

## بررسی کاهش گوگرد پیریتی و محتوای خاکستر زغال سنگ با استفاده از فروشویی با اسید نیتریک

سعیده شهرکی، محمد کارآموزیان\*، اصغر عزیزی

دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران.

چکیده	مشخصات مقاله
<p>زغال سنگ یکی از مهم ترین منابع تامین انرژی است که در تولید کک مورد استفاده قرار می گیرد، اما حضور ناخالصی های گوگرد و خاکستر در زغال سنگ، کیفیت آن را تحت تاثیر قرار می دهد و همچنین موجب آلودگی محیط زیست می شود. از این رو در این تحقیق، کاهش محتوای گوگرد پیریتی و خاکستر از زغال سنگ با استفاده از روش فروشویی مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی ها نشان داد که از میان عوامل مختلف فروشویی، اسید نیتریک بیشترین تاثیر را در کاهش گوگرد دارد. تاثیر پارامترهای مهم نشان داد که درصد حذف گوگرد پیریتی با افزایش دما، غلظت اسید و زمان فروشویی، افزایش یافت و بیشترین درصد حذف (۹۱ درصد) در زمان لیچینگ ۷۵ دقیقه، غلظت اسید ۳۰٪ و دمای واکنش ۸۰ درجه سانتی گراد بدست آمد. همچنین سینتیک انحلال گوگرد پیریتی بر اساس مدل های هسته انقباضی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که مدل واکنش شیمیایی سطح با انرژی فعال - سازی ۳۲/۳۲ کیلو ژول بر مول کنترل کننده ی نرخ لیچینگ است. علاوه بر این، از روش طراحی آزمایش ها برای تعیین شرایط مطلوب عوامل موثر بر نرخ کاهش محتوای خاکستر استفاده شد. نتایج نشان داد که بالاترین درصد حذف خاکستر (۲۹ درصد) تحت شرایط بهینه غلظت اسید نیتریک ۳۰٪، دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان لیچینگ ۴۰ دقیقه بدست می آید.</p>	<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۳۰ مهر ۱۳۹۶ دریافت پس از اصلاح: ۲ تیر ۱۳۹۷ پذیرش نهایی: ۲۴ مرداد ۱۳۹۷</p> <p>کلمات کلیدی: زغال سنگ اسید نیتریک گوگرد پیریتی سینتیک خاکستر طراحی آزمایش</p>

\* عهده دار مکاتبات

حقوق ناشر محفوظ است.

[m.karamoozian@shahroodut.ac.ir](mailto:m.karamoozian@shahroodut.ac.ir)

## ۱- مقدمه

زغال سنگ سوخت فسیلی جامدی است که برای تامین انرژی و تولید کک در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد. زغال سنگ معمولاً دارای مقادیر قابل توجهی از ناخالصی‌های فلزی و نافلزی است که بعد از احتراق کامل زغال سنگ به صورت خاکستر برجای می‌ماند. علاوه بر خاکستر، گوگرد نیز یکی از مهم‌ترین ناخالصی‌های موجود در زغال سنگ است که موجب آلودگی زیست محیطی در اثر تولید اکسیدهای گوگرد و سولفید هیدروژن در حین احتراق زغال سنگ می‌شود [۲،۱]. گوگرد معمولاً به دو شکل آلی و غیر آلی در زغال سنگ یافت می‌شود. گوگرد غیر آلی اغلب به دو شکل دی سولفید (پیریت و مارکاسیت) و سولفات ظاهر می‌شود. پیریت ( $FeS_2$ ) بر حسب منشأ تشکیل زغال سنگ، به صورت کریستال‌های ریز با ماسرال‌های<sup>۱</sup> زغال سنگ درگیر است و یا به شکل ذرات دانه‌درشت در زغال سنگ پراکنده شده و هیچ پیوندی با ساختار هیدروکربنی زغال سنگ ایجاد نمی‌کند، در حالی که گوگرد آلی موجود در زغال سنگ، پیوند کووالانسی با ساختار بزرگ و پیچیده زغال ایجاد می‌کند و به همین دلیل جداسازی ترکیبات آلی گوگرد مشکل‌تر است [۴،۳]. کاهش میزان گوگرد و خاکستر از زغال سنگ با هر دو روش فیزیکی و شیمیایی امکان پذیر است. اساس کار روش‌های فیزیکی، بر پایه تفاوت خواص فیزیکی-شیمیایی بین زغال سنگ و مواد معدنی موجود در آن، بنا شده است [۵]. این روش‌ها، تنها می‌توانند گوگرد پیریتی درشت و مجزا از ساختار زغال سنگ را کاهش دهند، در حالی که اگر گوگرد پیریتی قفل‌شدگی زیادی با ساختار هیدروکربنی زغال سنگ داشته باشد، باید آن را با روش‌های شیمیایی حذف نمود [۶]. در روش شیمیایی اساس کار بدین شرح است که با استفاده از واکنشگرهای شیمیایی مختلف و تحت شرایط عملیاتی متفاوت (روش‌های همزنی یا حرارتی)، می‌توان گوگرد آلی و غیر آلی را از زغال سنگ کاهش داد [۷]. کاراکا و سیلان (۱۹۹۷) کاهش درصد گوگرد و خاکستر را با استفاده از محلول  $H_2O_2$  (به‌تنهایی) و در حضور  $H_2SO_4$  مورد مطالعه قرار دادند [۸]. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه، درصد کاهش گوگرد کل در حضور عامل لیچینگ  $H_2SO_4$ ، از ۴۲ به ۵۸٪، گوگرد پیریتی از ۷۰ به ۹۵٪ و خاکستر از ۳۰ به ۷۰٪ می‌رسد. در ضمن سینتیک حذف گوگرد پیریتی با مدل مغزه انقباضی<sup>۲</sup> مطابقت دارد. در پژوهش

