ดังแสดงในตารางที่ 2.10 แสดงผลของต่างชนิดต่าง ๆ พบว่าต่างชนิดกันในการขจัดกำมะถันความเข้มข้นของสารละลายที่เหมาะสมมีค่าต่างกัน สารละลาย โซเดียมคาร์บอเนตมีความเหมาะสมเพราะเป็นสารเคมีที่ผลิตมากในอุตสาหกรรม หาง่ายและราคาถูก และให้ผลในการขจัดกำมะถันได้ดีที่สุด ส่วนน้ำให้ผลในการขจัดกำมะถันน้อยที่สุด

2.4.3 ความดันออกซิเจน

ในกระบวนการออกซิเดชันไพไรต์ เซลล์นี้ ก๊าซออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนที่ละลายในสารละลายมีผลต่อปฏิกิริยา ซึ่งความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนขึ้นกับความความสามารถในการละลายของก๊าซออกซิเจน และชนิดของสารละลายหรือตัวล้าง

(leachant) ที่ใช้ เช่นสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตให้ผลในการขจัดกำมะถันในถ่านหินได้ดีกว่าการใช้น้ำและสารละลายกรด (กรดซัลฟูริก) (11,12,13,14,15) และที่ความดันออกซิเจนสูงทำให้สามารถขจัดกำมะถันได้ดีขึ้น ตัวอย่างเช่น ที่ความดันออกซิเจน 1.76 กก./ตร.ซม. สามารถลดกำมะถันรวมของถ่านหินจาก Lovilia (12) ได้ 67 % เมื่อเพิ่มความดันออกซิเจนเป็น 3.52 - 14.06 กก./ตร.ซม. สามารถลดกำมะถันรวมได้มากขึ้น เล็กน้อยประมาณ 72.7 - 76.3 % การลดกำมะถันได้มากขึ้นเกิดจากการลดกำมะถันอินทรีย์ร่วมกับกำมะถันไพไรต์ (สภาวะการทดลองที่ใช้ คือ เวลา 1 ชม. ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 0.2 โมลาร์ และอุณหภูมิ 150⁰ ช)

2.4.4 ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต

การใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้นต่ำ สามารถขจัดกำมะถันได้ดี ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต การขจัดกำมะถันลดลงและถ้าความเข้มข้นสูงมากแล้ว การขจัดกำมะถันจะลดลงมาก (11,12,13,14,15) ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 0.15 - 0.20 โมลาร์ ซึ่งสามารถขจัดกำมะถันรวมของถ่านหิน Lovilia (12) ได้ประมาณ 67.4 - 70.5 % ขจัดกำมะถันไพไรต์ได้ประมาณ 95.0 % (สภาวะการทดลองที่ใช้ขนาดถ่านหิน 200 - 250 mesh เวลา 1 ชม. อุณหภูมิ 150⁰ ช ความดันออกซิเจน 3.52 กก./ตร.ซม.)

2.4.5 เวลา

การทดลองของ Tai, Markuszewski, Wheelock (11,12,15) ได้แสดงให้เห็นว่าการลดกำมะถันจะมีผลในช่วง 1.5 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นการลดกำมะถันจะไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ซึ่งช่วงแรกนี้เป็นการลดกำมะถันไพไรต์ ช่วงหลังจะเป็นการลดกำมะถันอินทรีย์ ซึ่งการลดกำมะถันอินทรีย์ทำได้ยากกว่าในช่วงแรกของการทดลอง เนื่องจากพันธะของกำมะถันอินทรีย์เสถียรกว่าไพไรต์ การใช้เวลาในการขจัดกำมะถันมากขึ้น ไม่ได้ทำให้สามารถลดกำมะถันได้เพิ่มขึ้นมากนัก เวลาที่เหมาะสมจึงประมาณ 1.5 ชั่วโมง

