หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

กระบวนการผลิตน้ำชนิดหนักโดยการแลกที่ไอโซโทป ด้วยก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่พหุอุณหภูมิ

4.1 ประวัติความเป็นมา

กระบวนการผลิตน้ำชนิดหนักโดยการแลกที่ไอโซโทปที่พหุอุณหภูมิ (dual-temperature isotopic exchange) พัฒนาขึ้นที่มหาวิทยาลัยโคลัมเบีย และจดสิทธิบัตร เมื่อวันที่ 2 เมษายน ค.ศ. 1957 โดย J.S. Spevack ในสหรัฐอเมริกา (U.S. Pat No. 2,787,526) ซึ่งบรรยายกระบวนการผลิตและเครื่องมืออย่างละเอียด โดยใช้น้ำธรรมชาติเป็น feed เข้า Cold Tower ในอัตรา 1,350 แกลลอนต่อนาที สวนกับก๊าซไฮโดรเจนในอัตรา 532,600 ลูกบาศก์ฟุตต่อนาที โดยการเดินเครื่องที่ความดัน 66.2 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และที่พหุอุณหภูมิ 15°C และ 80°C ตามลำดับ โดยใช้ 4 stages สามารถเพิ่มความเข้มข้นของน้ำชนิดหนักขึ้นได้จนถึง 2% ในอัตราการผลิต 5 ตันต่อเดือน นอกจากนี้ในทะเบียนสิทธิบัตรดังกล่าวยังได้อ้างถึง การแลกที่ไอโซโทปโดยสารประกอบอื่น ได้แก่ H_2 กับ H_2O, H_2 กับ NH_3, H_2O กับ HCl, H_2O กับ HBr, H_2O กับ HI, etc. และในปี ค.ศ. 1959 J.S. Spevack ได้จดสิทธิบัตร (U.S. Pat No. 2,895,803) ปรับปรุงกระบวนการผลิตให้ลดต้นทุนด้วยการหมุนเวียนพลังงานความร้อนไปใช้ในระบบ และได้แสดงตารางค่าตัวแปรในการผลิตไว้ 3 รูปแบบ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 (13)

ตัวแปรในการผลิตน้ำชนิดหนักด้วยการแลกที่ไอโซไทปที่พทุอุณหภูมิ

	แบบ A	แบบ B	แบบ C
Temperature:			
Cold Towers, °C	15	20	35
Hot Towers, °C	70	80	130
Approx. Operating Pressure (absolute), p.s.i.	25	80	278
Gas to liquid ratio (mols H_2O mols H_2S in cold tower)	2.21	2.30	1.8
Concentration of deuterium in product from final stage, percent	2	2	2
Number of stages	4	4	4
Ratio of liquid flow of a succeeding stage to a preceding stage	1/4	1/4	1/4
Concentration of deuterium in feed water, percent	.0143	.0143	0143
Recovery of deuterium from feed water, percent	12	12	21

ในปี ค.ศ. 1960 การพลังงานปรมาณูแห่งสหราชอาณาจักร ได้จดสิทธิบัตร (British Pat No. 837,730) กระบวนการผลิตน้ำชนิดหนักโดยการแลกที่ไอโซไทปด้วยไฮโดรเจนซัลไฟด์กับน้ำ และเติม Catalyst ลงไปด้วย คือ NaOH ประมาณ 0.1 mols ต่อลิตร ซึ่งจะเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้น รวมทั้งลดอัตราการกัดกร่อนลงอีกด้วย โดยอาจเดินเครื่องได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น 25°C กับ 50°C ใน Cold Tower และ Hot Tower ตามลำดับ (19)

