

# 清潔的能源——煤的淨化

周更生\*

## (一) 前言

自古而來，人類就知道鑽木取火，以求避寒，或為煮食。時至今日，情況依舊，人類仍然需要由大自然中取得「能」源，再將其轉換為各種有用的「功」或「熱」，以改善衆人生活之品質。以今日之技術而論，地球上可資利用的能源，種類甚多。例如藏於木材、煤、石油或天然氣中的化學能，可藉燃燒過程而轉化成有用的功或熱，其它還有來自陽光的太陽能、空氣中的風能、瀑布的位能或者鈾原子中的核能。種類雖多，相對重要性卻依國情各有不同。不過從總蘊藏量及當前使用量來說，煤稱為諸能源之首，當不為過。陽光雖然有取之不盡，用之不竭的好處，但是受限於光電轉換過程的低效率，以至於至今太陽能仍未能廣為應用。或許有朝一日，我們在光電科技上有重大突破，這種情況會為之改觀。

功和熱雖然是我們日常生活之必需品，但是不幸的是，在從能源轉換為有用的功或熱時，將無可避免地產生許多污染物，危害社會。前一陣子，為了核四廠應否興建，曾有激烈的辯論，焦點之一，就在於「核能」的安全性。當時與核能一同被提出討論，比較的就是燃煤。一般說來，使用煤來發電，成本較低。最大的問題就是煤不像天然氣那麼乾淨，其所含的雜質太多，以致於燃燒之後，會產生許多的污染物，例如飛灰或二氧化硫，因此必須加以處理方可排放，結果成本增加，降低與其它能源之競爭力。

不過無論如何，煤是我國重要能源之一，是不爭之事實。因此如何使其污染性副產品降到最低，也就成為工程上的重要課題之一。減低煤污染的方法，約略可分為燃燒前、燃燒中或燃燒後處理三種方式。燃燒後再處理，其主要對象是煙道氣中的飛灰和二氧化硫。而燃燒前的處理對象則是那些經過燃燒之後，會「變成」飛灰及二氧化硫的成份。對象不同，方法各異。一般而言，前處理的好處之一是可以集中處理，而毋須待煤被分送到各使用人手中之後再來處理。將煤加以氣化或液化，也可以看成前處理的二種方式，不過在本文中，我們將僅討論如何以物理性或化學性方法除去煤中具污染性之雜質。

## (二) 煤中雜質

在介紹清潔方法之前，或許應該先談一下，這些被處理之對象都是何種物質。煤中雜質

\* 清大化工系副教授

依所處狀態，大概可分成有機性及無機性兩種，而其實際含量、組成、分離狀態（State of aggregation）、顆粒大小分佈等，則依礦源之不同，可能有天壤之別。無機性礦物質以黏土、硫鐵礦、碳酸鈣類化合物及砂土（二氧化矽）最多。而主要的含硫礦物為黃鐵礦及白鐵礦二種。此外煤中亦可能含有少量的元素硫，或硫酸鐵及硫酸鈣等雜質。還有相當一部份的硫則是來自有機分子，此時硫原子就像氧原子一樣，成為該有機分子的一部份，因此想要把這樣狀態下的硫在燃燒前就將其分離，可不會是一件容易做到的工作。同樣的，有機分子中也有可能含有相當比例的氮原子，其分離工作恐怕還要更困難，不過因為氮原子在燃燒後的產物， $\text{NO}_x$ ，並不如 $\text{SO}_2$ 那般惡名昭彰，文獻中可以找到的相關性報導，也就微乎其微了。在美國西部開採到的許多褐煤及次煙煤中，常會含有相當量的鹼金屬及鹼土金屬。根據研究，這些品質較差的煤中之陽離子很可能與有機分子中的羧基（carboxylic）及酚基（phenolic）結合在一起，以是之故，這些煤都具有離子交換的特性。另外還有一些超微量元素，如 Ge，Be 和 B，很可能是植物生長過程中的必需品，因此也會和有機分子鍵結在一起。