2.4.6 อุณหภูมิ

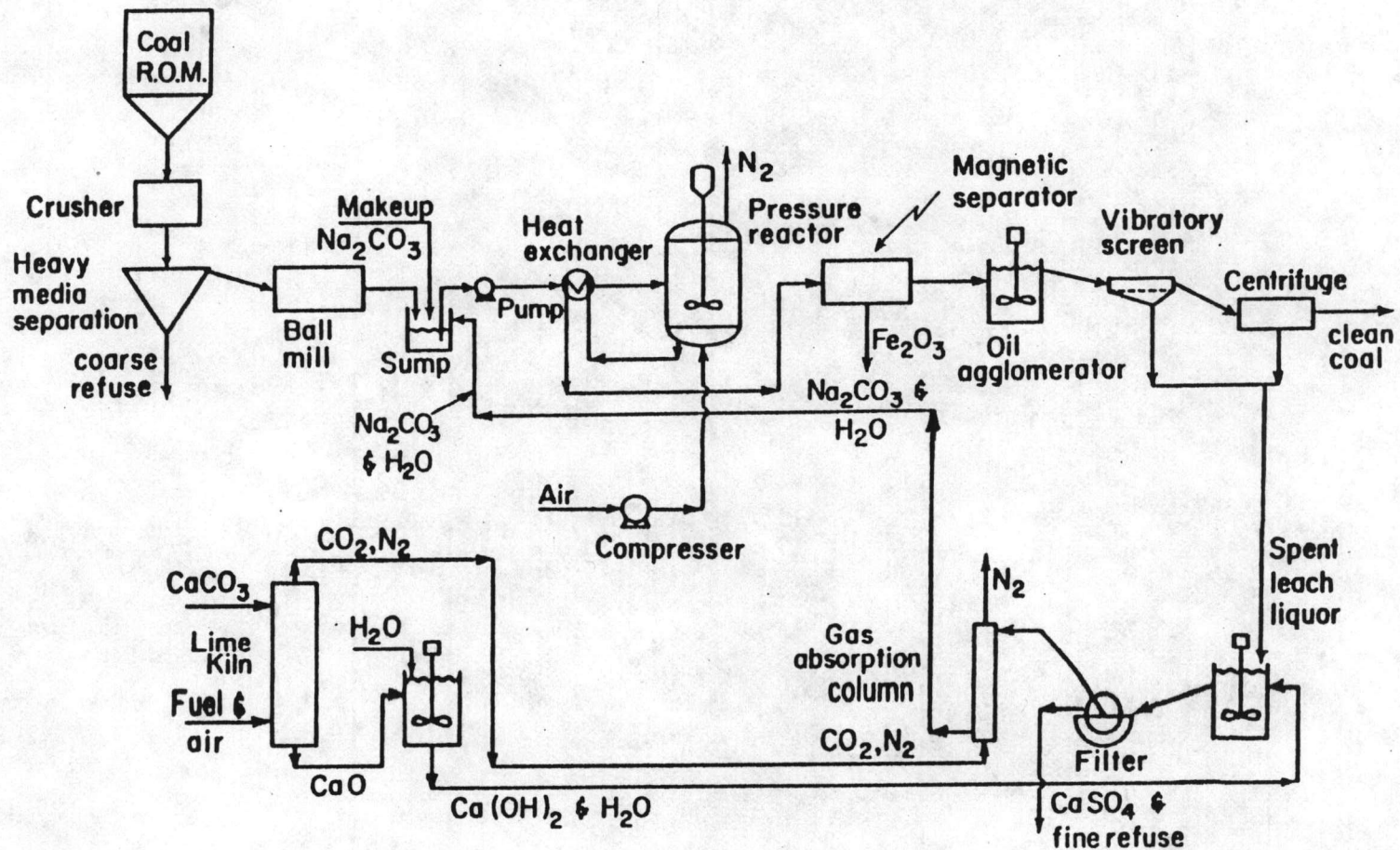
ในการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต การใช้อุณหภูมิสูงสามารถลดกำมะถันได้ดี พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 120 - 150⁰ ช

แต่ผลของอุณหภูมิสูง อาจไม่ให้ผลดีมากนักเพราะทำให้เกิดการละลายของก๊าซออกซิเจนในสารละลาย นอกจากนี้อาจทำให้เกิดการทำลายโครงสร้างของถ่านหินเนื่องจากความร้อน และอาจมีอิทธิพลกับกลไกและอัตราเร็วของปฏิกิริยา เนื่องจากการทำลายหรือสลายตัวของ reactive intermediate ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นการขจัดกำมะถันในถ่านหินจะลดลง เมื่อใช้อุณหภูมิเหมาะสม $120^0 - 130^0$ ซี สามารถลดกำมะถันรวมได้มากที่สุด