دیگر، کاراکا و همکاران (۲۰۰۳) توانستند تقریباً تمام گوگرد پیریتی را در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد و با محلول ۲۵٪ اسید نیتریک حذف کنند و نشان دادند که کاهش اندازه ذرات و افزایش سرعت همزنی در دماهای بالا تأثیر مثبتی بر میزان حذف گوگرد پیریتی دارد [۹]. داوالس و همکاران (۲۰۰۹)، گزارش دادند که میزان انحلال پیریت با اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن می‌تواند تحت شرایط بهینه به ۵۰ درصد برسد و سینتیک انحلال پیریت از مدل مغزه انقباضی لایه تولیدی پیروی می‌کند [۱۰]. جرجانی و همکاران (۲۰۱۱)، در بررسی عملیات فروشویی مرحله‌ای زغال سنگ با عوامل HF و  $HNO_3$  بعد از روش پیش‌تصفیه با اشعه مایکروویو، گزارش دادند که کاهش اندازه ذرات تأثیر مثبتی بر حذف خاکستر در عملیات فروشویی دارد. همچنین استفاده از اشعه مایکروویو قبل از فروشویی با HF، می‌تواند زمان فروشویی را کاهش دهد [۱۱].

بطور کلی بررسی‌ها نشان می‌دهند که روش‌های شیمیایی می‌تواند تأثیر بسزایی در افزایش درصد حذف گوگرد و خاکستر داشته باشند. به همین دلیل، این تحقیق بر مطالعه نرخ کاهش گوگرد پیریتی و خاکستر از زغال سنگ، با استفاده از روش لیچینگ اسید نیتریک بر روی نمونه کنسانتره مدار فلوتاسیون کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی متمرکز شد. هم‌چنین در این تحقیق، از مدل سطح-پاسخ<sup>۳</sup> برای ارزیابی پارامترهای غلظت اسید، زمان و دما بر کاهش محتوای خاکستر استفاده می‌شود.

## ۲- مواد، روش و مراحل تحقیق

## ۲-۱- نحوه آماده‌سازی نمونه معرف و مشخصات نمونه

نمونه‌های لازم برای انجام آزمایش‌های فروشویی از کنسانتره فلوتاسیون واحد زغال‌شویی شرکت البرز شرقی، تهیه شدند. برای آماده‌سازی، ابتدا نمونه‌های کنسانتره زغال-سنگ در ابعاد کوچکتر از ۲۵۰ میکرون سرنده شدند. سپس، ابعاد بزرگتر از ۲۵۰ میکرون آسیا شد تا ۸۰ درصد ذرات کوچکتر از ۲۵۰ میکرون شوند. در نهایت تمامی ابعاد کوچکتر از ۲۵۰ میکرون مخلوط و با استفاده از تقسیم‌کن ریفل تقسیم شدند و بعد از خشک شدن در دمای محیط، نمونه‌های معرف بدست آمدند.

<sup>1</sup> Macerals<sup>2</sup> Shrinking Core Model<sup>3</sup> Response Surface Model

$$S_O = S_T - (S_S + S_{P_y}) \quad (7)$$

از دستگاه ICP-OES (مدل VISTA-PRO)، برای تعیین میزان گوگرد کل نمونه‌های محلول استفاده شد و نرخ کاهش گوگرد کل، از طریق رابطه ۸ محاسبه شد.

$$SR = \frac{C_S \times V}{W \times S_T} \times 100 \quad (8)$$

## ۲-۲- روش آزمایش

به منظور انجام آزمایش‌های اولیه روشی، ۷ گرم نمونه با استفاده از ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۰۱ وزن شد و به داخل بشرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی محلول لیچینگ، منتقل شد. سپس عملیات روشی با استفاده از یک همزن مغناطیسی با دورهمزنی ۷۰۰ دوربر دقیقه انجام گرفت و پس از اتمام مواد غیر محلول توسط کاغذ فیلتر حذف شده و محلول باقیمانده برای تعیین درصد گوگرد استفاده شد. شرایط آزمایش‌های انجام شده، در جدول (۲) آورده شده است. باتوجه به جدول (۲)، اسید نیتریک بهترین عملکرد را در کاهش میزان گوگرد کل دارد، بنابراین از این عامل برای کاهش درصد خاکستر و گوگرد پیریتی استفاده شد. زیرا گوگرد پیریتی موجود در زغالسنگ می‌تواند با اسید نیتریک (با قابلیت اکسیدکنندگی بالای پیریت) واکنش دهد و اکسیدشود [۱۴].

جدول ۲: شرایط انجام آزمایش‌های لیچینگ

شماره آزمایش	عوامل لیچینگ	زغال- سنگ (g)	دما (°C)	زمان (min)	غلظت گوگرد (mg/L)	کاهش گوگرد کل (%)
۱	هیدروکلریک اسید ۲۵٪	۷	۵۰	۴۰	۶۸/۸۳	۳/۶۳
۲	آب اکسیژنه ۲۰٪	۷	۳۵	۷۰	۶۲۲/۶۴	۳۲/۸۲
۳	هیدروکسید پتاسیم ۴٪	۷	۱۰۰	۴۰	۱۳۰/۷۵	۶/۸۹
۴	اسید سیتریک ۰/۵ مولار	۳	۵۰	۶۰	۹۹/۰۴۲	۱۲/۱۸
۵	کربنات سدیم ۱۰٪	۷	۱۵۰	۴۰	۱۶۹/۳۶	۸/۹۳
۶	اسید نیتریک ۲۵٪	۷	۵۰	۴۰	۸۶۸/۱۴	۴۵/۷۶
۷	هیدروکسید سدیم ۱ مولار	۳	۹۵	۱۵۰	۱۶۵/۴۳	۲۰/۳۵

آنالیز شیمیایی نمونه زغالسنگ، از روش استاندارد ASTM و از دستگاه آنالیز عنصری CHNS (مدل VarioEL) استفاده شد که مشخصات نمونه در جدول (۱) گزارش شده است.