ในปี ค.ศ. 1968 V.R. Thayer ได้จดสิทธิบัตร (U.S. Pat No. 3,411,884) ปรับปรุงกระบวนการผลิตน้ำชนิดหนักโดยการแลกที่ไอโซไทปด้วยไฮโดรเจน-ซัลไฟด์กับน้ำ ในแง่ของการ recycle ในขั้นที่ 2 และ 3 ทั้งน้ำและก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์น้ำที่มีน้ำชนิดหนักเข้มข้นมากขึ้นจะผ่านจากขั้นที่ 1 ไปสู่ขั้นต่อ ๆ ไปในรูปของ humidity ของ cascaded gas และในปี ค.ศ. 1972 Thayer ได้จดสิทธิบัตร (U.S. Pat No. 3,685,966) ก็อ้างถึงการปรับปรุงภาวะการผลิตโดยการเพิ่มอุณหภูมิของ Hot Tower

เป็น 130°C ในรายงานของ U.S. AEC ซึ่งบ่งชี้ว่า ในย่านอุณหภูมินี้ การเพิ่มอุณหภูมิทุกหนึ่งองศา จะได้ปริมาณน้ำชนิดหนัก เพิ่มประมาณ 0.9% และค่าการเพิ่มความเข้มข้นจะได้ถึง 4 เท่าในขั้นที่ 1 และ 6 เท่าในขั้นที่ 2 Thayerได้แสดงตัวอย่างการคำนวณโดยการควบคุม process parameter เช่น การเพิ่มอุณหภูมิกับค่า relative recovery ที่ 144°C กำหนดให้ต่ำกว่า 80% โดยการลดจำนวน plates ซึ่งจะทำให้ลดต้นทุนการผลิตลงได้ด้วย (16,17)

ในปี ค.ศ. 1973 D.F. Babcock ได้จดทะเบียนสิทธิบัตร พัฒนากระบวนการผลิตไปอีก (U.S. Pat No. 3,711,598) ด้วยการเพิ่มอัตราส่วน feed/gas โดยส่วนที่เพิ่มขึ้นนั้นให้ by pass จากตอนกลาง cold tower ข้ามไปลงช่วงล่างของ hot tower ซึ่งประกอบด้วย 70 plates ที่ระดับและอัตราต่าง ๆ กัน ซึ่งมีผลให้เปลี่ยนอัตราการไหล เพื่อเพิ่มผลผลิต ซึ่งกล่าวอ้างว่า แม้จะมีค่าไม่มากแต่ก็ดัดแปลงได้ง่าย (2) ในปี ค.ศ. 1975 J. S. Spevack ได้พัฒนากระบวนการผลิตเกี่ยวกับการลดต้นทุนพลังงานความร้อนและการสูญเสียในระบบ(U.S. Pat No. 3,907,509 and 3,920,395) ซึ่งสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายเทความร้อนในระบบให้ดีขึ้น และในปี ค.ศ. 1977 (U.S. Pat no. 4,008,046) เขาได้พัฒนากระบวนการผลิตน้ำชนิดหนักจาก 1 mole percent ไปจนถึง 99.8 mole percent พร้อมทั้งระบบขจัดสารเจือปนออกจากผลผลิตด้วย (14.15)

4.2 เงื่อนไขการผลิต

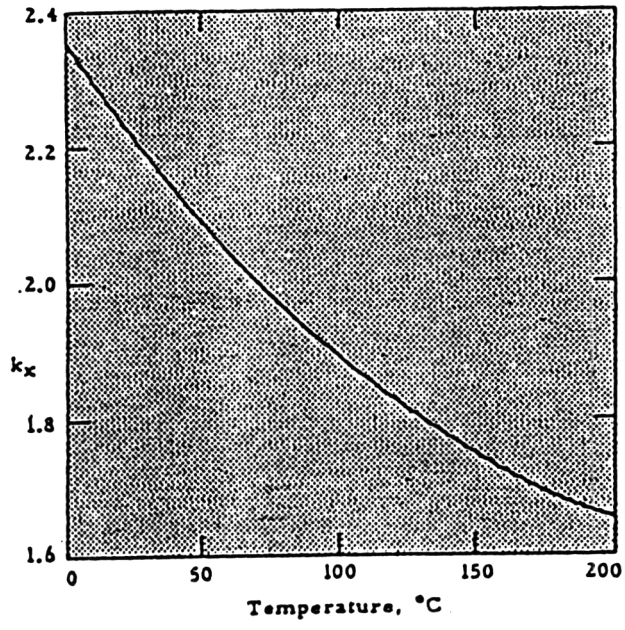
4.2.1 ปฏิกิริยาเคมีที่เป็นหลักการพื้นฐานของการผลิต

