

گوگردزدایی شیمیایی زغال‌سنگ‌های پر گوگرد ایران (طبس) با استفاده از محلول‌های سود، متانول / آب و متانول / سود

محمد رضا احسانی*⁺، قاسم رضوانی، فرحناز اقبالی بآبادی

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، کد پستی ۸۴۱۵۴

چکیده: کشور ایران دارای ذخایر زغال‌سنگ فراوانی است. خواص فیزیکی و شیمیایی به ویژه خاصیت پلاستومتری بسیاری از زغال‌های ایرانی، به گونه‌ای است که می‌تواند در صنایع متالورژی به عنوان زغال کک‌شونده به کار گرفته شود. از معایب این زغال‌ها بالا بودن درصد گوگرد موجود در آن به عنوان یک عنصر آلاینده و مضر، است. در این تحقیق، زغال‌سنگ طبس از زغال‌های پر گوگرد ایرانی با استخراج به وسیله محلول‌های سود، متانول / آب و متانول / سود، در یک راکتور ناپیوسته گوگردزدایی شده و تاثیر غلظت سود و متانول، اندازه‌ی ذره‌ها، دمای واکنش و زمان واکنش بر خواص پلاستومتری، درصد بازیافت و جداسازی خاکستر و گوگرد زغال بررسی شده است. بسته به شرایط گوگردزدایی، میزان کاهش گوگرد کل، پیریتی و آلی و خاکستر متفاوت بوده، خواص پلاستومتری و درصد بازیافت زغال تابع این شرایط است. همچنین سیتیک اکسایش گوگرد پیریتی برای زغال‌سنگ طبس با محلول سود بررسی شده و سرعت واکنش با مدل واکنشی پیوسته مطابقت دارد که نسبت به گوگرد پیریتی از درجه دوم است.

واژه‌های کلیدی: زغال‌سنگ طبس، گوگردزدایی شیمیایی، محلول سود، متانول - آب، متانول - سود.

KEY WORDS: Tabas coal, Chemical desulfurization, Caustic solution, Methanol-Water, Methanol-Caustic.

مقدمه

FeS_۲ است و گوگردی که در مواد سوختی موجود است، هم از نوع گوگرد آلی و هم از نوع پیریتی است. گوگرد پیریتی، مولکولی مجزا از ساختار زغال دارد. مولکول این نوع گوگرد گاهی در بین زغال پخش و توزیع شده و گاهی نیز با ذرات زغال پیوند یافته است. این نوع گوگرد که با ساختار زغال انس گرفته، به راحتی با روش‌های فیزیکی قابل جداسازی نیست. گوگرد آلی بر خلاف گوگرد پیریتی، ساختار و مولکولی مجزا از زغال ندارد، بلکه در ماتریس زغال به صورت یک عنصر ترکیبی قرار گرفته است.

زغال‌سنگ، سوخت جامدی است که در تولید انرژی و تولید کک مورد استفاده قرار می‌گیرد، ولی متاسفانه به علت وجود عناصر نامناسب در آن، اشکال‌هایی را در موردهای کاربردی ایجاد کرده که سعی و تلاش محققین، حل معضلات ناشی از مصرف این سوخت فسیلی در صنعت جهان است.

گوگرد یکی از مهم‌ترین ناخالصی‌های موجود در زغال‌سنگ است که هم در مواد معدنی و هم در مواد سوختی ظاهر می‌شود. گوگردی که در مواد معدنی وجود دارد، بیشتر از نوع پیریتی یا

*عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: ehsanimr@iut.ac.ir

غیرآلی زغال را به طور همزمان جدا کند [۸-۱۰]. این عمل که به وسیله‌ی محلول کاستیک غلیظ در دمای بالا حدود ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفته، توانسته که درصد بالایی از گوگرد و مواد معدنی باطله و خاکستر را از زغال جدا کند. گوگرد آلی در دماهای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قابل جداسازی است. با مطالعه تحقیقات انجام شده، مشاهده شده که بیش از ۹۰ درصد از گوگرد پیریتی و ۵۰ درصد از گوگرد آلی کاهش یافته و محلول سود مصرفی قابل بازیابی است [۱۱-۱۵]. در تحقیق به عمل آمده در رابطه با گوگردزدایی زغال سنگ، ضمن بررسی روش‌های شیمیایی متفاوت، روش استخراج به وسیله‌ی محلول سود به عنوان روش موفق شیمیایی انتخاب شد و در شرایط محیطی کاربرد این روش امکان‌پذیر و اقتصادی معرفی شد [۸].

سیالات فوق‌بحرانی مانند متانول و اتانول به عنوان رسانه خوبی برای کاهش گوگرد آلی زغال گزارش شده‌اند. Lee [۱۶] تأثیر ترکیب‌های فوق‌بحرانی متانول/آب را روی جداسازی گوگرد با استفاده از یک راکتور نیمه پیوسته مطالعه کرده است. Li و Guo [۱۷] گوگردزدایی زغال درجه بالا را با استفاده از اتانول/آب و اتانول/پتاس تحت شرایط فوق‌بحرانی مورد بررسی قرار داده و نشان داده‌اند که پتاس اضافی می‌تواند مقدار جداسازی گوگرد را بهبود بخشد. برای تصفیه زغال به وسیله‌ی متانول فوق‌بحرانی، Meffe [۱۸] گزارش کرده که جداسازی گوگرد بیشترین مقدار (در گستره ۳۴ تا ۵۳ درصد) را در حالت حلال کم با دمای بالا داشته است. Hippo [۱۹] گوگردزدایی زغال فوق‌بحرانی با متانول/پتاس را بررسی کرده و گوگرد زدایی خوبی (۳۳ تا ۶۵ درصد) به دست آورده است. ایجاد شرایط فوق‌بحرانی، نیاز به دما و فشار بالایی دارد که هزینه عملیات صنعتی را به شدت افزایش می‌دهد. همچنین این شرایط می‌تواند منجر به تغییر خواص سیال شود. بنابراین فرایند بهبود یافته با شرایط عملیاتی کمتر که از لحاظ عملی توجیه‌پذیر باشد، باید به‌طور جدی مورد بررسی قرار گیرد.

در راستای یک پروژه ملی و تحقیقاتی، کاهش گوگرد زغال سنگ معادن عظیم طبس به روش‌های متفاوت فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی در جریان است تا امکان کاربرد زغال سنگ این معادن در تولید کک مورد نیاز مصارف متالورژیکی فراهم شود.