一般而言，衆多雜質之中，以較粗大的礦物質顆粒最容易分離，通常藉着粉碎及適當的物理性方法，就可將其與煤分開，如果這些礦物質是以極細小的晶體狀態散佈在煤粒之內，則其分離工作就十分困難，往往須借助於化學性的方法。當然分離有機分子中雜質的過程就更是難上加難了。不過有一件需要說明的事實是，任何工程問題之可行性，必然以其經濟效益為依歸。在本文中所擬介紹的內容是煤的清潔方法，其產品為乾淨的煤，即污染性低的煤。淨化過程愈是複雜，雖然產品品質可以提高，但其價格也必然上漲，於是不禁要問：誰會來買？以現有工業界可接受的技術（指經濟可行性值得考慮），所能達到除硫的能力僅在40—80%之間。

### (三) 物理性淨化法 (Physical Cleaning Methods)

物理性方法第一步，一定是先將煤礦加以粉碎，照理說粉碎得愈細，往後的分離效果愈好。但是從另一個觀點來看，其耗費之能源（指粉碎過程）加大，且操作過程之損失也因顆粒變細而變多，換言之，其間存有最適當的粉碎程度。粉碎後的分離工作可以在乾燥或濕的狀態下進行。後者尤宜在微細粉末時使用，然其最大缺點是，分離完畢後的脫水過程，未必十分便宜。

#### (A) 粉 碎

將煤礦加以粉碎及研磨的機械過程及設備，可以算是相當成熟的技術。不過雖然如此，吾人對顆粒物質因受外力而斷裂的現象，至今尚未十分瞭解，以至於仍須完全倚賴經驗及試驗來進行選擇。從能源利用效率的觀點來看，這類機械設備的表現皆非良好，尤其是進行細顆粒的研磨工作時，一大部份的能量都耗在設備中研磨介質（grinding medium）彼此的摩擦作用。再者機械粉碎過程，多半靠非選擇性的撞擊作用，以達其目的，結果是煤和無機性礦物將一同被粉碎，其斷裂方向為任意的（random），而非沿有機分子與無機物之間的界面，因此就必須將煤礦研磨到非常小的顆粒，才可能得到較佳的分離效果。

近幾年來，一種新的，具選擇性的粉碎方式即——化學粉碎法（Chemical Communication），開始被逐漸地應用到煤礦上面。這個方法是使用某些特別的化合物，如無水氨，它們只會吸附在煤的巨大分子之上，而不會吸附在無機礦物上，結果造成煤礦沿二者之界面斷裂，因而釋放出這些雜質，而毋須真正的研磨。

化學粉碎法的作用原理，目前有兩種解釋；其一是煤分子與粉碎劑之間的作用，使其體積膨脹，例如氨可使煤分子體積膨脹50%，由於礦物質並未一同膨脹，所以在二者界面上，生出應力，終至將之斷裂，而達分開之目的。另外一個可能性是這些化合物似能打斷煤中諸成份之間鍵結。例如氨分子具有和煤中有機分子形成氫鍵的能力。由曾被試驗過的化合物，如氨、醇類、胺類、丙酮、冰醋酸及液態二氧化硫看來，其共同特性之一是具有未成對的電子，即提供電子的能力。從粉碎的效果看來，小分子要比大分子好，這可能是因為小分子比較能夠擴散到煤礦的內部。所以吡啶（Pyridine）雖然也可提供電子，但卻不如氨那麼有效地將煤粉碎。一般而言，用化學劑所能達到的粉碎程度，將受煤的品質，化學藥劑種類，及處理狀況而定。低品位的煤比高品位者易於粉碎。操作完畢後，化學藥品可藉脫附或清洗將之從煤上除去或收回。