$$H_2O + HDS \longrightarrow HDO + H_2S \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

ปฏิกิริยาเคมี (1) นี้เกิดใน phaseของเหลวและมีค่าคงตัวสมดุล คือ

$$K_x = \frac{[HDO]_1 \quad [H_2S]_1}{[H_2O]_1 \quad [HDS]_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

และค่า K_x จะแปรไปตามอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 4.2



หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.2

แสดงค่าคงตัวสมดุลซึ่งแปรตามอุณหภูมิ เพื่อการแลกที่ของดิว เทอ เรียม ระหว่างก๊าซไฮโดร เจนซัลไฟด์ที่แทรกอยู่กับน้ำ (3)

และ เนื่องจากก๊าซไฮโดร เจนซัลไฟด์ซึ่งถึงแม้จะละลายไปในน้ำได้บ้าง (186 cc ต่อน้ำ 100 กรัม) แต่ก็ เป็นอิสระที่จะ เคลื่อนย้าย เข้าออกจาก phase ของ เหลวได้ ซึ่งจะถึงสมดุลระหว่าง phase ของ เหลวกับก๊าซ ซึ่ง เขียนแปลงจากสมการ (2) ได้ดังนี้

$$\frac{[HDO]_l}{[H_2O]_l} = K \frac{[HDS]_g}{[H_2S]_g} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

ที่ความ เข้มข้นต่ำ ค่า $[HDO]_l$ กับ $[H_2S]_g$ จะ เข้าใกล้ unity และ เปลี่ยนแปลงค่าน้อย เมื่อ เปรียบกับความ เข้มข้นของอีก 2 องค์ ประกอบ จึงประมาณค่าได้ว่า

$$[HDO]_l = K\ [HDS]_g \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

และ เนื่องจากค่า K แปรผกผันกับอุณหภูมิ ดังนั้นค่าคงตัวสมดุลใน เงื่อนไข เย็นจึงมีค่าสูงมากกว่าร้อน

$K_c > K_h$ .....(5)

นั่นคือ

$[HDO]_{lc} > [HDO]_{lh}$ .....(6)

ซึ่งหมายความว่า ความเข้มข้นของน้ำชนิดหนักใน phase ของเหลวที่อุณหภูมิต่ำจะมีมากกว่าที่อุณหภูมิสูง ถ้าหากให้น้ำไหลผ่านภาชนะเย็นไปร้อน และมีก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ไหลสวนเป็นฟองจะเกิดการแลกที่ ซึ่งสามารถนำ $[HDO]_{lc}$ ซึ่งมีค่าสูงกว่า feed ออกมาเป็น productและ $[HDO]_{lh}$ จะมีค่าต่ำลงจาก feed ปล่อยทิ้งเป็น waste ไป