در این تحقیق، به منظور جداسازی مواد معدنی و گوگرد پیریتی و آلی زغال سنگ معادن طبس و با در نظر گرفتن سهولت و امکان پذیرگی همراه با بازیافت مواد و بازده بهینه گوگردزدایی،

از بارزترین نمونه‌های گوگرد آلی موجود در زغال سنگ می‌توان مولکول حلقه‌ای "تیوفن" را نام برد.

برای پیشگیری از عوارض مصرف زغال سنگ و گوگرد و ترکیب‌های آن به دو صورت در حین سوختن زغال سنگ و یا قبل از سوختن آن تصفیه و جدا می‌شود. روش اول اگرچه در حذف گوگرد به نسبت موفق است، اما افزون بر صرف هزینه زیاد، استفاده از آن در صنعت فولاد، باعث کاهش کیفیت کک تولیدی می‌شود. این روش در نیروگاه‌های تولید برق کارسازتر است [۱].

پیش تصفیه زغال سنگ به طور معمول به سه روش فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی و یا ترکیبی از این روش‌ها صورت می‌گیرد [۲]. روش فیزیکی بر پایه تفاوت خواص فیزیکی بین زغال سنگ و مواد معدنی آن استوار است و تنها برای حذف گوگرد پیریتی و غیرآلی در زغال سنگ به کار می‌رود و تأثیری بر گوگرد آلی آن ندارد. در ضمن سهم کمی از گوگرد پیریتی را که به صورت پولک‌های شکننده روی سطح خارجی دانه‌های زغال سنگ قرار دارد، جدا می‌کند و گوگردی که در ساختار زغال سنگ است، تأثیری ندارد [۳]. روش بیولوژیکی که در چند دهه اخیر رونق یافته، با استفاده از باکتری‌ها و روش‌های بیوشیمیایی، به پیش تصفیه زغال سنگ می‌پردازد. این روش، هر دو نوع گوگرد آلی و غیرآلی را جدا می‌کند [۴].

در روش شیمیایی، از واکنش‌های متفاوت شیمیایی استفاده شده که تحت شرایط عملیاتی متفاوت، گوگرد آلی و غیرآلی زغال سنگ جداسازی شده، قسمتی از خاکستر و دیگر مواد سمی و مضر آن نیز حذف می‌شود. گوگردزدایی و خاکسترزدایی شیمیایی زغال سنگ بر اساس واکنش‌های اکسیدکننده متفاوت نظیر آهن (II) سولفات و هیدروژن پراکسید، اگر چه اثر مثبتی در جداسازی گوگرد سولفاتی و پیریتی دارند، اما تأثیر چندانی در کاهش گوگرد آلی ندارند [۵]. گوگردزدایی زغال سنگ به کمک اکسیژن (یا هوا) به‌طور معمول در فشار و دمای خیلی بالا انجام می‌شود. بسته به فشار و دمای مورد استفاده، فرایند ممکن است در محیط خشک و یا مرطوب صورت گیرد [۶]. فرایند در یک بستر سیال که مناسب برای زغال سنگ‌های پرگوگرد که حاوی مقدار زیادی ذره‌های ریز پیریت باشد، انجام می‌شود. افت ارزش حرارتی زغال سنگ طی فرایند با هوا می‌تواند تا حد بالای ۴۰ درصد برای برخی از زغال سنگ‌ها باشد [۷].

از میان روش‌های شیمیایی به کار گرفته شده برای تصفیه زغال، تنها روش کاستیک مذاب توانسته است که گوگرد آلی و

با غلظت مناسب به آب مقطر افزوده شده و پس از حل شدن، به راکتور منتقل می‌شود. یک کیلوگرم زغال سنگ با اندازه مورد نظر به محلول داخل راکتور اضافه شده و درب راکتور بسته می‌شود. به سیستم تا زمان رسیدن به دمای مورد نظر آزمایش، حرارت داده می‌شود. سپس عمل اختلاط درون راکتور آغاز شده و دمای آزمایش تا پایان آزمایش ثابت نگه داشته می‌شود. پس از پایان آزمایش‌ها هم‌زن و مشعل، خاموش شده و فشار سیستم با سرد کردن راکتور، تا فشار محیط کاهش می‌یابد. در این زمان درب راکتور باز شده و محلول در مجاورت هوا، سرد می‌شود. سپس زغال از محلول واکنش‌گر به وسیله صافی جدا شده و با ۴ لیتر آب تا زمان جدا شدن مواد واکنش‌داده، شستشو داده می‌شود. در صورت استفاده از سود، زغال سنگ با اسید شسته شده (به مدت ۵ دقیقه با آن در تماس قرار گرفته) و دوباره با ۴ لیتر آب برای جداسازی اسید حاضر در زغال سنگ، شستشو داده می‌شود. زغال جدا و تصفیه شده، برای خشک شدن در مجاورت هوای محیط قرار داده شده تا آب اضافی خود را از دست بدهد. سپس در خشک‌کن در دمای ۹۰ تا ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت خشک می‌شود. سرانجام زغال سنگ خشک جمع‌آوری شده، وزن شده و برای تجزیه به آزمایشگاه ارسال می‌شود.

تجزیه آزمایشگاهی زغال سنگ

در آزمایشگاه، نمونه‌های زغال سنگ مورد تجزیه قرار گرفته و موردهای زیر اندازه‌گیری شده است.

- ۱- انواع گوگرد (کل، پیریتی، آلی و سولفاتی)
- ۲- میزان خاکستر
- ۳- میزان مواد فرار
- ۴- عدد کک
- ۵- درصد بازیافت زغال سنگ

روش اندازه‌گیری هر یک از موردهای بالا بر اساس دستورات *ASTM* و دستورالعمل‌های صنعت فولاد انجام شده است [۲۰ و ۲۱].