جدول ۱: مشخصات نمونه کنسانتره زغال سنگ البرز شرقی

ترکیب شیمیایی (Wt %)					
کربن	هیدروژن	گوگرد	نیتروژن	اکسیژن	کل
۷۳/۵۹	۳/۸۳	۱/۳۵	۱/۵۴	۱۹/۶۹	۱۰۰

درصد خاکستر مطابق با استاندارد ASTM D3173 تعیین و از طریق رابطه ۱، محاسبه شد [۱۲].

$$Ash = \frac{W_{CR} - W_C}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

برای محاسبه درصد کاهش محتوای خاکستر نیز، از رابطه ۲، بهره گرفته شد [۵].

$$reduction (wt.%) = \frac{A_i - A_l}{A_i} \quad (2)$$

همچنین با به‌کارگیری استاندارد ASTM D 3175 و رابطه ۳، درصد مواد فرار به دست آمد.

$$VM = \frac{W_i - (W_{CCR} - W_{CC} - ash)}{W_i} \times 100 \quad (3)$$

برای اندازه‌گیری گوگرد سولفاتی، میزان یون سولفات با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر<sup>۴</sup> (مدل UV-2100) اندازه‌گیری و درصد گوگرد سولفاتی از طریق رابطه ۴ محاسبه شد [۱۳].

$$S_s = \frac{C_{SO_4} \times M_S \times V}{M_{SO_4} \times W} \times 100 \quad (4)$$

برای تعیین گوگرد پیریتی براساس استاندارد ASTM D2492، میزان آهن نمونه با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی<sup>۵</sup> (مدل SP-AA4000) تعیین شد و درصد آهن پیریتی و گوگرد پیریتی، به ترتیب از روابط ۵ و ۶ محاسبه شدند [۱۳].

$$Fe_{P_y} = \frac{C_{Fe} \times V}{W} \times 100 \quad (5)$$

$$S_{P_y} = Fe_{P_y} \times \frac{2 \times M_S}{M_{Fe}} \quad (6)$$

درصد گوگرد آلی نیز، با کسر درصد گوگرد کل نمونه معرف از گوگرد سولفاتی و پیریتی (رابطه ۷)، به دست آمد.

<sup>4</sup>Spectrophotometer

<sup>5</sup>Atomic Absorption Spectrometer

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \varepsilon \quad (9)$$

جدول ۳: شرایط انجام آزمایش‌های سینتیک لیچینگ زغال سنگ

شماره آزمایش	دما (°C)	غلظت اسید (%)	زمان (min)	غلظت آهن (mg/L)	گوگرد پیریتی (%)	کاهش گوگرد پیریتی (%)
۱	۸۰	۳۰	۱۵	۲۵/۱	۰/۳۳	۳۱/۱۴
۲	۸۰	۳۰	۳۰	۴۴/۹	۰/۵۹	۵۵/۷۱
۳	۸۰	۳۰	۴۵	۴۸/۶	۰/۶۴	۶۰/۳۰
۴	۸۰	۳۰	۶۰	۶۷/۷	۰/۸۹	۸۴/۰۰
۵	۸۰	۳۰	۷۵	۷۳/۴	۰/۹۷	۹۱/۰۷
۶	۶۰	۳۰	۱۵	۱۹/۲	۰/۲۵	۲۳/۸۲
۷	۶۰	۳۰	۳۰	۳۴/۹	۰/۴۶	۴۳/۳۰
۸	۶۰	۳۰	۴۵	۳۹/۵	۰/۵۲	۴۹/۰۱
۹	۶۰	۳۰	۶۰	۵۳/۸	۰/۷۱	۶۶/۷۵
۱۰	۶۰	۳۰	۷۵	۵۷/۱	۰/۷۵	۷۰/۸۴
۱۱	۸۰	۲۰	۱۵	۱۶/۹	۰/۲۲	۲۰/۹۷
۱۲	۸۰	۲۰	۳۰	۳۰/۵	۰/۴۰	۳۷/۸۴
۱۳	۸۰	۲۰	۴۵	۳۴/۸	۰/۴۶	۴۳/۱۸
۱۴	۸۰	۲۰	۶۰	۴۵/۱	۰/۶۰	۵۵/۹۶
۱۵	۸۰	۲۰	۷۵	۵۱/۱	۰/۶۷	۶۳/۴۰
۱۶	۸۰	۱۰	۱۵	۵/۳	۰/۰۷	۶/۵۸
۱۷	۸۰	۱۰	۳۰	۱۴/۱	۰/۱۹	۱۷/۴۹
۱۸	۸۰	۱۰	۴۵	۱۸/۲	۰/۲۴	۲۲/۵۸
۱۹	۸۰	۱۰	۶۰	۲۲/۵	۰/۳۰	۲۷/۹۲
۲۰	۸۰	۱۰	۷۵	۲۷/۴۵	۰/۳۶	۳۴/۰۶

(۴): سطوح فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد

فاکتورها	علامت	سطح پایین (-۱)	سطح میانگین (۰)	سطح بالا (+۱)
دما (°C)	A	۴۰	۶۰	۸۰
غلظت اسید (%)	B	۱۰	۲۰	۳۰
زمان (min)	C	۴۰	۷۰	۱۰۰

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی نتایج حاصل از سینتیک فرآیند لیچینگ

#### ۳-۱-۱- مکانیسم فرآیند لیچینگ اسید نیتریک و پیریت

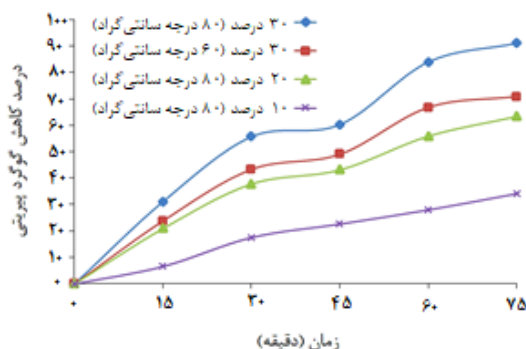
واکنش بین اسید نیتریک و پیریت، بسیار پیچیده و نسبت به غلظت و دما حساس است.