#### (B) 浮沉法 (Float/Sink)

由於煤中有機物與礦物間密度相差甚大，所以若將粉碎後的煤礦放入一密度介於二者之間的液體介質，則有機物浮起，礦物沉底，因而分離。當然此時分離的效果，將視有機物、礦物及液體介質三者之間的密度差，以及礦物在液體介質中沉降的情形而定。

一般而論，清潔煤的比重約1.3—1.7，而礦物質比重則在2.5—5.0之間（純黃鐵礦的比重是5.0）。目前在工業上最常用的液體介質實際上是由微細磁鐵礦和水所組成的懸浮液。由調整磁鐵礦的濃度，懸浮液比重可控制在1.3到2.0之間。分離過程中，必須維持適度攪拌以免磁鐵礦粒子的沉降。當然礦物雜質的粒子的沉降速度必須要比磁鐵礦粒子為大，如此才有分離作用。因為有黏土泥渣（Slime）的存在，其沉降過程將十分複雜，不易由理論預測，經過浮沉處理後的懸浮液，仍須經篩分（濕式），磁選或水力式旋風分離器（hydrocyclone）將煤、磁鐵礦及礦物等三類粒子，加以分離。

除了上述的磁鐵礦懸浮液外，Freon 11 (trichlorofluoromethane) 則是一個較新的沉降介質。在20°C，Freon 11之比重為1.48，黏度0.4cp，相當理想。尤其是黏度較磁鐵礦懸浮液為低，因此可以處理較微細顆粒的煤。Freon 11（非極性）的其它特性是它會取代煤表面的水分子（極性）。這些水及伴隨的黏土泥渣於是被傳送到礦物質表面，以是分離效果較佳。此外 Freon 11 的穩定性高，沸點低（24°C），蒸發熱小（182J/gm），都有助於它的回收及再生工作。

#### (C) 水力或氣式分離法 (Hydraulic/Pneumatic)

水力式分離法係指使用濕法增稠桌（wet concentration table），水力式旋風分離器之類的設備，使密度或大小不同的顆粒，承受重力或離心力，產生不同的沉降速度，而達分離效果。這類方法的特色是操作容易，設備簡單，不過分離效果卻並不理想，縱然如此，它仍然是工業上最常使用的方法之一。用空氣進行分離操作，算是古老的技術，不過近幾年來，

被使用之頻率已顯着降低。主要是因為此法必須使用比較乾燥的煤。含水量超過 4 %，在輸送時會產生流動的問題。

#### (D) 利用表面特性的分離方法：

此乃利用煤中有機物與無機物之間表面特性之差異而達分離目的。一般而論，無機礦物中除了黃鐵礦外，都相當親水性，反之有機分子則比較具厭水性。目前較常使用的方法包括：泡沫浮選，油凝聚及溶劑分配法等三種。浮選法在礦冶工業，以至於近年來的廢水處理中都常被選用。其方法是將微細煤礦粒子懸浮在水中，然後自容器底部通入空氣泡，藉水中加入的泡沫劑（界面活性劑）如methyl isobutyl Cartinol (MIBC)或松節油，及煤中有機粒子表面的厭水性，遂使之聚在氣泡之表面，因而浮起，而與無機性粒子分開。為了增加分離效果，也可以加入一些非極性分子如煤油、燃油以增加煤的厭水性。

油凝聚法 (oil agglomeration)，則是在煤一水懸浮液中加入少許燃油，經攪拌後，表面上附有一層燃油的煤粒，彼此經碰撞而凝聚成較大的粒子，而十分容易與無機礦物粒子分開。溶劑分配法 (Solvent Partitioning) 則有些像溶劑萃取一樣，此時將使用較大量的溶劑與煤水懸浮液相混合，藉表面作用力，使煤中有機物被傳送到有機相中，停止攪拌後二相自然分離，達到淨化煤的目的。