2.4.7 อัตราเร็วของการกวน

อัตราเร็วของการกวนมีผลต่ออัตราการแลกเปลี่ยนและถ่ายเทมวลระหว่างก๊าซออกซิเจนไปยังฟิล์มของสารละลายรอบอนุภาคถ่านหิน การใช้อัตราเร็วของการกวนสูงทำให้เกิดการถ่ายเทและแลกเปลี่ยนมวลสารของออกซิเจนได้ดี ทำให้ก๊าซออกซิเจนสามารถละลายในสารละลายได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราการกวนสูงมาก ไม่เกิดผลดี เพราะถึงขีดจำกัดของการละลายของก๊าซออกซิเจนตามกฎของ Henry การใช้อัตราการกวนสูงมากทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน พบว่าการให้อัตราการกวนมากกว่า 1300 รอบ/นาที ให้ผลในการลดกำมะถันได้ดีกว่าเมื่อใช้อัตราการกวนต่ำ ๆ เมื่อใช้ความดันออกซิเจน 3.52 กก./ตร.ซม. และการให้อัตราการกวนมากกว่า 1000 รอบ/นาที ไม่ให้ผลแตกต่างในการลดกำมะถันในถ่านหิน เมื่อใช้ความดันออกซิเจนสูงถึง 14.06 กก./ตร.ซม. (12)

เมื่อพิจารณาถึงข้อเสียของกระบวนการออกซิดีซัลเฟอไรเซชันแล้ว พบว่าหลังจากทำปฏิกิริยาแล้ว ถ่านหินมีค่าเพิ่มขึ้นและค่าความร้อนลดลง แต่ค่าความร้อนแบบไม่รวมความชื้นและค่ามีค่าใกล้เคียงกับถ่านหินก่อนการขจัดกำมะถัน ข้อจำกัดอีกอย่างคือถ้าเพิ่มอุณหภูมิและความดันออกซิเจนสูง ทำให้เกิดการสูญเสียปริมาณถ่านหินเนื่องจาก 1) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนซึ่งเป็นโครงสร้างของถ่านหินและ 2) เกิดการละลายของถ่านหิน ทำให้สูญเสียโครงสร้างเช่นเดียวกัน ผลนี้ทำให้ถ่านหินมีค่าความร้อนลดลง แต่เมื่อรวมผลทั้งหมดแล้ววิธีการนี้น่าจะใช้ได้ผลดีจากความสามารถในการลดปริมาณกำมะถัน และยังสามารถ regenerate สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่ใช้แล้วกลับมาใช้ได้ อีก โดยนำมา treat ด้วยหินปูนเพื่อตกตะกอนอนุผลซัลเฟตออกมาในรูปแคลเซียมซัลเฟต กรองเอาตะกอนของซัลเฟตออก นำไป recarbonate แล้วนำกลับไปใช้ในกระบวนการใหม่ สำหรับรายละเอียดของกระบวนการและขั้นตอนต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 2.19 (15)



รูปที่ 2.19 กระบวนการออกซิเดชันเฟอไรเซชัน (15)

2.5 ผลงานวิจัยภายในประเทศ

ดร.ภัทรพรรณ ประค้ำล้นสารกิจ และ วีระชัย เปรมโยธิน (18) นำถ่านหินแหล่งแม่เมาะมาศึกษากระบวนการดีซัลเฟอร์เซชันของถ่านหิน โดยใช้สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตเข้มข้น 33 % โดยน้ำหนัก พบว่า % ดีซัลเฟอร์เซชันขึ้นกับขนาดอนุภาค ถ่านหินและเวลา สำหรับดีซัลเฟอร์เซชันของถ่านหิน แม่เมาะขนาดอนุภาค 100 - 250 ไมครอน ที่ 100°C เวลา 2 ชม. ผลที่ได้คือปริมาณกำมะถันที่ยึดได้ 50.5 % ของกำมะถันทั้งหมด และปริมาณกำมะถันที่ยึดได้ 60.3 % ของกำมะถันทั้งหมดในถ่านหิน