با اندازه‌گیری کمیت‌های بالا برای زغال خوراک و مقایسه آن با موردهای آزمایش شده، درصد کاهش انواع گوگرد و خاکستر طبق رابطه‌های (۱) تا (۳) محاسبه می‌شود.

$$(1) \quad \frac{100 \left[x_1 - x_2 \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \right]}{x_1} = \text{درصد کاهش انواع گوگرد}$$

$$(2) \quad \frac{100 \left[y_1 - y_2 \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \right]}{y_1} = \text{درصد کاهش خاکستر}$$

بررسی‌های نظری و علمی با کاربرد روش شیمیایی صورت گرفت. نمونه‌های زغال طبس با محلول سود و نیز محلول‌های متانول / آب و متانول / سود در یک راکتور ناپیوسته گوگردزدایی شده و دما، زمان واکنش، غلظت سود، متانول و اندازه ذره‌ها به عنوان پارامترهای آزمایش مورد تجزیه و بررسی قرار گرفته‌اند. به‌منظور طراحی راکتور صنعتی این فرایند، سینتیک واکنش گوگردزدایی به‌وسیله محلول سود ارایه شده است.

شرح دستگاه

برای انجام واکنش‌های شیمیایی، راکتوری ناپیوسته ساخته شد. جنس این راکتور از فولاد ضد زنگ بوده و در حدود ۲۰ سانتی‌متر قطر، ۲۲ سانتی‌متر ارتفاع و یک سانتی‌متر ضخامت و نیز حدود ۶/۹ لیتر حجم دارد. به‌طور معمول ۷۰ درصد حجم راکتور از مخلوط واکنشی پر شده و بقیه آن برای ایجاد اختلاط و افزایش حجم حاصل از واکنش شیمیایی خالی گذاشته می‌شود. از فلانچ به عنوان درب راکتور استفاده شده که در هر آزمایش به وسیله پیچ و مهره بسته و پس از انجام آزمایش باز می‌شود. برای ایجاد اختلاط لازم در حین انجام عملیات، هم‌زنی در نظر گرفته شده است. از یک موتور الکتریکی با سرعت دورانی متغیر، به عنوان موتور محرکه هم‌زن استفاده شده که دور این موتور به طور متوسط بین ۱۲۰ تا ۱۵۰ دور بر دقیقه قابل تنظیم است. مشعلی با سوخت گاز طبیعی که در زیر راکتور قرار می‌گیرد، به طور مستقیم راکتور را گرم می‌کند. با توجه به اختلاط زیاد، فرض می‌شود که حرارت یکنواختی به تمامی محلول برسد. روی دریچه راکتور فشارسنجی با گستره فشار صفر تا ۳۵ اتمسفر نصب شده است. همچنین دماسنجی دیجیتال با گستره دمایی صفر تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بر بدنه راکتور متصل شده تا دمای مخلوط درون راکتور را اندازه‌گیری کند. چون در محیط آب وجود دارد، افزایش دما مستلزم افزایش فشار است.

روش انجام آزمایش‌ها

برای انجام آزمایش‌ها به مقدار لازم زغال سنگ با گوگرد بالا از معادن در حال بهره‌برداری از مناطق طبس، تهیه شد. این زغال، خرد و به‌وسیله غربال‌های مناسب الک شده و به دانه‌بندی‌های عمومی ۰/۵ تا ۲/۸، ۰/۵ تا ۱، ۱ تا ۲ و ۲ تا ۲/۸ میلی‌متر تقسیم‌بندی شد.

بنابر نوع آزمایش و پارامتر مورد بررسی، واکنش‌گر مورد نظر

جدول ۱- مشخصات زغال نمونه خوراک طبس در آزمایش‌های گوگرد زدایی.

۱۶٫۸ درصد	خاکستر
۲۲٫۵ درصد	مواد فرار
۳٫۱ درصد	گوگرد کل
۲٫۵ درصد	گوگرد پیریتی
۰٫۶ درصد	گوگرد آلی
۵	عدد کک

استفاده در نیروگاه‌هاست، مورد استفاده قرار گیرد، کاهش بیشتری در گوگرد آلی و کل حاصل خواهد شد.

چون هدف از گوگردزدایی زغال سنگ معادن طبس، مصرف آن در فولاد ایران به عنوان کک در کوره‌های ذوب آهن است، دمای واکنش حداکثر تا ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شده است. در دماهای بالاتر (حدود ۲۲۵ درجه سانتی‌گراد)، زغال سنگ خاصیت کک‌شوندگی خود را از دست می‌دهد. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده، عدد کک زغال سنگ طی عملیات گوگردزدایی ثابت باقی مانده است.

با افزایش دما از ۹۰ تا ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد، میزان خاکستر موجود به‌طور قابل توجهی کاهش یافته و درصد خاکستر زغال به زیر ۱۰ درصد رسیده است. درصد بازیافت زغال سنگ از ۹۰ تا ۴۵ درصد با افزایش دما کاهش می‌یابد. در دمای ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد بازده بازیافت زغال ۴۵ درصد است و لذا در این شرایط مقدار قابل توجهی از زغال سنگ به‌هدر رفته که از لحاظ اقتصادی قابل توجیه نیست.

اثر دما در گوگردزدایی با متانول

نتیجه‌های تأثیر دما در گوگردزدایی زغال سنگ با استفاده از محلول متانول در جدول ۳ و شکل‌های ۲ و ۳ آمده است. این آزمایش‌ها در غلظت ثابت ۵ درصد حجمی متانول، زمان واکنش یک ساعت و اندازه‌ی ذره‌ها ۰/۵ تا ۲/۸ میلی‌متر صورت گرفته‌اند. گرچه میزان گوگرد زدایی به دلیل بزرگی ذره‌ها زغال سنگ کم است، اما به‌رحال از دمای ۹۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش انواع گوگرد کل، پیریتی و آلی با افزایش دما روند صعودی داشته و پس از آن، کاهش گوگرد روند نزولی پیدا می‌کند. *Ratanakandilok* [۱] نیز به چنین تغییرهایی در گوگردزدایی زغال سنگ با متانول در دمای بالا برخورد کرده است.

$$(۳) \quad \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \times 100 = \text{درصد بازیافت زغال}$$

که m_1 وزن نمونه خوراک خشک، m_2 وزن نمونه تصفیه شده یا استخراج شده به‌وسیله‌ی واکنش گر برحسب گرم، x_1 و x_2 به ترتیب درصد انواع گوگرد در زغال خوراک و زغال استخراج شده بوده و y_1 و y_2 به ترتیب درصد خاکستر در زغال خوراک و استخراج شده است.

تجزیه نمونه‌ای از زغال سنگ طبس به‌عنوان زغال خوراک انجام شده و در جدول ۱ ارایه شده است.

همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است، زغال سنگ طبس عاری از گوگرد سولفاتی است و حدود ۸۰ درصد از گوگرد آن از نوع پیریتی (معدنی) می‌باشد. زغال سنگ طبس با توجه به عدد کک بالای آن، دارای کیفیت خوب کک‌شوندگی بوده و مناسب برای استفاده در صنعت فولاد می‌باشد. زغال مورد استفاده در صنعت فولاد برای تولید کک، بایستی دارای گوگرد کل کمتر از ۱ درصد و مقدار خاکستر حدود ۱۰ درصد باشد. هدف از این تحقیق، کاهش گوگرد کل زغال سنگ معادن طبس است به‌نحوی که بتواند به‌طور مستقیم و یا مخلوط با زغال سنگ معادن دیگر در تولید کک مورد استفاده قرار گیرد، به شرط آن که زغال ضمن واکنش، خواص کک‌شوندگی و فیزیکی و شیمیایی خود را حفظ کند. اندازه‌ی ذره‌های زغال سنگ به‌نحوی انتخاب شده‌اند که قابل استفاده در باطری‌های کک‌سازی باشد. حدود ۸۰ درصد اندازه‌ی ذره‌های زغال سنگ مورد استفاده در واحد کک‌سازی ذوب‌آهن می‌بایستی بین صفر تا ۳ میلی‌متر باشد.

نتایج و بحث

اثر دما در گوگردزدایی با محلول سود

دما یکی از پارامترهای مهم و مؤثر در فرایند گوگردزدایی زغال سنگ با سود است. این اثر در جدول ۲ و شکل ۱ نشان داده شده است. این آزمایشات در شرایط غلظت ۲۰ درصد وزنی سود، زمان واکنش یک ساعت، اندازه ذرات عمومی ۰/۵ تا ۲/۸ میلی‌متر همراه با یک کیلوگرم زغال سنگ انجام گرفته است.

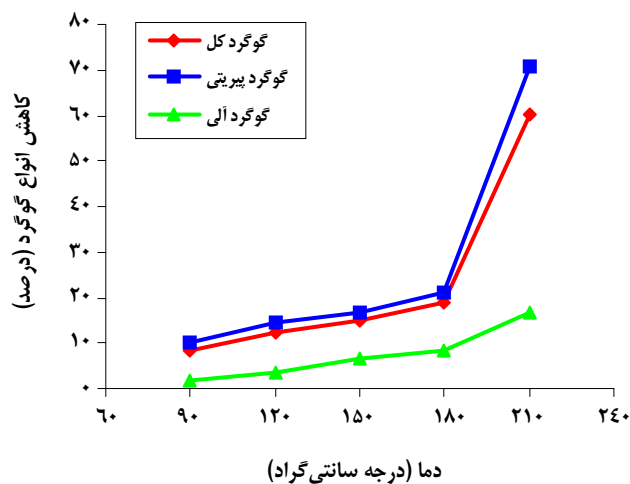
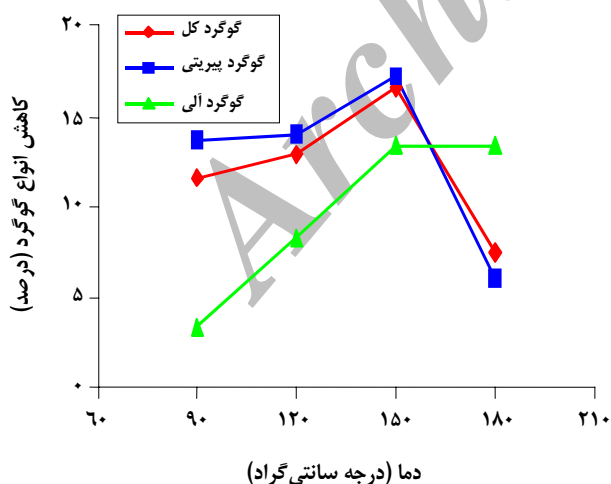
در دمای ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد، گوگردزدایی مطلوبی حاصل شده است، میزان گوگرد کل به ۱/۲۳ درصد کاهش یافته و همان‌گونه که مورد انتظار است، تأثیر این روش بر کاهش گوگرد پیریتی بسیار بیشتر از گوگرد آلی که درون ساختار زغال است، بوده است. واضح است در صورتی که ذره‌های کوچک‌تر که مورد

جدول ۲- تأثیر دما بر گوگردزایی زغال‌سنگ معادن طبس با محلول سود ۲۰ درصد وزنی.

بازده (درصد)	کاهش خاکستر (درصد)	کاهش انواع گوگرد (درصد)			عدد کک	واکنش‌گر	دما (درجه سانتی‌گراد)
		آلی	پیریتی	کل			
۱۰۰	-	-	-	-	۵	زغال خوراک	-
۹۰	۲۷,۳۸	۱,۶۷	۱۰,۰	۸,۳۹	۵	محلول سود ۲۰ درصد وزنی	۹۰
۸۰	۳۱,۷۳	۳,۳۳	۱۴,۴	۱۲,۲۶	۵		۱۲۰
۷۰	۳۵,۱۲	۶,۶۷	۱۶,۸	۱۴,۸۴	۵		۱۵۰
۶۰	۳۹,۸۸	۸,۳۳	۲۱,۲	۱۸,۷۱	۵		۱۸۰
۴۵	۴۲,۳۸	۱۶,۶۷	۷۰,۸	۶۰,۳۲	۵		۲۱۰

جدول ۳- تأثیر دما بر گوگردزایی زغال‌سنگ معادن طبس با متانول، غلظت ۵ درصد حجمی متانول.

بازده (درصد)	کاهش خاکستر (درصد)	کاهش انواع گوگرد (درصد)			عدد کک	واکنش‌گر	دما (درجه سانتی‌گراد)
		آلی	پیریتی	کل			
۱۰۰	-	-	-	-	۵	زغال خوراک	-
۹۵	۱۳,۲۱	۳,۳۳	۱۳,۶	۱۱,۶۱	۵	متانول	۹۰
۹۵	۱۰,۶۰	۸,۳۳	۱۴,۰	۱۲,۹۰	۵		۱۲۰
۹۵	۴,۰۵	۱۳,۳۳	۱۷,۲	۱۶,۴۵	۵		۱۵۰
۹۵	۰,۸۳	۱۰	۶,۸	۷,۴۲	۵		۱۸۰



شکل ۲- اثر دما بر گوگردزایی زغال‌سنگ معادن طبس با متانول، غلظت ۵ درصد حجمی متانول، زمان واکنش یک ساعت، اندازه‌ی ذره‌ها ۰/۵ تا ۲/۸ میلی‌متر.