4.2.2 <u>การกำหนดค่า Working Temperature & Pressure</u>

จากค่า K ในรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่า ค่า Separation Factor จะขึ้นกับความแตกต่างของ working temperatureใน hot tower กับ cold tower ยิ่งห่างกันได้มากก็ยิ่งดี แต่การทำให้ห่างกันก็มีข้อจำกัดอยู่หลายประการ กล่าวคือ cold tower ควรจะ operate ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อลดกระบวนการปรับอุณหภูมิไปได้ส่วนหนึ่ง และจากผลการทดลองที่อ้างไว้ใน Bebbington [3] การเพิ่มอุณหภูมิที่เกินกว่า 140 C ขึ้นไปแล้ว ให้ค่า gain น้อยกว่า cost ของ operation ดังนั้นโรงงานผลิตส่วนใหญ่จะเดินเครื่องที่อุณหภูมิ ระหว่าง 30 Cกับ 130C ในcold tower และในhot tower ตามลำดับ ส่วนความดันซึ่งจะช่วยลด อัตราการไหลของก๊าซเพื่อให้ได้ mass flow ตามต้องการ ก็ถูกกำหนดด้วย ความทนของชิ้นส่วนอุปกรณ์ ซึ่งในท้องตลาดเมืองไทย หาได้ไม่เกิน 10 atm. เท่านั้น

4.2.3 <u>การกำหนดค่า Working flow rate</u>

เงื่อนไขการผลิตในกระบวนการนี้ที่เป็นตัวแปรสำคัญยิ่งคือ การปรับอัตราการไหลของ gas/feed เพื่อให้ได้ค่าต่ำสุดของ X_W / X_F หรือ mole fraction ของ D_2O ใน waste ต่อ feed ซึ่งค่าของความสัมพันธ์นี้ derived และหาค่าได้จาก implicit equation (17)

$$\frac{x_W}{x_F} = \frac{(G/W)[(\alpha_c F/G)^{n_c} - (\alpha_c F/G)]\,[(G/W\alpha_h)^{n_c} - 1]}{\alpha_c\,[(\alpha_c F/G)^{n_c} - 1]\,[(G/W\alpha_h)^{n_h+1} - 1]}$$

$$+ \frac{(x_P/x_F)\{[\alpha_c(F/G) - 1](G/W)[(G/W\alpha_h)^{n_h} - 1] + \alpha_c[(\alpha_c F/G)^{n_c} - 1]\,[(G/W\alpha_h) - 1]\}}{\alpha_c\,[(\alpha_c F/G)^{n_c} - 1]\,[(G/W\alpha_h)^{n_h+1} - 1]}$$

และค่า G/W ขึ้นกับค่า X_w/X_F ตามสมการ

$$\frac{G}{W} = \frac{F}{W}\frac{G}{F} = \frac{(x_p/x_F) - (x_W/x_F)}{(x_p/x_F) - 1}\frac{G}{F}$$

การหาค่าเพื่อกำหนด working flow rate จากสมการข้างต้นนี้ ใช้วิธี trial ด้วย คอมพิวเตอร์ โดยการกำหนดค่าต่าง ๆ ดังนี้