以上三種方法的共同特性，在於選擇適當介質，如空氣，油或有機溶劑，以取代有機性粒子表面的水。此過程之困難與否，端視有機粒子表面的厭水性及該介質取代水之能力而定。煤的種類不同。其表面組成也將會有不同比例的親水性或厭水性的成份。其中低揮發性的煙煤最易被浮選。品位增高或降低都會減低其浮選性。因此無煙煤和次煙都需要添加油性收集劑以助長之，而褐煤根本就很難被浮選。在大氣中的氧化作用，會使煤粒表面含氧率提高，結果是增進它的親水性，換言之浮選性會降低。低品位褐煤的浮選性不好，就可能是這個原因造成的。礦物質多半含有許多氧或水分子，因此它們的浮選性也不好。一個例外是黃鐵礦 (Pyrite)。無法有效地分離煤和黃鐵礦可以算是本類方法的最大缺點。和有機性粒子一樣，清潔的黃鐵礦粒子很容易被碳氫化合物沾濕，而被浮選或凝聚。但是經過空氣氧化及鹼金屬元素的作用之後，表面會生成氫氧化鐵的水合物，結果造成它們浮選或凝聚能力下降。

煤的浮選能力常常也因為黏土泥渣的存在而降低，主要原因是這些泥渣會因靜電引力而被吸附在煤粒表面上，遂改變其表面厭水性為親水性。防制之道，在於添加適當離子化合物（如  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ）以中和泥渣上電荷，進而除去之。

##### (a) 浮選法

近年來這個方法的應用愈來愈廣，據估計在美國約有10%的煤是採用此法以淨化。如前所述，它的最大問題在於如何將煤與黃鐵礦分開，尤其是當黏土較多的時候。雖然煤和黃鐵礦同時都會被浮選，但是二者的浮選條件及速率並非完全一致，因此將其分離，仍為可行。方法之一是進行二階浮選 (two-Stage flotation)。其構想是在第一階內，使用一般浮選藥劑及操作先將煤和粗大的黃鐵礦及其它親水性無機礦物加以分開，然後在第二階內，藉特殊藥品一方面抑制煤的浮選，但另一方面卻提昇微細黃鐵礦粒子的浮選，以完成分離作用。另外一個方法則是利用煤和黃鐵礦的浮選速度之差異。因此藉着控制操作條件，使接觸時間變短，則浮選速率較快的煤就可以和浮選速率慢的黃鐵礦分開了。

### (b) 油凝聚法：

早在第一次世界大戰期間，人們就已經知道使用這個方法來清潔煤了。當時研究的方法叫Trent Process，作用的油量相當得多。一直到現在仍然有人研究改善這種清潔的方法（尤其在產煤國）。此法的重大優點之一是可以有效處理相當寬廣大小範圍的煤粒，從mm到um都可以，此外分離完畢後的凝聚體之脫水性皆十分良好，只要簡單的排水和離心作用就可以了，而不須昂貴的加熱法。

油凝聚法淨化煤的好壞除了看其分離效果外，就是試驗所生以凝聚體的脫水性，及凝聚的速度。而可供控制的操作變數則包括：油類及用油量，煤粒的最初粒徑分佈，以及攪拌速度。它們彼此交互影響，致使生成的凝聚體具不同大小，強度及其它特性。較輕的石蠟系油類，如煤油，2號燃油可用於凝聚親油性的煤，黏度較高的油類易生成較大且較強的凝聚體，但在操作過程中需要較強的攪拌。加快攪拌器的速度，可增加煤粒彼此碰撞頻率以及凝聚速率，但是當攪拌速度大到某個程度以上時，流體之剪力可能反會造成凝聚體的碎裂。對某些油類而言，將其打碎成細小液珠，可能以為凝聚過程的瓶頸。因此若能先進行乳化作用，再進行凝聚，則後者速率可以提高，且凝聚體之品質也易於控制。