شکل ۱- اثر دما بر گوگردزایی زغال‌سنگ معادن طبس با محلول سود ۲۰ درصد وزنی، زمان واکنش یک ساعت، اندازه‌ی ذره‌ها ۰/۵ تا ۲/۸ میلی‌متر.

۱۵۰ درجه سانتی‌گراد اثری بر خاصیت کک شون‌دگی آن نداشته و عدد کک ثابت باقی مانده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سود، میزان خاکستر به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است. از طرف دیگر غلظت‌های بالای سود باعث تخریب بیش از حد زغال می‌شود، چنان که با افزایش غلظت سود از ۱۰ درصد به ۸۰ درصد وزنی، درصد بازیافت زغال از ۷۰ درصد به ۳۰ درصد می‌رسد و لذا استفاده از غلظت‌های بالا توجیه‌پذیر نیست.

اثر غلظت متانول

جدول ۵ و شکل ۵، تأثیر غلظت متانول در جداسازی گوگرد و خاکستر از زغال‌سنگ را نشان می‌دهند. این آزمایش‌ها در غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی متانول در شرایط دمایی واکنش ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش یک ساعت انجام گرفته است.

با افزایش غلظت متانول، درصد کاهش گوگرد و خاکستر زغال‌سنگ تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کنند. با در نظر گرفتن فرایند دو مرحله‌ای در گوگردزدایی زغال‌سنگ، واکنش و استخراج، دیده می‌شود که واکنش، مرحله کنترل‌کننده شدت گوگردزدایی است. اگر استخراج مرحله کنترل‌کننده سرعت بود، کاهش گوگرد به دانسیته محلول و غلظت متانول بستگی داشت، در صورتی که نتیجه‌های جدول ۵ چنین وابستگی را تأیید نمی‌کند. از طرف دیگر اختلاط سریع به‌وسیله‌ی هم‌زن راکتور صورت گرفته و واکنش‌گر طی فرصت کوتاهی می‌توانسته خود را به کنار سایت‌های زغال و گوگرد موجود در آن برساند. نتیجه‌های تحقیق‌های قبل نیز این واقعیت را تأیید می‌کنند [۱]. در این واکنش‌ها، متانول گوگرد زغال‌سنگ را به‌طور چشم‌گیری کاهش نداده است. شاید علت آن بالا بودن سهم گوگرد پیریتی نمونه‌های زغال‌سنگ معادن طبس باشد، در حالی که الکل حلالی آلی و پیریت مولکولی معدنی است.

عدد کک در غلظت‌های بالای متانول یک درجه رشد کرده است، یعنی استفاده از غلظت‌های بالاتر الکل، با تغییر ساختار زغال، باعث بهبود خاصیت کک‌شون‌دگی و خواص پلاستومتری زغال حاصل می‌شود.

اثر غلظت سود همراه متانول

محققان قبلی روی تأثیر غلظت پتاس و یا سود در گوگردزدایی

Meffe [۱۸] گزارش کرده که جداسازی گوگرد بیشترین مقدار را در حالت حلال کم با دمای بالا داشته است. انتظار می‌رود که در دماهای بالا نه تنها تجزیه متانول بیشتر شود، بلکه قدرت فعالیت زغال و گوگرد نیز افزایش یابد. تحقیقات *Given* نشان می‌دهد هنگامی که گوگرد به صورت یکنواخت وبا پیوندهای محکم در ماتریس زغال‌سنگ وجود دارد، آزمایش‌های گوگردزدایی به‌کندی صورت خواهد گرفت [۲۲].

مطابق شکل ۳ کاهش خاکستر با افزایش دما روند نزولی دارد که شاید به علت شبه پلیمر شدن زغال در محلول الکل در دماهای بالا باشد. در جدول ۳، درصد بازیافت زغال برای همه دماها مقدار ثابتی (۹۵ درصد) است و نشان می‌دهد که متانول در تخریب زغال در گستره دمای استفاده شده بی‌اثر است. همچنین عدد کک آن ثابت و لذا تغییراتی در خاصیت کک شون‌دگی زغال به وجود نمی‌آید.

اثر غلظت محلول سود

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در گوگردزدایی با محلول سود، غلظت سود در محیط واکنش است. چون در محیط واکنش آب وجود دارد، افزایش دما همراه با افزایش فشار خواهد بود. طبق قانون تجربی *دارینگ*، نقطه جوش محلولی از سود با غلظت معین، تابعی خطی از نقطه جوش آب خالص در همان فشار است [۲۳].

اثر غلظت محلول سود در گوگردزدایی زغال‌سنگ در جدول ۴ و شکل ۴ آورده شده است. این آزمایش‌ها در شرایط دمایی ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان واکنش یک ساعت و اندازه ذرات عمومی ۰/۵ تا ۲/۸ میلی‌متر با یک کیلوگرم زغال در غلظت‌های ۱۰ تا ۸۰ درصد وزنی سود انجام شده است.

با افزایش غلظت سود از ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی، گوگرد کل و پیریتی زغال به صورت به تقریب خطی کاهش یافته است. از غلظت ۳۰ درصد وزنی تا حدود ۶۰ درصد وزنی، کاهش گوگرد کل و پیریتی به صورت ناگهانی تغییر کرده و در غلظت‌های سود بالاتر از ۶۰ درصد وزنی چنانچه در شکل ۴ مشخص است، تأثیر چشمگیری در کاهش گوگرد ملاحظه نشده است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که غلظت سود، اثر چندانی در کاهش گوگرد آلی ندارد.