### ۳-۲- مراحل تحقیق

#### ۳-۲-۱- آزمایش‌های بررسی سینتیک انحلال پیریت

در فرآیند لیچینگ اسیدی، سینتیک بسیاری از سولفیدها از مدل مغزه انقباضی پیروی می‌کند [۱۰]. در این مدل لایه نازکی از سیال (محلول اسید نیتریک)، واکنشگر جامد (ذرات پیریت) را که به شکل کره و غیر متخلخل فرض می‌شود، احاطه می‌کند و انتقال جرم بین جامد و قسمت عمده ای از فیلم سیال صورت می‌گیرد. با پیشرفت واکنش، لایه تولیدی در اطراف هسته غیر واکنشی ۸، تشکیل می‌شود که با افزایش ضخامت این لایه، هسته مرکزی کوچک‌تر می‌شود [۱۶، ۱۵].

از این رو نرخ انحلال گوگرد پیریتی در محلول اسید نیتریک، تحت شرایط مختلف آزمایشگاهی انجام شد که نتایج در جدول (۳) و شکل (۱) آورده شده‌اند. همان طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، بیشترین درصد حذف در غلظت ۳۰٪ و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. همچنین با افزایش دما و غلظت اسید میزان درصد کاهش گوگرد پیریتی افزایش می‌یابد.



شکل ۱: تاثیر غلظت اسید و دما بر انحلال گوگرد پیریتی

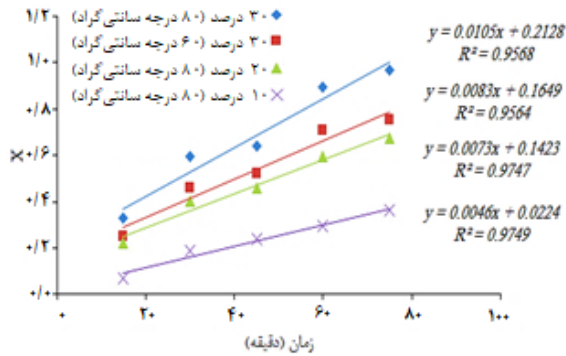
#### ۳-۲-۲- طرح سطح پاسخ انجام آزمایش‌های لیچینگ

از طرح باکس-بنکن برای بررسی تاثیر غلظت اسید، زمان و دما بر درصد کاهش محتوای خاکستر، استفاده شد. عوامل موثر به همراه مقادیر آنها در جدول (۴) آورده شده‌اند. ماتریس انجام آزمایش‌های هم، با انتخاب ۳ آزمایش مرکزی در جدول (۵) آورده شده است. در ضمن مدل درجه اولی که عموماً در مدل‌سازی به روش سطح-پاسخ می‌شود، عبارت است از [۱۷-۱۹]:

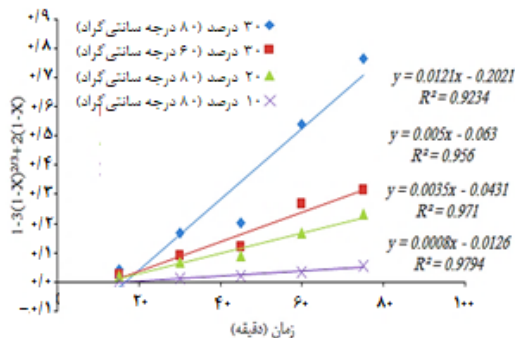
<sup>6</sup>Fluid film

<sup>7</sup>Product layer

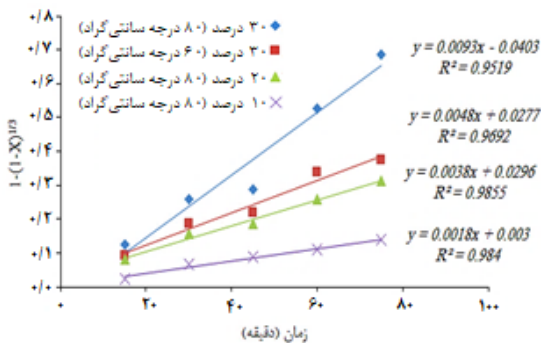
<sup>8</sup> Unreacted core



شکل ۲: نمودار مدل نفوذ فیلم مایع در برابر زمان لیچینگ در درجه حرارت‌های ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد



شکل ۳: نمودار مدل نفوذ سیال از لایه تولیدی در برابر زمان لیچینگ در درجه حرارت‌های ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد



شکل ۴: نمودار مدل مقاومت واکنش شیمیایی سطحی در برابر زمان لیچینگ در درجه حرارت‌های ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد

وابستگی ثابت نرخ واکنش به دما را می‌توان توسط معادله آرنیوس محاسبه کرد [۲۱]:

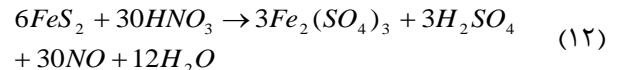
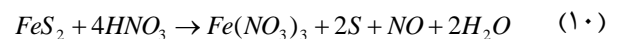
$$K = A \times e^{\frac{-Ea}{R \times T}} \quad (16)$$

بر اساس معادلات نفوذ و واکنش شیمیایی سطح، نمودار معادله آرنیوس بصورت  $\ln(K)$  در مقابل  $1/T$  برای هر دمای لیچینگ رسم و از شیب خطوط راست که برابر  $-Ea/R$  است، انرژی فعال‌سازی محاسبه شد و نتایج در جدول (۶) گزارش

