

การช้ดก้ณะถึนในถ้านหินโดยวีรื้ออกซีเตชน



นายวิทยา บัันลื้อวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณเฑถึต

ภาควิชาเคมีเทคนิค

บัณเฑถึตวิทยาศาสัถึ จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2527

ISBN 974-563-351-8

013322

i17346782

COAL DESULFURIZATION BY OXIDATION

Mr. Vittaya Punsuvon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
Department of Chemical Technology  
Graduate School  
Chulalongkorn University

1984



หัวข้อวิทยานิพนธ์                      การขจัดกำมะถันในถ่านหินโดยวิธีออกซิเดชัน  
ชื่อนิสิต                                      นายวิทยา บันลุ่มวรรณ  
อาจารย์ที่ปรึกษา                        ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประค้ำล้นสารกิจ  
ภาควิชา                                        เคมีเทคนิค  
ปีการศึกษา                                 2526



บทคัดย่อ

กำมะถันเป็นองค์ประกอบที่ไม่ต้องการในถ่านหิน เนื่องจากจะก่อให้เกิดปัญหาที่สำคัญในด้านการกัดกร่อนเตาเผาไหม้และมลภาวะเป็นพิษ ดังนั้นจึงต้องศึกษาการขจัดกำมะถันโดยใช้สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต เพื่อขจัดกำมะถันไพไรต์ ( $\text{FeS}_2$ ) ออกจากถ่านหิน งานวิจัยนี้เมื่อใช้ถ่านหินแม่เมาะขนาด 100-250  $\mu\text{m}$  ที่ 100 °ซ ความเข้มข้น  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  1M อัตราการกวน 1000-1400 รอบ/นาที เวลา 4 ชม. ปริมาณถ่านหิน 50 กรัม/500 มล. สารละลาย ผลที่ได้ปริมาณกำมะถันถูกขจัดออกได้ร้อยละ 30 ของกำมะถันรวมทั้งหมด กำมะถันไพไรต์ถูกขจัดร้อยละ 60 ของกำมะถันไพไรต์ และปริมาณกำมะถันที่ถูกขจัดออกไม่ต่ำกว่าร้อยละ 17 นอกจากนี้การใช้ออกซิเจนเข้าร่วมทำปฏิกิริยาจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดดีขึ้นและสารละลายเกิด regeneration โดยออกซิเจนตลอดเวลา

Thesis Title            Coal desulfurization by oxidation  
Name                    Mr. Vittaya Punsuvon  
Thesis Advisor        Assistant Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.  
Department            Chemical Technology  
Academic Year         1983

#### ABSTRACT

Sulfur is an undesirable constituent in coal because of combustion equipment corrosion and air pollution. The desulfurization of coal using ferric sulfate solution is studied. The pyritic sulfur is selectively oxidized and removed from coal. In this work, 100-250  $\mu\text{m}$  particle size of coal from Mae Moh desulfurized at 100°C, 1M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  loading 50 g/500 ml, rate of agitation 1000-1400 rpm for 4 hr, the result was 30% De-S, 60 % De-pyrite and 17% De-ashing. When oxygen was used in the oxidation reaction, the ferric sulfate solution was regenerated simultaneously.



## กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ ท่านอาจารย์ ดร.ภัทรพรหม ประคำสน์สารกิจ เป็นอย่างสูงที่ได้ให้ขวัญกำลังใจ ให้คำแนะนำช่วยเหลือทางด้านวิชาการเป็นอย่างดี และให้ความสะดวกในการใช้สถานที่ทำงานของภาควิชาเคมีเทคนิค จนทำให้การศึกษาวิจัยสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ตลอดจนพี่สาวที่ช่วยเหลือในด้านทุนทรัพย์ตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

ผู้เขียนขอขอบคุณ อาจารย์นิพนธ์ ตั้งคณาณรงค์ แห่งภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ คุณสุรินทร์ กาญจโนมาศ และเจ้าหน้าที่ฝ่ายเหมืองกระเป๋ เหมืองแม่เมาะ ของการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย เจ้าหน้าที่ประจำกองเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ เจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คุณอวยพร สัพลากร ตลอดจนอาจารย์ เจ้าหน้าที่ เพื่อน ๆ และพี่น้อง แห่งภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ช่วยเหลือจนทำให้งานวิจัยสามารถผ่านพ้นอุปสรรค และสำเร็จลงด้วยดีทุกประการ