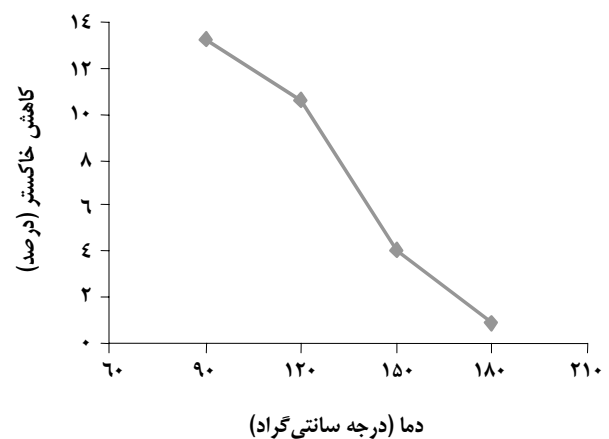
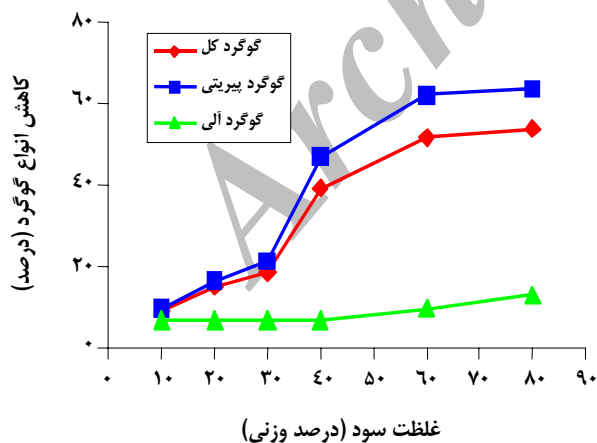
با مقایسه اثر دما و غلظت سود بر کاهش گوگرد آلی ملاحظه می‌شود که گوگرد آلی در دماهای بالا و حتی غلظت‌های متوسط بهتر جدا می‌شود. حتی استفاده از غلظت‌های بالای سود در دمای

جدول ۴- اثر غلظت محلول سود بر گوگردزدایی زغال‌سنگ معادن طبس.

بازده (درصد)	کاهش خاکستر (درصد)	کاهش انواع گوگرد (درصد)			عدد کک	واکنش‌گر	غلظت (درصد وزنی)
		آلی	پیریتی	کل			
۱۰۰	-	-	-	-	۵	زغال خوراک	-
۷۰	۳۲,۱۴	۶,۶۷	۹,۶	۹,۰۳	۵	محلول سود	۱۰
۷۰	۳۵,۱۲	۶,۶۷	۱۶,۸	۱۴,۸۴	۵		۲۰
۶۵	۳۶,۱۳	۶,۶۷	۲۱,۲	۱۸,۳۹	۵		۳۰
۵۵	۵۷,۵۶	۶,۶۷	۴۶,۸	۳۹,۰۳	۵		۴۰
۴۰	۷۰,۵۴	۱۰	۶۲,۰	۵۱,۹۴	۵		۶۰
۳۰	۷۲,۶۲	۱۳,۳	۶۳,۶	۵۳,۸۷	۵		۸۰

جدول ۵- اثر غلظت متانول بر گوگردزدایی زغال‌سنگ معادن طبس.

بازده (درصد)	کاهش خاکستر (درصد)	کاهش انواع گوگرد (درصد)			عدد کک	واکنش‌گر	غلظت متانول (درصد حجمی)
		آلی	پیریتی	کل			
۱۰۰	-	-	-	-	۵	زغال خوراک	-
۹۵	۴,۰۵	۱۳,۳۳	۱۷,۲	۱۶,۴۵	۵	متانول	۵
۹۳	۵,۳۶	۱۶,۶۷	۱۸,۰	۱۷,۷۴	۶		۱۰
۹۱	۱۵,۳۴	۲۰,۰	۳۲,۸	۲۲,۲۶	۶		۲۰



شکل ۴- اثر غلظت محلول سود بر گوگردزدایی زغال‌سنگ معادن طبس، زمان واکنش یک ساعت، دمای واکنش ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه‌ی ذره‌ها ۰/۵ تا ۲/۸ میلی‌متر.

شکل ۳- اثر دما بر کاهش خاکستر زغال‌سنگ معادن طبس با متانول، غلظت ۵ درصد حجمی متانول، زمان واکنش یک ساعت، اندازه‌ی ذره‌ها ۰/۵ تا ۲/۸ میلی‌متر.

و به این نتیجه رسیدند که پیوندهای C-S در لیگنیت‌ها ممکن است با حمله پایه‌ای جدا شده باشند، همچنین مقداری از گوگرد آلی لیگنیت‌ها می‌توانسته تحت دمای ۳۱۵ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به وسیله سود به سولفیدها یا سولفیت‌ها تبدیل شده باشد.

Muchmore و همکارانش [۲۹] نشان دادند که بعد از واکنش گوگردزایی با متانول/ پتاس در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، خواص آروماتیکی زغال به شدت افزایش می‌یابد و کربوکسیل‌ها و نیترات‌ها ناپدید می‌شوند.

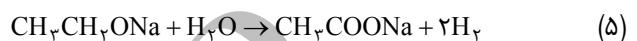
از نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق نیز چنین بر می‌آید که سود، میل زیادی برای جداسازی پیوندها و آزاد کردن حلقه‌های کنار هم ماتریس زغال، در مجاورت حلال دارد. آزمایش‌هایی در زمینه تأثیر سود بر گوگردزایی زغال‌سنگ با متانول در شرایط عملیاتی متوسط انجام گرفته و نتیجه‌های این آزمایش‌ها در جدول ۶ و شکل ۶ آمده است. این آزمایش‌ها در شرایط غلظت حجمی ثابت ۵ درصد متانول با اضافه کردن مقادیر ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ گرم سود به ازای هر کیلوگرم زغال‌سنگ، در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش یک ساعت انجام شده است.

شکل ۶ بیانگر این مطلب است که با اضافه کردن سود بر متانول در شرایط متوسط عملیاتی، کاهش انواع گوگرد روندی صعودی داشته و میزان کاهش، وابسته به غلظت سود در محیط است. این روند در غلظت‌های بالاتر سود نیز ممکن است. *Li* [۱۷] در گوگردزایی فوق بحرانی زغال چین، چنین روندی را تا نیم گرم سود به ازای یک گرم زغال، مستمر و صعودی ارائه کرده است.