جدول (۵): ماتریس طرح باکس-بنکن برای درصد کاهش

شماره آزمایش	دما (°C)	غلظت اسید (%)	زمان (min)	درصد خاکستر	درصد کاهش خاکستر
۱	۴۰	۳۰	۷۰	۱۲/۳	۱۹/۹۷
۲	۴۰	۱۰	۷۰	۱۴/۴	۶/۳۱
۳	۴۰	۲۰	۴۰	۱۱/۹	۲۲/۵۸
۴	۶۰	۲۰	۷۰	۱۲/۵	۱۸/۶۷
۵	۶۰	۱۰	۴۰	۱۳/۳	۱۳/۴۷
۶	۸۰	۱۰	۷۰	۱۲/۷۴	۱۷/۱۱
۷	۶۰	۳۰	۴۰	۱۱/۷۷	۲۳/۴۲
۸	۶۰	۲۰	۷۰	۱۱/۸۲	۲۳/۱
۹	۶۰	۲۰	۷۰	۱۲/۵۷	۱۸/۲۲
۱۰	۶۰	۳۰	۱۰۰	۱۱/۹۱	۲۲/۵۱
۱۱	۸۰	۳۰	۷۰	۱۰/۷۲	۳۰/۲۵
۱۲	۴۰	۲۰	۱۰۰	۱۲/۶۴	۱۷/۷۶
۱۳	۸۰	۲۰	۴۰	۱۱/۸۴	۲۲/۹۷
۱۴	۸۰	۲۰	۱۰۰	۱۱/۹	۲۲/۵۸
۱۵	۶۰	۱۰	۱۰۰	۱۳/۵۶	۱۱/۷۸

واکنش‌های مختلف ارائه شده برای واکنش بین اسید نیتریک و پیریت در ذیل آمده است [۹]:



### ۳-۱-۲- مطالعه سینتیک انحلال گوگرد پیریتی

سینتیک انحلال گوگرد پیریتی بر اساس مدل‌های مغزه انقباضی شامل نفوذ فیلم مایع، نفوذ سیال از لایه تولیدی و واکنش شیمیایی سطح به ترتیب مطابق با معادله‌های ۱۳ تا ۱۵ مورد ارزیابی قرار گرفت [۲۰] و نتایج در شکل‌های ۲ تا ۴ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج آزمایشگاهی با مدل واکنش سطحی، همبستگی بیشتری نشان می‌دهد، البته مدل سطحی در غلظت‌های پایین اسید (غلظت-های ۱۰ و ۲۰ درصد)، نتایج تجربی را بهتر تصدیق می‌کند.

$$x = kt \quad (13)$$

$$1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) = kt \quad (14)$$

$$1 - (1-x)^{1/3} = kt \quad (15)$$

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
مدل خطی	۳۷۵/۸۱	۳	۱۲۵/۲۷	۱۵/۴۶	۰/۰۰۰۳
دما (A)	۸۶/۴۰	۱	۸۶/۴۰	۱۰/۶۶	۰/۰۰۷۵
غلظت اسید (B)	۲۸۱/۷۹	۱	۲۸۱/۷۹	۳۴/۷۷	۰/۰۰۰۱
زمان (C)	۷/۶۲	۱	۷/۶۲	۰/۹۴	۰/۳۵۲۹
باقیمانده	۸۹/۱۶	۱۱	۸/۱۱	-	-
عدم برازش	۷۴/۶۱	۹	۸/۲۹	۱/۱۴	۰/۵۵۱۴
خطای خالص	۱۴/۵۵	۲	۷/۲۷	-	-
مجموع کل	۴۶۴/۹۷	۱۴	-	-	-
R <sup>2</sup>	۰/۸۰۸۳				

شد. میزان انرژی فعال سازی برای فرآیندهای با کنترل شیمیایی سطح معمولاً بالاتر از ۴۰ کیلو ژول بر مول و برای فرآیندهای با کنترل نفوذ کمتر از ۴۰ کیلو ژول بر مول است [۲۰، ۱۶]. با توجه به تطابق داده‌های آزمایشگاهی با مدل واکنش شیمیایی سطح (معادله ۱۵) و میزان انرژی فعال سازی ۳۲/۳۲ کیلو ژول بر مول می‌توان نتیجه گرفت که نرخ کاهش گوگرد پیریتی در اسید نیتریک، تقریباً از واکنش سطحی پیروی می‌کند.

جدول (۶): مقادیر انرژی فعال سازی محاسبه شده برای

مدل‌های هسته انقباضی

مدل هسته انقباضی	انرژی فعال سازی (Kj/mol)
نفوذ فیلم مایع	۱۱/۴۹
نفوذ سیال از لایه تولیدی	۴۳/۱۸
واکنش شیمیایی سطحی	۳۲/۳۲

جدول (۸): آنالیز واریانس و تجزیه و تحلیل آماری مدل خطی با

حذف پارامتر بی اهمیت زمان

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
مدل خطی	۳۶۸/۱۹	۲	۱۸۴/۰۹	۲۲/۸۳	<۰/۰۰۰۱
دما (A)	۸۶/۴۰	۱	۸۶/۴۰	۱۰/۷۱	۰/۰۰۶۷
غلظت اسید (B)	۲۸۱/۷۹	۱	۲۸۱/۷۹	۳۴/۹۴	<۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۹۶/۷۸	۱۲	۸/۰۷	-	-
عدم برازش	۸۲/۲۳	۱۰	۸/۲۲	۱/۱۳	۰/۵۵۷۱
خطای خالص	۱۴/۵۵	۲	۷/۲۷	-	-
مجموع کل	۴۶۴/۹۷	۱۴	-	-	-
R <sup>2</sup>	۰/۸				

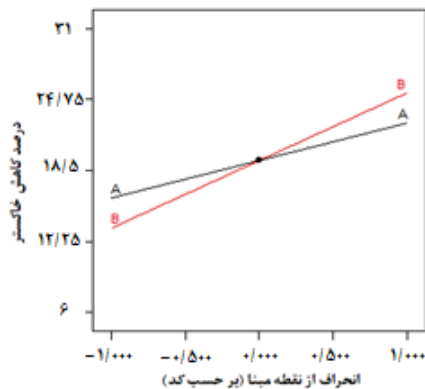
۲-۳- نتایج حاصل از طرح آزمایش‌های مرتبط با فرآیند کاهش محتوای خاکستر