α_c = 2.32

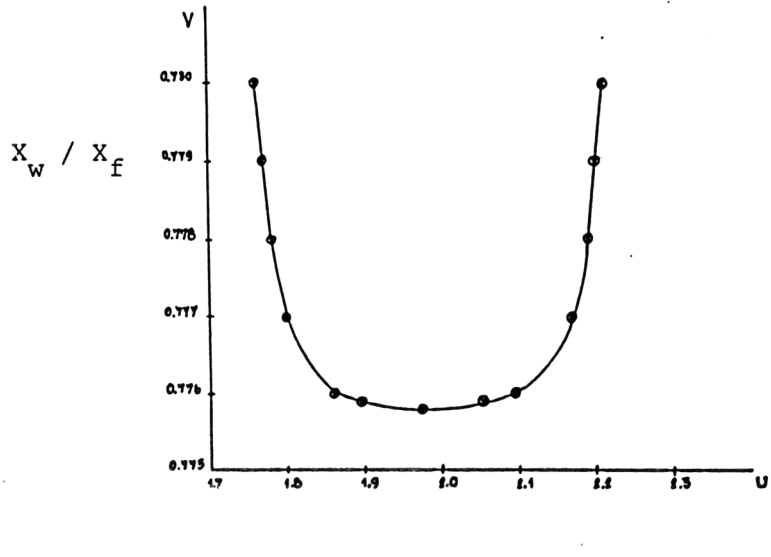
α_h = 1.84

n_c = 74

n_h = 74

X_p/X_F = 4

และได้ค่าต่ำสุดของ X_w/X_F = 0.7759 ที่ค่า G/F = 1.94 ตามกราฟในรูปที่ 4.3

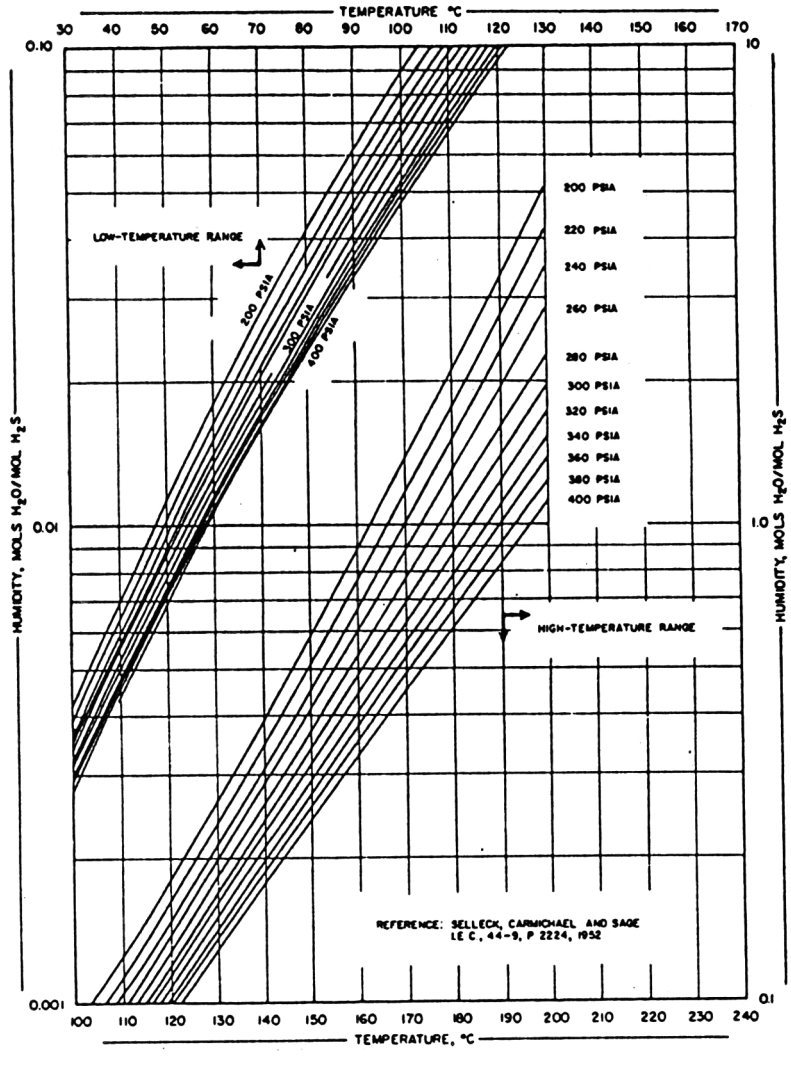


V	U_1	U_2
0.7800	1.762	2.219
0.7790	1.770	2.209
0.7780	1.782	2.192
0.7770	1.800	2.169
0.7760	1.841	2.095
0.7750	1.848	2.054
0.7758	1.973	1.973