至於煤和黃鐵礦之間的分離效果的改善，在文獻中可以查到許多方法。例如有人利用只對黃鐵礦中之鐵進行氧化作用的微生物，以使其表面呈親水性而不致被包入凝聚體中。同理若將未分離之煤礦在微溫的鹼性溶液中浸泡數分鐘，也具有上述氧化黃鐵礦表面的特性。若在凝聚系統中直接加入一些化合物，如  $\text{NaPO}_3$ ，則黃鐵礦粒子表面因被  $\text{PO}_4^{3-}$ 離子吸附而變成親水性，增加與煤粒間的分離效果。

### (c) 溶劑分配法

Dow 化學公司為此法之主要研究單位。他們使用 Perchloroethylene 作為有機溶劑，然後就像操作溶劑萃取一般地操作這個方法，亦即在充份混合之後，煤粒被「萃取」到有機相，再經靜置分離後，煤粒可由過濾法回收。其上之有機溶液則用蒸氣洗滌出來。Perchloroethylene 的好處是與水不互溶，沸點低 ( $221^\circ\text{C}$ )，比重高 (1.62)，且穩定性高。不過這個方法不宜處理大量煤粒。Dow 公司試驗的對象都是淨化煤工廠排放廢水中的微細煤粒，此時一則以回收有價物質，二則以處理廢水，以合於法定排放標準。由小型實驗工廠的數據顯示，本法可回收87%的煤粒，排除(分離) 87%的煤灰雜質，不過在含硫量方面，無甚改變。

### (E) 磁選法

這也是在選礦時常用技術之一。不過因為煤和黃鐵礦的磁性敏感性 (Magnetic Susceptibility) 相差不大，所以分離仍有困難。早期方法之一是用空氣和水蒸氣以氧化  $\text{FeS}_2$  的表面，使具較高的磁性敏感性，不過效果並不理想。近年來有一些新的方法被發展出來，例如利用微波來改善黃鐵礦之磁性，或通入  $170^\circ\text{C}$  的五羰基鐵 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ )，在黃鐵礦或其它礦物體表面沉積下 Pyrrhotite 之類的物質，因而提高其磁性，小型試驗工廠試驗的結果顯示，85%的黃鐵礦都可以用此法加以清除。

另外一個新方法叫「高梯度磁性分離」法 (HGMS)，曾被用於分離高嶺土中的弱磁性礦物雜質。現在也有人試之以分離煤中雜質。其操作原理在於使用高強度磁場及高強度磁

性細長纖維質，然後利用此纖維性物質（不鏽鋼棉），週圍的高梯度磁場把弱磁性礦物質抓住，而微細煤粒則被水或空氣帶走。一般用水帶走煤，其分離效果較佳，但是用空氣為帶動流體，顯將使成本降低，是值得研究改善的。

#### (F) 靜電分離法

這個方法和處理飛灰所用的靜電集塵法完全一樣，分離的效果及成本端視各雜質接受電荷困難度。因為整個操作是在空氣中進行（即毋須用水），所以具有經濟價值的潛力，不過從文獻中資料看來，研究這個方法的人員，仍然十分的少。

### 四 化學性淨化法

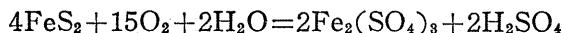
用化學性方法所處理的雜質主要是有機性硫及散布在煤分子中十分微小的黃鐵礦粒子。雖然這些方法也可以順便清除些其它微量雜質，但卻甚少有深入的研究。

#### (A) 氧化法

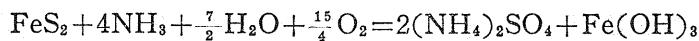
對黃鐵礦中的硫而言，許多氧化劑都足以將之轉化成氣態或液態的化合物。而對有機物中的硫，則問題比較麻煩些。首先是分析的方法，也就是煤中所謂的有機性硫到底有多少，又是以何種方式與有機分子結合，都是足以引起爭議的問題。目前累積的資料顯示，確實有些硫是和有機分子鍵結在一起。依其反應活性，又可再分為二類，其一是如硫醇 (RSH)，硫化物或亞硫化物 (Sulfide, disulfide)，具相當活性，容易被氧化。另一類的硫則多半被結合在環狀分子內，相當穩定，幾乎不受氧化法處理的影響。一般煤中的有機硫是各佔一半。