สารบัญ



หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .....	๙
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	๑๑
กิตติกรรมประกาศ.....	๑๓
รายการตารางประกอบ.....	๑๕
รายการรูปประกอบ .....	๑๖
บทที่	
1      บทนำ .....	1
2      ทฤษฎีและผลงานวิจัยในอดีต.....	3
2.1   ชนิดและรูปร่างลักษณะของกำมะถัน.....	3
2.1.1   กำมะถันไพไรต์.....	3
2.1.2   กำมะถันซิลเฟต.....	4
2.1.3   กำมะถันอินทรีย์.....	5
2.2   วิธีการขจัดกำมะถันในถ่านหินเมื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงใน การเผาไหม้ .....	5
2.2.1   วิธีการทางกายภาพ .....	5
2.2.2   วิธีการทางเคมี.....	8
2.2.3   วิธีการขจัดกำมะถันในรูปของสารประกอบเคมี ในระหว่างการเผาไหม้.....	8
2.2.4   วิธีการขจัดกำมะถันในรูปของก๊าซที่ได้จากการ เผาไหม้.....	8
2.2.5   วิธีการเปลี่ยนแปลงถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด ก่อนที่จะนำไปเป็นเชื้อเพลิง.....	8
2.3   วิธีการทางเคมีในการลดปริมาณกำมะถันในถ่านหิน .....	8
2.3.1   การขจัดกำมะถันอินทรีย์.....	8

สารบัญ (ต่อ)

บทที่		หน้า
2	2.3.2 การขจัดกัมมะถันไพไรต์ .....	13
	2.4 กระบวนการขจัดกัมมะถันจากถ่านหินโดยปฏิกิริยาเคมี .....	15
	2.4.1 กระบวนการขจัดกัมมะถันโดยใช้ปฏิกิริยา ไฮโดรจีเนชัน .....	15
	2.4.2 กระบวนการขจัดกัมมะถันโดยใช้ปฏิกิริยา ออกซีเดชัน .....	19
	2.4.3 กระบวนการขจัดกัมมะถันจากถ่านหินโดยทำ ปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	21
	2.5 ผลงานทดลองและงานวิจัยต่างประเทศ! .....	22
	2.6 ผลงานวิจัยภายในประเทศ .....	28
3	เครื่องมือและวิธีการทดลอง .....	29
	3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง .....	29
	3.2 ตัวอย่างถ่านหินและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	33
	3.3 การดำเนินการวิจัย .....	33
	3.4 ขั้นตอนการทดลอง .....	34
	3.5 การวิเคราะห์ถ่านหินและสารละลาย.....	34
	3.5.1 การวิเคราะห์ถ่านหิน .....	35
	3.5.2 การวิเคราะห์สารละลายเฟอร์ริกซัลเฟต .....	35
4	ผลการทดลองการวิเคราะห์และวิจารณ์ .....	36
	4.1 การศึกษาองค์ประกอบกัมมะถันในถ่านหินแหล่งต่าง ๆ .....	36
	4.1.1 ถ่านหินจากแหล่งเหมืองห้วยเล็ก เหมืองบางปุด้า จังหวัดกระบี่และเหมืองแม่เมาะจังหวัดลำปาง....	36
	4.1.2 ถ่านหินจากเหมืองแม่เมาะ .....	37



สารบัญ (ต่อ)

บทที่		หน้า
4	4.2 การศึกษาลักษณะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของกระบวนการ ดีเซลเฟอโรเซชัน .....	38
	4.2.1 ผลของความเข้มข้น .....	38
	4.2.2 ผลของเวลา .....	40
	4.2.3 ผลของปริมาณถ่านหิน .....	41
	4.2.4 ผลของอัตราการกวน .....	41
	4.2.5 ผลของอุณหภูมิ .....	42
	4.3 การศึกษาการใช้ก๊าซออกซิเจนเข้าร่วมในการทำปฏิกิริยา ออกซิเดชัน .....	43
	4.3.1 ศึกษาคุณสมบัติของถ่านหินที่ผ่านกระบวนการดีเซลเฟอ โรเซชันเมื่อใช้ออกซิเจนทำปฏิกิริยาร่วมกับสารละลาย เฟอร์ริกซัลเฟตและคุณสมบัติของสารละลายเฟอร์ริก ซัลเฟตที่มีการ regenerate .....	43
	4.3.2 ศึกษาการลดปริมาณกำมะถันจากถ่านหิน โดยใช้ สารละลายใช้แล้วทำปฏิกิริยาร่วมกับออกซิเจน	44
	4.4 ผลขององค์ประกอบกำมะถันรูปอื่นในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน	46
5	สรุปผลและเสนอแนะ .....	67
	เอกสารอ้างอิง .....	70
	ภาคผนวก .....	73
	ประวัติผู้เขียน .....	157

รายการตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
2.1	การละลายของ mercaptan ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	13
2.2	การขจัดกำมะถันโดยใช้สารละลายกรดซัลฟูริก .....	24
4.1	สมบัติถ่านหิน (แบบไม่รวมความชื้น) จากจุดต่าง ๆ ของเหมือง ห้วยเล็ก เหมืองบางปุด่า จังหวัดกระบี่ เหมืองแม่เมาะจังหวัด ลำปาง .....	49
4.2	สมบัติถ่านหิน (แบบไม่รวมความชื้น) 12 จุดจากเหมืองแม่เมาะ จังหวัดลำปาง .....	50
4.3	สมบัติถ่านหิน (แบบไม่รวมความชื้น) ที่ผ่านกระบวนการดีซัลเฟอ ไรเซชันที่ความเข้มข้นสารละลายต่าง ๆ .....	51
4.4	สมบัติถ่านหิน (แบบไม่รวมความชื้น) ที่ผ่านกระบวนการดีซัลเฟอ ไรเซชันที่ความเข้มข้นสารละลายต่าง ๆ .....	52
4.5	สมบัติถ่านหิน (แบบไม่รวมความชื้น) ที่ผ่านกระบวนการดีซัลเฟอ ไรเซชันที่เวลาต่าง ๆ .....	54
4.6	สมบัติถ่านหิน (แบบไม่รวมความชื้น) ที่ผ่านกระบวนการดีซัลเฟอ ไรเซชัน โดยใช้ปริมาณถ่านหินต่าง ๆ .....	56
4.7	สมบัติถ่านหิน (แบบไม่รวมความชื้น) ที่ผ่านกระบวนการดีซัลเฟอ ไรเซชันที่อัตราการกวนต่าง ๆ .....	58
4.8	สมบัติถ่านหิน (แบบไม่รวมความชื้น) ที่ผ่านกระบวนการดีซัลเฟอ ไรเซชันที่อุณหภูมิต่าง ๆ .....	60
4.9	สมบัติถ่านหิน (แบบไม่รวมความชื้น) ที่ผ่านกระบวนการดีซัลเฟอ ไรเซชันเมื่อใช้ออกซิเจน .....	62
4.10	สมบัติถ่านหิน (แบบไม่รวมความชื้น) เมื่อใช้สารละลายเฟอร์ริกซัล เฟตไปแล้วทำปฏิกิริยา ร่วมกับออกซิเจน .....	64

## รายการตารางประกอบ (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4.11	สมบัติถ่านหิน (แบบไม่รวมความชื้น) ที่ผ่านกระบวนการดีซัลเฟอร์ โรเซชันโดยการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบกำมะถันในถ่านหิน .....	65
4.12	ปริมาณ $Fe^{3+}$ และ $Fe^{2+}$ ในสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตที่ผ่านกระบวนการ ดีซัลเฟอร์โรเซชันเมื่อใช้ออกซิเจน .....	66
4.13	ปริมาณ $Fe^{3+}$ และ $Fe^{2+}$ ของสารละลายเฟอร์ริกซัลเฟตเมื่อใช้สาร ละลายไปแล้วทำปฏิกิริยาร่วมกับออกซิเจน .....	66

รายการรูปประกอบ

รูปที่		หน้า
2.1	ลักษณะกำมะถันไพไรต์ .....	4
2.2	ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวก mercaptan ซัลไฟด์ และ heterocyclic ring structure.....	6
2.3	ลักษณะโครงสร้างของกำมะถันอินทรีย์ของสารประกอบพวกไดซัลไฟด์	7
2.4	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลเคมีกับอุณหภูมิของปฏิกิริยา ไฮโดรซิเนชั่น .....	10
2.5	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลเคมีกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาดีคอม โพสิชั่น .....	11
2.6	H-Coal Process .....	16
2.7	Synthiol Process .....	17
2.8	Solvent Refined Coal .....	18
2.9	Meyer Process .....	20
2.10	Ledgemont Process .....	20
2.11	Bettelle Process .....	21
3.1	การสกัดเครื่องมือในการทดลอง.....	30
3.2	ลักษณะ oil bath .....	31
3.3	เครื่องปฏิกรณ์ตั้งกวางน .....	32
3.4	ลักษณะตั้งกวางนและฝาปิดตั้งกวางน .....	32
4.1	ผลของความเข้มข้นที่มีต่อ %De-S, %De-pyrite และ % De - ashing .....	53
4.2	ผลของเวลาที่มีต่อ %De-S, %De-pyrite และ %De-ashing .....	55

รายการรูปประกอบ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.3	ผลของปริมาณถ่านหินที่มีต่อ %De-S, %De-pyrite และ % De - ashing .....	57
4.4	ผลของอัตราการกวนที่มีต่อ %De-S, %De-pyrite และ % De-ashing .....	59
4.5	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อ %De-S, %De-pyrite และ % De - ashing .....	61
4.6	ผลของความดันออกซิเจนที่มีต่อ %De-S, %De-pyrite และ % De-ashing .....	63