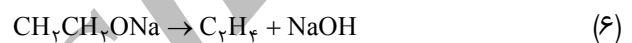
متانول/ سود حلالی قطبی است که حلالیت بالایی برای مولکول‌های آلی قطبی مانند آنهایی که در زغال هستند، دارد و علت آن، پیوندهای هیدروژنی و نیروهای جاذبه دوقطبی آن است. سود در کنار حلالی آلی مثل الکل، تمایل به جداسازی پیوندها و شکستن آن‌ها دارد. بنابراین، سود می‌تواند پیوندهای C-S زغال را بشکند و قابلیت نفوذ متانول را افزایش دهد. در نتیجه آزمایش‌ها دیده می‌شود که سود اضافه شده می‌تواند مقداری از گوگرد پیریتی و آلی را کاهش دهد. این کاهش با افزایش غلظت سود روندی صعودی دارد (شکل ۶).

کاهش گوگرد آلی نیز با افزایش غلظت سود تا میزان ۳۰ گرم، زیاد می‌شود. این پدیده نشان می‌دهد که سود اضافی، گوگرد آلی و غیر آلی را کاهش می‌دهد، ولی در زغال‌های کک‌شونده،

زغال‌سنگ با یک سیال فوق بحرانی مثل الکل کار کرده و نتیجه‌های مثبتی از آزمایش‌های خود گرفته‌اند. برخی از کارها در شرایط فوق بحرانی و برخی دیگر در شرایط متوسط دما و فشار صورت گرفته است [۱، ۱۷، ۲۴، ۲۵]. به طور کل وجود پتاس و سود در متانول، باعث پیرولیز سریع زغال شده که نتیجه آن استخراج مقدار زیادی از مواد نامطلوب زغال است و در نهایت جداسازی گوگرد از زغال‌سنگ را افزایش می‌دهد. واکنش بین اتانول و سود در شرایط فوق بحرانی به صورت زیر اتفاق می‌افتد:

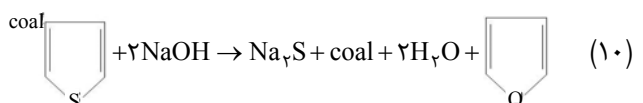
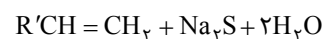
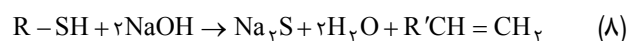
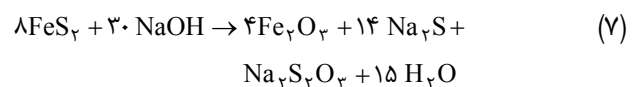


و قسمتی از آن:



که با اضافه کردن غلظت سود مقدار زیادی هیدروژن تولید شده است. اتصال‌های اتری (اکسیژن و گوگرد) در حین هیدروژن‌دار کردن جدا شده‌اند. این عمل باعث می‌شود که مولکول‌ها کوچک‌تر شده و در سیال فوق بحرانی محلول‌تر شوند [۲۶].

افزون بر واکنش‌های فوق، سود اضافه شده به‌طور مستقیم در واکنش گوگردزایی می‌تواند شرکت کند. نمونه‌ای از واکنش‌های انجام شده بین پیریت و گوگرد آلی زغال با سود به صورت ذیل است [۱]:



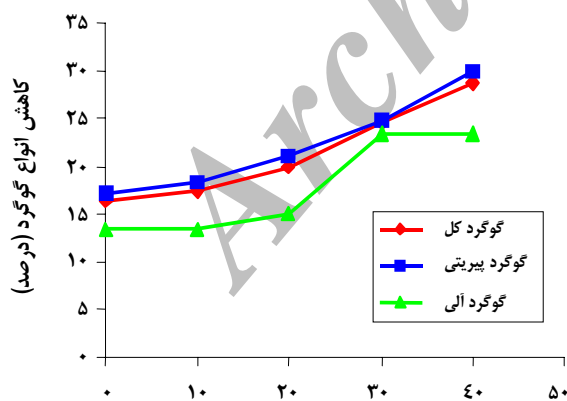
Makable و همکارانش [۲۷] ادعا کردند هیدروژنی که از واکنش اتانول و سود آزاد می‌شود، در واکنش‌های کاهش و جداسازی گوگرد زغال‌سنگ مؤثر است. تحت این شرط کاهش پیوندهای ضعیف C-S حاضر در زغال‌سنگ، ممکن است به راحتی از یکدیگر جدا شوند. الکل‌ها می‌توانند هیدروژن را در مجاورت مواد پایه راحت‌تر انتقال دهند. *Ceylan* و *Kera* [۲۸] از ترکیب مدل‌ها، مکانیسم جدا شدن پیوندهای C-S را تشریح کردند

جدول ۶- اثر غلظت سود در متانول بر گوگردزدایی زغال سنگ معادن طبس.

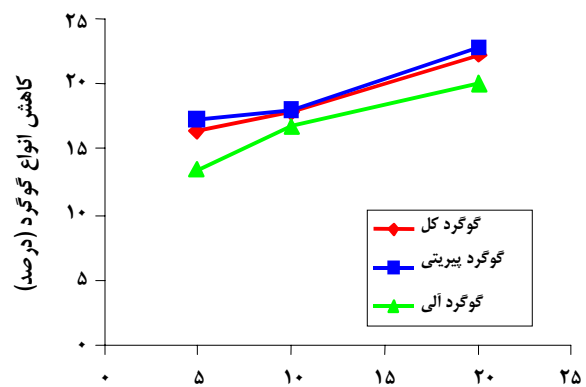
بازده (درصد)	کاهش خاکستر (درصد)	کاهش انواع گوگرد (درصد)			عدد کک	واکنش گر	غلظت مخلوط (گرم سود بر کیلوگرم زغال)
		آلی	پیریتی	کل			
۱۰۰	-	-	-	-	۵	زغال خوراک	-
۹۵	۴,۰۵	۱۳,۳۳	۱۷,۲	۱۶,۴۵	۵	متانول	۰
۹۴	۲۲,۷۴	۱۳,۳۳	۱۸,۴	۱۷,۴۲	۵		۱۰
۹۲	۲۳,۳۹	۱۵,۰	۲۱,۲	۲۰	۵		۲۰
۹۲	۲۸,۲۷	۲۳,۳۳	۲۴,۸	۲۴,۵۲	۵		۳۰
۹۰	۲۹,۸۲	۲۳,۳۳	۳۰	۲۸,۷۱	۵		۴۰

جدول ۷- اثر زمان بر گوگردزدایی زغال سنگ معادن طبس با محلول سود ۲۰ درصد وزنی.