##### (a) 氧或空氣氧化法

至少有四個主要的製程都是使用氧或空氣在高溫或高壓下，在水溶液中將煤中硫質加以氧化。在 *Ledgemont Oxygen Leaching* (LOL) 製程中，研磨後的煤礦在  $130^{\circ}\text{C}$ ， $10^{-2} \text{ atm}$  下，用溶有氧氣的弱酸或弱鹼溶液進行氧化反應。在酸性情況下，90% 的黃鐵礦可被除去，但有機性硫卻絲毫未變，其反應過程雖然很複雜，但可用下式代表之：



在鹼性溶液中，80—85% 的黃鐵礦及30—40% 的有機性硫可被除去，其中黃鐵礦的反應如下：



對每公斤煙煤而言，其耗氧量約 0.1 公斤，大概平均地用為氧化黃鐵礦，有機硫及碳。在鹼性溶液中，C 的損失約 10%，酸性反應液中則損失微減。此外處理後的煤礦其灰質及重金屬含量將顯著降低。

在 *Promoted Oxydesulfurization* 製程中，方法大致與 LOL 相同，只不過在瀝取過程中加入會和鐵生成錯化物的化合物，如草酸 (oxalic acid)，以加速其反應。在一個二步驟的製程中，至少 94% 的鐵質，50% 的灰質及 35% 的有機硫可以被清除，然而其熱值 (heating value) 仍保有原來的 95%。

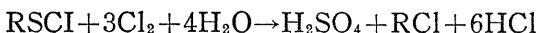
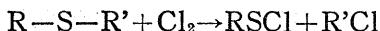
PETC Oxydesulfurizaton 方法與 LOL 法的差別，在於其反應條件更為激烈，即反應溫度提高到 140—200°C，而壓力則增到 34—68atm，如此不但可除去絕大部份的黃鐵礦中之硫，而且也可除去約45%的有機硫。不過當有機硫被除去愈多，則煤的燃燒價值也將相對地降低。

Ames 製程則使用含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的鹼性溶液，並將反應過程分為二個步驟，其中第二步係在 240°C 及氮氣氣氛下進行。反應產物之一為氧化鐵 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 會附着在黃鐵礦粒子表面，因而造成氧氣滲透過這層氧化鐵產物為整個反應的速率控制步驟。至於有機硫的氧化反應機構則至今尚未十分明瞭。不過有研究認為它也可能是一個二步的反應，即氧分子首先與硫產生鍵結，致使 C-S 鍵變弱，然後在高溫及其它適當離子作用下，將導致 C-S 鍵斷裂，釋放出含硫的化合物。

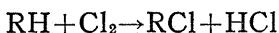
#### (b) 氯氣氧化法：

本法由 CIT 的 Jet Propulsion Latoratry 首先發展出來。含有煤粒的水溶液或有機溶劑（如methylchloroform），與氯氣在50-100°C反應，以將硫氧化成硫酸或磺酸 (Sulfuric acid)。因為氯氣也同時會和煤中有機物反應，因此必須再經過脫氯的步驟，去氯方法第一步是用 50-100°C 熱水使煤中氯進行水解作用，以釋放出 HCl，及可溶性的硫酸，磺酸或氯化物。如此水解後的煤還可以再在 350-500°C 高溫下，用水蒸氣或惰性氣體進一步脫氯。這個製程最終可除去 70% 的有機硫，90% 黃鐵礦，以及 50-90% 的若干微量元素，如 Pb, V, P, Li, Be 和 As。然其最大缺點是淨化後的煤會含有約 1 % 的氯。