۱-۲-۳- آنالیز آماری

برای مدل سازی نرخ کاهش خاکستر و تخمین پارامترهای آماری از آنالیز واریانس، استفاده شد. نتایج حاصل از آنالیز واریانس برای انتخاب مدل، باید به گونه‌ای باشد که مدل انتخابی در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار (میزان احتمال P کم‌تر از ۰/۰۵) تلقی شود. براساس جدول (۷)، مدل خطی به خوبی بر داده‌ها برازش شد و مهم‌ترین پارامترها به ترتیب شامل اثرات خطی غلظت اسید (B) و دما (A) بودند و گذشت زمان (C)، تاثیر بارزی در کاهش خاکستر نداشت. بنابراین پارامتر غیر مهم زمان از مدل حذف و نتایج آنالیز واریانس مدل خطی جدید در جدول (۸) گزارش شد. شکل (۵) نیز نمودار حساسیت بر فاکتورهای موثر بر نرخ کاهش محتوای خاکستر را نشان می‌دهد و نتایج جدول (۸) را تایید می‌کند. در ضمن با توجه به مقدار R<sup>2</sup> برابر با ۰/۸ [۲۲]، می‌توان دریافت که داده‌های آزمایشگاهی به خوبی با مدل خطی برازش شده‌اند (جدول (۸)). در نهایت مدل ریاضی پیشنهادی پارامترهای مورد بررسی بر حسب مقادیر کد، به صورت معادله خطی بدست آمد.

$$AR = +19.38 + 3.29 \times A + 5.94 \times B \quad (17)$$

جدول (۷): آنالیز واریانس و تجزیه و تحلیل آماری مدل خطی



شکل (۵): نمودار حساسیت مربوط به درصد کاهش خاکستر

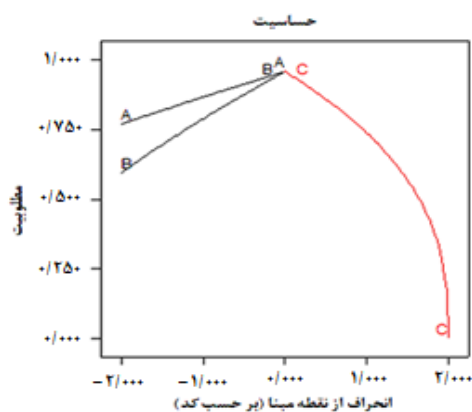
۲-۲-۳- بررسی تاثیر فاکتورها بر نرخ کاهش خاکستر

شکل‌های (۶) و (۷)، نمودار سطوح هم‌تراز فاکتورهای موثر بر نرخ کاهش خاکستر را نشان می‌دهد.



### ۳-۲-۳- بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر نرخ کاهش خاکستر

برای تعیین شرایط بهینه‌ی فاکتورهای موثر بر نرخ کاهش خاکستر، از نرم افزار DX7 استفاده شد. شرایط پیشنهادی نرم‌افزار، غلظت اسید ۳۰٪، دمای ۸۰ درجه سانتی-گراد و زمان ۴۰ دقیقه بود که تحت این شرایط درصد کاهش خاکستر ۲۹٪ بدست آمد (شکل ۸). همچنین، به‌منظور اعتبارسنجی مدل، آزمایش شرایط نقطه بهینه با ۳ بار تکرار انجام شد که متوسط درصد کاهش خاکستر بدست آمده از آزمایش‌های اطمینان ۳۰/۰۱ درصد بود که نشان از اعتبار مدل است.



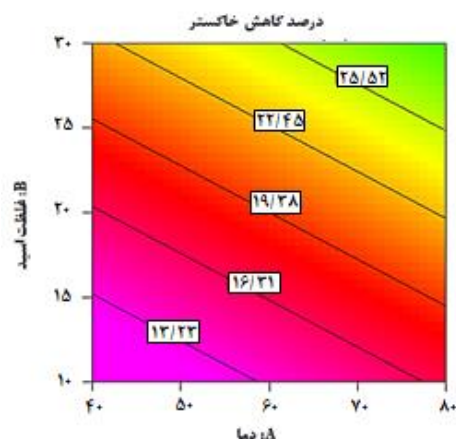
شکل ۸: نمودار حساسیت مربوط به مطلوبیت تحت شرایط بهینه نرخ کاهش خاکستر با مطلوبیت ۰/۹۶۵

### ۴- نتیجه‌گیری

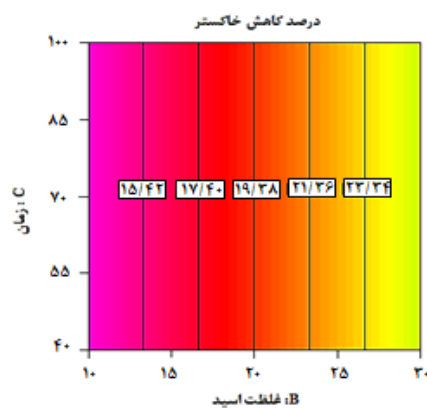
در این تحقیق کاهش محتوای خاکستر و گوگرد پیریتی از نمونه کنسانتره فلوتاسیون کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی با لیچینگ اسید نیتریک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد:

- ۱- از بین عوامل شیمیایی مورد مطالعه، اسید نیتریک بهترین عملکرد را در کاهش میزان گوگرد کل داشت.
- ۲- بیشترین میزان حذف گوگرد پیریتی برابر با ۹۱٪ و در شرایط دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید ۳۰٪ و زمان ۷۵ دقیقه به‌دست آمد.