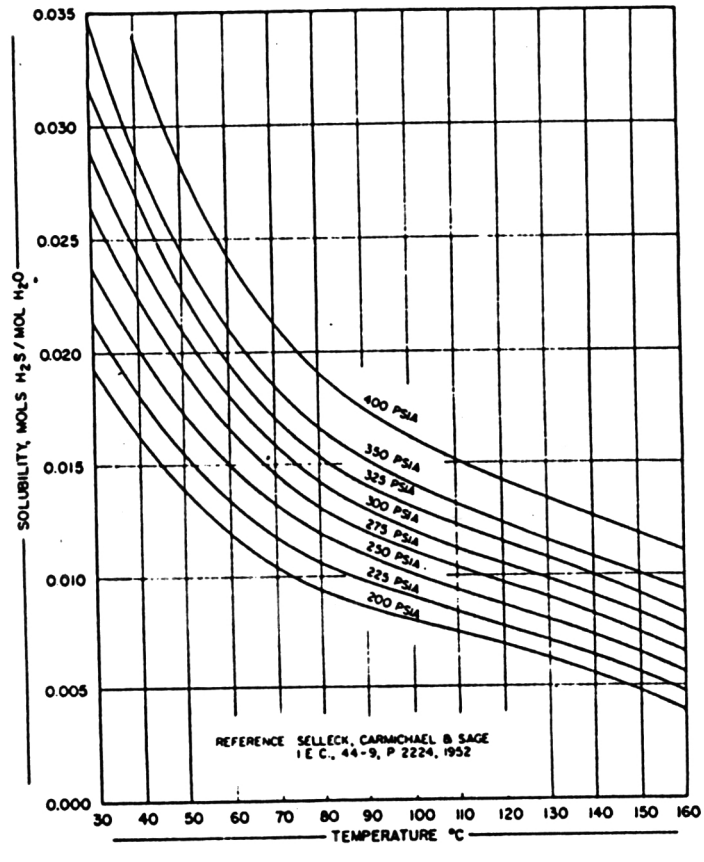
รูปที่ 4.3 แสดงค่าความสัมพันธ์ระหว่าง G/F กับ X_w / X_f

4.2.3 <u>เงื่อนไขการผลิตที่ถูกกำหนดโดยข้อปลีกย่อยในกระบวนการ</u>

เนื่องจากคุณสมบัติของน้ำ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และของผสมของสารทั้งสองในกระบวนการผลิตแปรไปตามอุณหภูมิและความดันดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.4 และ 4.5



<u>รูปที่ 4.4</u> แสดงค่าความชื้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่สมดุลกับน้ำภายใต้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กัน (20)



รูปที่ 4.5 แสดงค่า solubility ของไฮโดรเจน ซัลไฟด์ในน้ำ (20)

การแปรของคุณสมบัติของผสมในกระบวนการผลิตภายใต้อิทธิพลดังกล่าวมีผลต่อค่าคงตัวสมดุล ตามผลการทดลองซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$k = Ae^{B/T}$$

โดยที่ค่าต่าง ๆ ตามสมการแสดงไว้ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2

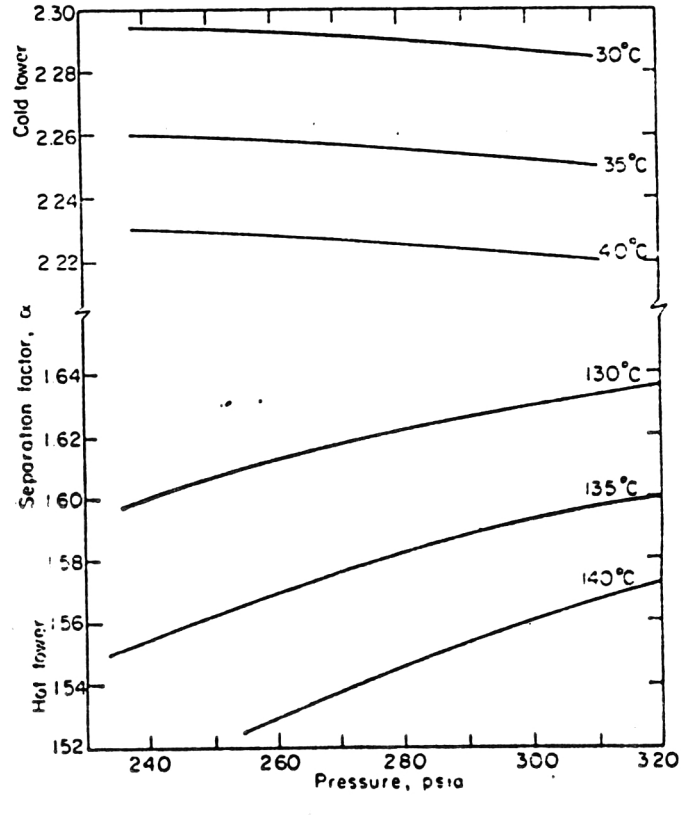
เปรียบเทียบค่าคงตัวสมดุลปฏิกิริยา $H_2O + HDS \rightleftharpoons HDO + H_2S$