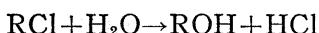
整個反應過程，自然十分複雜，不過下列數個方程式，應可助我們瞭解其化學變化：



其它的副反應，當以有機物氯化最重要：



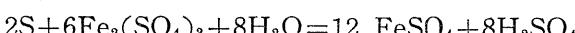
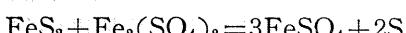
在水解除氯時，反應過程可能是



一般說來，煤經過氯化及脫氯反應之後，不但會失去一些氫原子，而且整個有機分子的結構，也因為環化，交互鍵結的原因，發生明顯的物理變化。

#### (c) 鐵鹽氧化法

使用硫酸鐵在 100-130°C，將黃鐵礦加以氧化是 Meyr 製程的基礎，其過程可由下列二式代表：



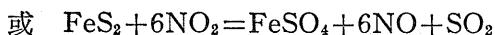
只要反應時間夠長，95%以上的黃鐵礦及相當比例的微量元素如 As, Cr, Pb, Mn, Ni, V 及 Zn 都可被除去，然而此法對有機硫並不有效，除了硫酸鐵之外，硝酸鐵及氯化鐵（三價）也同樣有效，反應產物之一是元素硫，它將以微細顆粒狀態存在於溶液之中，可以用加熱的有機溶劑如丙酮或甲苯除去之，亦可用直接加熱蒸發的方式回收。至於廢液中的硫酸亞

鐵還可再用空氣或氧氣將之氧化為三價的硫酸鐵，以便循環使用，增加經濟競爭性。

除了不能氧化有機硫外，這個方法的另一個缺點是反應速率不夠快。有人推測可能是產物之一的元素硫會在黃鐵礦表面形成保護膜，以致妨礙了其它的三價鐵離子繼續進行氧化作用。另外也有人認為是亞鐵離子或其它金屬離子如和鉛和三價鐵互相競爭吸附位置，致使反應速率變慢。文獻中報導的因應之道不少，例如提高反應溫度；通入氧氣；將瀝取過程分為二步，而在第二階段時，加入新的硫酸鐵等。

(d) 二氧化氮氧化法

在 KVB 方法內，粗磨的煤粒首先在  $100^{\circ}\text{C}$ ，常壓下與  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  的混合氣體反應半個到 1 個小時。此時有一半的黃鐵礦硫份，會轉化成  $\text{SO}_2$ ，其餘的則轉化成硫酸鐵或亞硫酸鐵：



製程的第二步是用熱水除去煤中的硫酸鐵或亞硫酸鐵。最後一步則是用熱的  $\text{NaOH}$  溶液把業已氧化的有機硫轉化以硫酸鹽類。整個製程的效率可除去全部的黃鐵礦及 40% 的有機性硫。

煤中若含有水份，則會與  $\text{NO}_2$  反應生成硝酸而與硫化物反應，而生成物之一的  $\text{NO}$ ，則會與  $\text{O}_2$  反應生以  $\text{NO}_2$  繼續補充氧化劑。至於  $\text{NO}_2$  和有機性硫作用的反應機構，依然並不清楚，但是像  $\text{R-S(O)-R}'$  或  $\text{R-S(O}_2\text{-R}'$  的中間產物，則已經實驗證實存在。

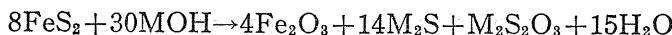
(e) 其它氧化法

除了以上介紹過的氧化劑以外，其它的氧化劑如硝酸，臭氧，過氧化氫等也曾被研究過，但多半因為分離效果與原料價格相差太多，而不像上述諸氧化劑具經濟可行的潛力。

(B) 茄性鈉法

在 Battelle Hydrothermal 方法內，細磨的煤粒和 10% 的茄性鈉及 2—3% 的氫氧化鈣溶液，在  $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$  反應 10—30 分鐘，則可除去 90% 的黃鐵礦及 50% 的有機硫。微量元素如  $\text{As}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Th}$  及  $\text{V}$  也可大部份被清除。如果把溶在茄性鈉溶液中的有機物質加以回收的話，則 90—95% 的熱值得以保留。殘留在煤中的硫在燃燒後也未必會從煙道氣中排出，因為其所含有的鈉及鈣元素會迅速地與之反應，變成 Bottom 煤灰的一部份。反應進行的速率受煤的品質影響甚大，所以最適當的反應溫度也隨煤而改變。