มานพ อติวิทย์พงษ์ และพัชรินทร์ วีรานิตินนท์ (19) ทำการศึกษาการขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยวิธีออกซิเดชัน สำหรับถ่านหินแหล่งบางปุดำ โดยศึกษาปฏิกิริยาของกำมะถันไพไรต์กับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตในเครื่องปฏิกรณ์แบบกวนพบว่าในการเกิดปฏิกิริยาขนาดของถ่านหินในช่วง 90 - 250 ไมครอน เกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุดคือ สามารถขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินได้มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดอื่น ๆ (น้อยกว่า 90 ไมครอน, 250 - 500 ไมครอน, 500 - 1000 ไมครอน) นอกจากนี้ยังพบว่าในช่วงเวลาของการทำปฏิกิริยาระยะเวลาดังแต่ 2-6 ชั่วโมงให้ผลในการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหินใกล้เคียงกัน สรุปว่าสภาวะที่เหมาะสมของการขจัดกำมะถันคือ ขนาดของถ่านหิน 90 - 250 ไมครอน เวลา 2 ชม. อุณหภูมิ 100°C สามารถลดปริมาณกำมะถันได้ร้อยละ 37.54

วิทยา บัณเฑาะฐ (20) ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันไพไรต์ในถ่านหินเหมืองแม่เมาะ โดยศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต งานวิจัยนี้ใช้ถ่านหินขนาด 100 - 250 ไมครอน ที่อุณหภูมิ 100°C ความเข้มข้นสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต 1 โมลาร์ อัตราการกวน 1000 - 1400 รอบ/นาที เวลา 4 ชม. ปริมาณถ่านหิน 50 กรัม/500 มล. สารละลาย ผลที่ได้คือปริมาณกำมะถันถูกขจัดออกได้ร้อยละ 30 ของกำมะถันรวมทั้งหมด กำมะถันไพไรต์ถูกขจัดร้อยละ 60 ของกำมะถันไพไรต์ และปริมาณกำมะถันที่ถูกขจัดออกไม่ต่ำกว่าร้อยละ 17 นอกจากนี้การใช้ออกซิเจนเข้าร่วมทำปฏิกิริยาจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดดีขึ้นและสารละลายเกิด regeneration โดยออกซิเจนตลอดเวลา

สมชัย อัครทิวา และ ประเสริฐ กลกิจสกุลผล (21) ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการขจัดกำมะถันออกจากถ่านหิน โดยนำถ่านหินจากเหมืองกระป๋ามาทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อให้ถ่านหินมีคุณภาพดีขึ้น ปริมาณกำมะถันลดลงและค่าความร้อน

เพิ่มขึ้นเป็นผลทำให้ไม่เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม และการกัดกร่อนของเครื่องมือ ซึ่งจากการศึกษาพบว่าสภาวะ การขจัดกัมมะถันที่เหมาะสมที่สุด เมื่อใช้ถ่านหินขนาด 100 - 200 ไมครอน คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 นอร์มัล อุณหภูมิ 80° ซี ความดัน 1 บรรยากาศ ค่าเวลา 1 ชม. ซึ่งให้ผลการทดลองดังนี้

1. สามารถขจัดกัมมะถันได้ทั้งหมด 48.00 %
2. สามารถลดปริมาณเก่า 10.30 %
3. ปริมาณความร้อนเพิ่มขึ้น 13.51 %

สัมบูรณ์ รวมก้อนทอง และ ส้มข่าย วารีนลุ่ม (22) ได้ศึกษาการขจัดกัมมะถันในถ่านหินโดยใช้ เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไธซ์เบตและใช้น้ำเป็นตัวล้างกัมมะถัน โดยศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องคือ เวลา, ความเร็วของน้ำ, ปริมาณถ่านหินและขนาดของถ่านหิน จากการศึกษา พบว่าการขจัดกัมมะถันเกิดขึ้นในช่วง 4 ชั่วโมงแรก และเมื่อเวลาผ่านไปมีแนวโน้มคงที่ อัตราเร็วของน้ำที่เหมาะสมของการขจัดกัมมะถันอยู่ในช่วง 2-3 เท่าของความเร็วต่ำสุด ฟลูอิดเซชัน ปริมาณถ่านหินในช่วง 100 - 400 กรัม/น้ำ 18 กิโลกรัม ให้ผลในการขจัดกัมมะถันใกล้เคียงกัน ส่วนขนาดของถ่านหินพบว่าถ่านหินขนาด 0.25 - 1 มิลลิเมตร ให้ผลในการขจัดดีกว่าขนาด 1-2 มิลลิเมตร สามารถขจัดกัมมะถันรวมได้ร้อยละ 21.08 - 28.36 กัมมะถันซิลเฟตขจัดออกไปได้มากที่สุดประมาณร้อยละ 71.89 - 73.27