۳- سینتیک انحلال گوگرد پیریتی بر اساس سه مدل مغزه انقباضی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که مدل واکنش شیمیایی سطح با انرژی فعال‌سازی ۳۲/۳۱۹ کیلو

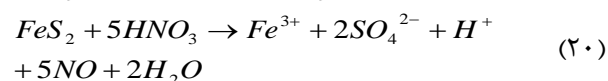
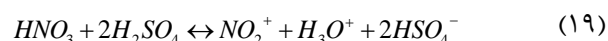
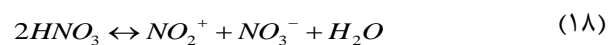


شکل ۶: نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش خاکستر بر اساس فاکتورهای دما-غلظت اسید در زمان ۷۰ دقیقه



شکل ۷: نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش خاکستر بر اساس فاکتورهای غلظت اسید-زمان در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد

همان‌طور که در شکل (۶) ملاحظه می‌شود با افزایش دما و غلظت اسید درصد حذف خاکستر افزایش می‌یابد. همچنین بارز نبودن پارامتر زمان بر درصد کاهش محتوای خاکستر در شکل (۷) مشهود است. دلیل این امر می‌تواند بعلت تشکیل یون نیترونیم ( $NO_2^+$ ) که از تجزیه اسید نیتریک (واکنش ۱۸) و یا از واکنش‌های ۱۹ و ۲۰ حاصل می‌گردد، باشد. زیرا این عامل نیترا ته قوی می‌تواند با ساختار کربنی زغال‌سنگ واکنش دهد و باعث کاهش محتوای کربن و هیدروژن شود [۲۳]. بنابراین گذشت زمان تاثیری بر افزایش درصد کاهش خاکستر ندارد و به دلیل انحلال جزئی قسمت آلی زغال‌سنگ، می‌تواند درصد حذف را کاهش دهد.



$S_T$ : درصد گوگرد کل نمونه اولیه

$T$ : دمای مطلق (K: کلونین)

$t$ : زمان (min)

$V$ : حجم محلول اولیه (L)

$W$ : مقدار نمونه اولیه زغال سنگ (mg)

$W_C$ : وزن بوته (g)

$W_{CC}$ : وزن اولیه بوته در بسته (g)

$W_{CCR}$ : وزن بوته در بسته و نمونه بعد از حرارت‌دهی (g)

$W_{CR}$ : وزن بوته و نمونه بعد از قرار دادن در کوره و

حرارت‌دهی (g)

$W_i$ : وزن نمونه اولیه زغال سنگ (g)

$x$ : جزء واکنش داده با اسید

$x_i$ : متغیرهای مستقل

$Y$ : پاسخ پیش‌بینی شده توسط مدل

## مراجع

- [1]. E. Jorjani, B. Rezai, M. Vossoughi and M. Osanloo, (2004) "Desulfurization of Tabas coal with microwave irradiation/ peroxyacetic acid washing at 25, 55 and 85 °C" *Fuel*, 83, p. 943-949.
- [2]. P. Meshram, B. K. Purohit, M. K. Sinha, S. K. Sahu and B. D. Pandey, (2015) "Deminerallization of low grade coal- A review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, p. 745-761.
- [۳]. م. احسانی، ق. رضوانی و ف. اقبالی بآبادی، (۱۳۸۴) «گوگردزدایی شیمیایی زغال‌سنگ‌های پرگوگرد ایران (طیس) با استفاده از محلول‌های سود، متانول/ آب و متانول/ سود»، نشریه شیمی و مهندسی شیمی/ ایران، دوره ۲۴، شماره ۱، ص ۲۱-۳۴.
- [4]. M. Abdollahy, A. Z. Moghaddam and K. Rami, (2006) "Desulfurization of mezino coal using combination of flotation and leaching with potassium hydroxide/methanol" *Fuel*, 85, p. 1117-1124.
- [5]. S. Mukherjee and P. C. Borthakur, (2003) "Effect of leaching high Sulphur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and Sulphur" *Fuel*, 82, p. 783-788.
- [6]. E.T. Pecina, N. Rendón, A. Dávalos, F. R. Carrillo and D. Martínez, (2014) "Evaluation of process of coal desulfurization in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and complexing Agents" *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 34, p. 85-97.
- [7]. A. Demirbaş and M. Balat, (2004) "Coal desulfurization via different methods, *Energy Sources*" 26, p. 541-550.
- [8]. H. Karaca and K. Ceylan, (1997) "Chemical cleaning of Turkish lignites by leaching with aqueous hydrogen peroxide" *Fuel Processing Technology*, 50, p. 19-33.
- [9]. S. Karaca, M. Akyürek and S. Bayrakçeken, (2003) "The removal of pyritic sulfur from Askal lignite in aqueous suspension by nitric acid" *Fuel Processing Technology*, 80, p.1-8.

ژول بر مول بهترین برآزش را بر داده‌های آزمایشگاهی دارد و مکانیسم غالب کنترل کننده‌ی نرخ انحلال است.

۴- با استفاده روش سطح-پاسخ و طرح باکس-بنکن، مدل ریاضی خطی، برای ارتباط بین پارامترهای موثر با درصد کاهش خاکستر، پیشنهاد شد.

۵- با افزایش دما و غلظت اسید نیتریک، نرخ کاهش خاکستر افزایش یافت. بیشترین درصد کاهش خاکستر (۲۹ درصد) در شرایط بهینه‌ی زمان ۴۰ دقیقه، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت اسید ۳۰٪ بدست آمد.

۶- گذشت زمان، به دلیل تولید یون نیترونیم (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>) و واکنش با ساختار کربنی زغال‌سنگ و انحلال جزئی آن، تاثیری منفی در کاهش محتوای خاکستر نمونه کنسانتره زغال‌سنگ داشت.