另外一個類似的方法是用熔融狀態下的氫氧化鈉及氫氧化鉀。在  $150^{\circ}\text{C}$ ，它們尚不會與煤中黃鐵礦反應，到了約  $225^{\circ}\text{C}$  時，反應會迅速且劇烈展開。

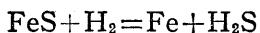
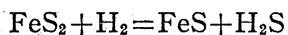


生成的硫化物會溶在熔融液中。溫度繼續升高，則有機硫也開始反應。不過若能在進行此反應之前，先將煤用浮沉法清潔一下，則其反應較易控制，分離效果也相對提高。實驗數據顯示 72% 的有機硫都可用此法除去。另外也有研究人員用氫氧化鈉水溶液先和煤接觸一段時間，脫水後再用微波能量將硫質轉化成可溶性的硫化物以清除之。

(C) 還原性法

氫氣是最主要的還原劑，在高溫常壓下與煤中的硫反應生成硫化氫。整個過程有些像煤

的液化或氣化，不過反應條件沒有那麼劇烈。為了防止反應中，煤粒結塊，煤必須先經 $400^{\circ}\text{C}$ ，30分鐘的氧化處理，此時亦可移去25—30%的黃鐵礦中之硫質，將有助於有機硫的去除。Occidental 研究公司所發展的 Flash Pyrolysis 方法則用 6N 的鹽酸在  $80^{\circ}\text{C}$  進行前處理，然後再在  $870^{\circ}\text{C}$  進行主要的加氫脫硫反應。事先除去  $\text{FeS}_2$  的理由之一是，下列反應式的第二式，其平衡常數在  $870^{\circ}\text{C}$ ，也只有 0.033 而已。所以  $\text{H}_2\text{S}$  愈多，則愈不利  $\text{FeS}$  的去除。有機硫和氫的反應過程就沒有這麼單純了，對於環狀分子及直鏈分子中的硫，其反應必然不同，不過還需要更多的研究，才能探知其真正的反應機構。



#### (D) 其它方法

利用五羰基鐵 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) 在苯或甲苯溶液中進行反應，以清除有機硫是可行方法之一。另外用液態  $\text{SO}_2$ ，和煤在密閉玻璃反應器中反應，然後用水，丙酮或硝酸清除煤上的  $\text{SO}_2$ ，據信也可除去 40% 的有機硫。

### (五) 結論

由於煤本身就是一個極為複雜的巨大分子，再上加雜質的種類繁多及數量各異，因此其清潔的方法並無絕對的標準法則，而須視各煤礦特性以決定之，不過總而言之，我們總需要先將煤礦予以研磨，藉有機物與無機物間密度之差異，進行初步的物理性分離工作。對於粗細不同的煤粒，則最佳的分離方法也將有所不同，從簡單的浮沉法、磁選法，以至於利用表面特性的浮選，油凝聚等方法。而對付有機硫及散佈在煤分子中微細的黃鐵礦粒子，則勢必求助於化學性的方法，如使用  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$  等氧化劑，或  $\text{H}_2$  為還原劑。能源固為我所需，清潔的空氣和水亦為我所需，如何同時滿足以上二種要求，則有待我有志人士的努力了。

### 參 考 資 料

1. T.D. Wheelock and R. Martsusyewstsi: Physical and Chemical Coal Cleaning.
2. AIP Conference Proceedings No. 70.
3. Chemistry and Physics of Coal Utilization, PP357-387, 1980.