ที่ได้จากการทดลองของผู้วิจัยท่านต่าง ๆ

Source	Geib and Suess	Bigeleisen	Varshavskii and Vaisberg	Roth et.al.
A	1.010	1.051	1.0084	1.001
B	233	218	219.0	221.3
k at 32°C	2.167	2.147	2.067	2.067
138°C	1.780	1.786	1.718	1.715

$$k = Ae^{B/T}$$

การแปรของค่าคงตัวสมดุลดังกล่าวข้างต้นมีผลต่อค่า seperation factor ดังประมวลไว้ในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 แสดงค่า seperation factor ที่อุณหภูมิและความดันต่าง ๆ กัน (20)

นอกจากนั้นการเลือกภาวะเหมาะสมในการผลิตยังต้องคำนึงถึง ภาวะสมดุลใน phase ที่ 3 ของน้ำกับไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งแสดงค่าอุณหภูมิและความดันไว้ในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3

แสดงภาวะสมดุลของน้ำกับไฮโดรเจนซัลไฟด์ใน phase ที่ 3 ที่อุณหภูมิและความดันต่าง ๆ กัน (20)

Pressure, psia	Temperature, °C	Third phase
15	1.1	Hydrate
30	7.5	Hydrate
50	12.2	Hydrate
100	18.6	Hydrate
200	25.0	Hydrate
300	28.9	Hydrate
325	29.5	Hydrate + liquid H_2S
400	38.6	Liquid H_2S
500	48.3	Liquid H_2S
600	56.1	Liquid H_2S

4.3 การกำหนดมาตรฐานวัสดุและอุปกรณ์

เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์มีอิทธิพลกัดกร่อนโลหะได้แทบทุกชนิด ชิ้นส่วนอุปกรณ์ที่เหมาะสมที่สุดจะต้องทำด้วย Stainless steel 316 แต่จากการทดลองพบว่าบางส่วนที่ไม่เคลื่อนไหวสามารถใช้เหล็กหล่อได้ เพราะเมื่อเกิด FeS แล้วจะเคลือบเป็นผิวไม่ให้เกิดการกัดกร่อนต่อไป และโดยมูลเหตุที่ว่า การลงทุนใช้ Stainless steel ทั้งชุด เป็นการลงทุนที่แพงมาก กอปรกับชิ้นส่วนอุปกรณ์หลายชนิดที่มีขายในท้องตลาดก็ไม่มีชนิดที่ทำด้วยวัสดุดังกล่าว จึงกำหนดใช้เฉพาะ valve ,fitting และ bubble plate ให้เป็น stainless steel ทั้งหมด นอกเหนือจากนั้น คือ Tower pipe line ใช้เหล็กหล่อและเหล็กเหนียวชนิดเชื่อมซึ่งใช้กับ steam ได้

การเลือกชิ้นส่วนอุปกรณ์เพื่อประกอบเป็นเครื่องผลิตน้ำชนิดหนักโดยกระบวนการนี้จำเป็นต้องศึกษาชนิดของวัสดุอย่างละเอียดและเทียบกับตาราง ความทนทานต่อการกัดกร่อนซึ่งดูได้จาก Handbook Of Chemical Engineering (3)