## علائم اختصاری و نمادها

- $\varepsilon$ : میزان باقیمانده (اختلاف میزان پیش‌بینی شده توسط مدل و مقدار اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه)
- $\beta_0$ : ضریب ثابت
- $\beta_i$ : ضریب پارامترهای خطی
- $A$ : فاکتور تناوب
- $A_i$ : درصد خاکستر نمونه اولیه
- $A_{i1}$ : درصد خاکستر نمونه‌ها بعد از لیچینگ
- $AR$ : درصد کاهش محتوای خاکستر
- $C_{Fe}$ : غلظت یون آهن در محلول (mg/L)
- $C_S$ : غلظت گوگرد کل بعد از انجام آزمایش‌های لیچینگ (mg/L)
- $C_{SO4}$ : غلظت یون سولفات (mg/L)
- $E_a$ : انرژی فعال‌سازی واکنش (J/mol)
- $Fe_{Py}$ : درصد آهن پیریتی
- $k$ : ثابت سرعت واکنش (min<sup>-1</sup>)
- $M_{Fe}$ : وزن اتمی آهن
- $M_S$ : وزن اتمی گوگرد
- $M_{SO4}$ : وزن مولکولی سولفات
- $n$ : تعداد متغیرها (فاکتورها)
- $R$ : ثابت جهانی گازها (J/K.mol)
- $S_O$ : درصد گوگرد آلی
- $S_{Py}$ : درصد گوگرد پیریتی
- $SR$ : درصد کاهش محتوای گوگرد کل
- $S_S$ : درصد گوگرد سولفاتی



- [18]. R. H. Myers, D. C. Montgomery and C. M. Anderson-Cook, (2009) "Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments" 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, p. 13.
- [19]. M. A. Bezera, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar and L. A. Escalera, (2008) "Review response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry" *Talanta*, 76: 5, p. 965-977.
- [20]. N. Habbache, N. Alane, S. Djerad and L. Tifouti, (2009) "Leaching of copper oxide with different acid solutions" *Chemical Engineering Journal*, 152, p. 503-508.
- [21]. ج. آتشی و ج. رهنما راد، (۱۳۸۷) «تعیین مدل سینتیکی انحلال منیزیت در اسید نیتریک»، فصلنامه علمی-پژوهشی علوم زمین، شماره ۶۷، ص ۱۰۷-۱۰۲.
- [22]. D. Azizi, S. Z. Shafaei, M. Noaparast and H. Abdollahi, (2012) "Modeling and optimization of low-grade Mn bearing ore leaching using response surface methodology and central composite rotatable design" *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 22, p. 2295-2305.
- [23]. K.M. Steel and J. W. Patrick, (2003) "The production of ultra clean coal by sequential leaching with HF followed by HNO<sub>3</sub>" *Fuel*, 82, p. 1917-1920.
- [10]. A. Davalos, E. T. Pecina, M. Soria and F. R. Carrillo, (2009) "Kinetics of coal desulfurization in an oxidative acid media" *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 29, p. 152-172.
- [11]. E. Jorjani, H. Ghasemi Chapi and M. Tayebi Khorami, (2011) "Ultra clean coal production by microwave irradiation pretreatment and sequential leaching with HF followed by HNO<sub>3</sub>" *Fuel Processing Technology*, 92, p. 1898-1904.
- [12]. Y. Vasseghian, N. Heidari, M. Ahmadi, G. Zahedi and A. A. Mohsenipour, (2014) "Simultaneous ash and sulfur removal from bitumen: Experiments and neural network modeling" *Fuel Processing Technology*, 125, p. 79-85.
- [۱۳]. س. یوسفی، ف. دولتی ارده‌جانی، م. ضیایی، م. کارآموزیان و ع. اسماعیل‌زاده، (۱۳۹۲) «بهبود روش استاندارد برای تعیین دقیق غلظت انواع گوگرد در پایش زیست‌محیطی باطله‌های مس پورفیری»، نشریه علمی-پژوهشی مهندسی معدن، دوره ۸، شماره ۲۱، ص ۶۵-۵۳.
- [14]. Y. Kadioğlu, S. Karaca and S. Bayrakçeken, (1995) "Kinetics of pyrite oxidation in aqueous suspension by nitric acid" *Fuel Processing Technology*, 41, p. 273-287.
- [15]. O. Levenspiel, (1999) "Chemical Reaction Engineering" 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, p. 569.
- [۱۶]. س. م. کلینی، ا. خدادادی و م. حسنی، (۱۳۸۹) «سینتیک و مدل‌سازی فرآیند لیچینگ کنسانتره اسفالریت توسط سدیم هیدروکسید و در حضور سرب نیترات»، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۲۹، شماره ۴، ص ۳۶-۲۵.
- [17]. D. C. Montgomery, (2012) "Design and Analysis of Experiments" 8<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, p. 1, 478, 479.

## Investigating the pyritic sulfur reduction and the coal ash content using nitric acid leaching

Saeedeh Shahraki, Mohammad Karamoozian\*, Asghar Azizi

Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

---

### ABSTRACT

Coal is one of the most important sources of energy which is used in the production of coke, but presence of impurities including sulfur and ash in coal affect its properties and lead to environmental pollution. Hence, in this study, the reduction of the pyritic sulfur and ash content from coal using leaching method were investigated. The investigations indicated that among different leaching reagents, nitric acid had the highest effect in the reduction of sulfur. The influence of important factors showed that the removal value of pyritic sulfur increased with increasing the temperature, acid concentration and leaching time and the most removal percentage (91%) was obtained at leaching time of 75 min, acid concentration of 30% and temperature of 80 °C. The pyritic sulfur dissolution kinetics was also examined according to shrinking core models and the results revealed that the dissolution rate was controlled by surface chemical reaction model with the activation energy of 32.319 kJ/mol. In addition, the design of experiments method was used to determine the desirable conditions of factors affecting the reduction rate of ash content. The findings indicated that the highest removal percentage of ash was achieved under optimal conditions: nitric acid concentration of 30%, temperature of 80 °C and leaching time of 40 min.

---

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: October 22, 2017

Received in revised form: June 23, 2018

Accepted: August 15, 2018

---

#### Key words:

Coal

Nitric acid

Pyritic sulfur

Kinetic

Ash

Experimental design

All right reserved.

\* Corresponding author

m.karamoozian@shahroodut.ac.ir