بازده (درصد)	کاهش خاکستر (درصد)	کاهش انواع گوگرد (درصد)			عدد کک	واکنش گر	زمان (دقیقه)
		آلی	پیریتی	کل			
۱۰۰	-	-	-	-	۵	زغال خوراک	-
۷۰	۳۳,۸۷	۶,۶۷	۱۵,۲	۱۳,۵۵	۵	محلول سود ۲۰ درصد وزنی	۳۰
۷۰	۳۵,۱۲	۶,۶۷	۱۶,۸	۱۴,۸۴	۵		۶۰
۶۷,۵	۴۴,۷۶	۸,۳۳	۱۸,۸	۱۶,۷۷	۵		۹۰
۶۰	۴۸,۵۷	۸,۳۳	۲۵,۶	۲۲,۲۶	۵		۱۲۰



کاهش انواع گوگرد (درصد)



غلظت متانول (درصد حجمی)

شکل ۶- اثر غلظت سود در متانول بر گوگردزدایی زغال سنگ معادن طبس، غلظت ۵ درصد حجمی متانول، زمان واکنش یک ساعت، دمای واکنش ۱۵۰ درجه سانتی گراد، اندازه‌ی ذره‌ها ۰/۵ تا ۲/۸ میلی‌متر.

شکل ۵- اثر غلظت متانول بر گوگردزدایی زغال سنگ معادن طبس، زمان واکنش یک ساعت، دمای واکنش ۱۵۰ درجه سانتی گراد، اندازه‌ی ذره‌ها ۰/۵ تا ۲/۸ میلی‌متر.

می‌باشد، ولی این مقدار برای اندازه‌ی ذره‌های کوچک به ۶ و برای اندازه‌ی ذره‌های بزرگ‌تر به ۴ می‌رسد. محققین در آزمایش‌های خود، اندازه‌های کوچکی از زغال‌سنگ که مناسب برای استفاده در نیروگاه است را انتخاب کرده‌اند و لذا کاهش بیشتری در گوگرد زغال‌سنگ به‌دست آمده است [۱۳].

مطالعه سینتیکی واکنش گوگرد پیریتی در گوگردزدایی زغال‌سنگ طبس

نکته حایز اهمیت برای طراحی فرایند، به دست آوردن عبارت سینتیکی برای واکنش گوگرد پیریتی است. ترکیب گوگرد در زغال‌سنگ وابسته به منابع و معادن آن، متفاوت می‌باشد که در برخی از زغال‌سنگ‌ها، گوگرد پیریتی حدود ۱/۳ تا ۱/۲ گوگرد کل را شامل می‌شود. میزان گوگرد پیریتی برای زغال‌سنگ معادن طبس به ۸۰ درصد گوگرد کل می‌رسد و اطمینان بیشتری را از نظر طراحی فرایند حاصل می‌کند.

در یک نمونه زغال پودر شده، فرض می‌شود که ذره‌های پیریت به خوبی در متن آن توزیع شده و به آن چسبیده‌اند. غلظت پیریت خیلی کم است و مقاومت نفوذی به درون ذرات ناچیز و قابل صرف نظر است. می‌توان اکسایش گوگرد پیریتی را چنان فرض کرد که مدل واکنش پیوسته‌ای را دنبال می‌کند. اطلاعات آزمایشگاهی حاصل شده به خوبی با معادله سرعت واکنش مرتبه دوم مطابقت می‌کند:

$$\frac{dC}{dt} = KC^2 \quad (11)$$

که در آن K ثابت سینتیکی و t زمان انجام واکنش است. با انتگرال‌گیری از معادله‌ی بالا:

$$\frac{x}{1-x} = C_0 Kt \quad (12)$$

که در آن x میزان تبدیل گوگرد پیریتی و C_0 و C غلظت‌های اولیه و لحظه‌ای پیریت در زغال‌سنگ هستند (Kmol/m^3).

ثابت‌های سرعت واکنش در دماهای متفاوت از تجزیه رگرسیون این اطلاعات محاسبه می‌شود. محققان مقدارهایی را برای انرژی اکتیواسیون (فعال‌سازی) واکنش درجه دوم گوگرد پیریتی گزارش کرده‌اند. این مقدارها در گستره 10^6 J/Kmol (۳۱٫۹۴ - ۴۶٫۵۸) است و در نهایت معادله ثابت واکنش آرنیوس را به وجود می‌آورد (معادله ۱۳):

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \quad (13)$$

پیوندهای گوگرد آلی قوی‌تر از آن هستند که در شرایط متوسط عملیاتی با حمله پایه‌ای قوی مثل سود جدا شوند. افزودن سود بر متانول باعث کاهش شدید خاکستر نسبت به زمانی که سود وجود ندارد، شده است و با افزایش غلظت سود، میزان این کاهش نیز افزایش می‌یابد. افزودن سود بر متانول نیز تأثیر چندانی در کاهش درصد بازیافت زغال نداشته است. افزودن سود در حضور متانول بر خاصیت کک‌شوندگی زغال اثری نمی‌گذارد.

اثر زمان واکنش بر گوگردزدایی

نتیجه‌های آزمایش‌ها در چهار زمان متفاوت ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در جدول ۷ و شکل‌های ۷ و ۸ آمده است. این آزمایش‌ها در شرایط دمای واکنش ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۲۰ درصد وزنی محلول سود، اندازه‌ی ذره‌های عمومی ۰/۵ تا ۲/۸ میلی‌متر با یک کیلوگرم زغال انجام شده است.

در شکل ۷ دیده می‌شود که با افزایش زمان واکنش و زمان تماس محلول سود، گوگرد کل و پیریتی کاهش یافته‌اند. ولی بیشترین مقدار جداسازی در ۳۰ دقیقه اول ملاحظه شده است، تا حدی که پس از ۱۲۰ دقیقه میزان کاهش گوگرد کل به تقریب ۱/۵ برابر شده و لذا زمان بهینه واکنش گوگردزدایی نزدیک به ۳۰ دقیقه خواهد بود. با افزایش زمان تماس محلول سود با زغال‌سنگ، خاصیت کک‌شوندگی زغال تغییر نمی‌کند و تغییرات درصد بازیافت قابل توجه نیست.

اثر اندازه ذره‌ها

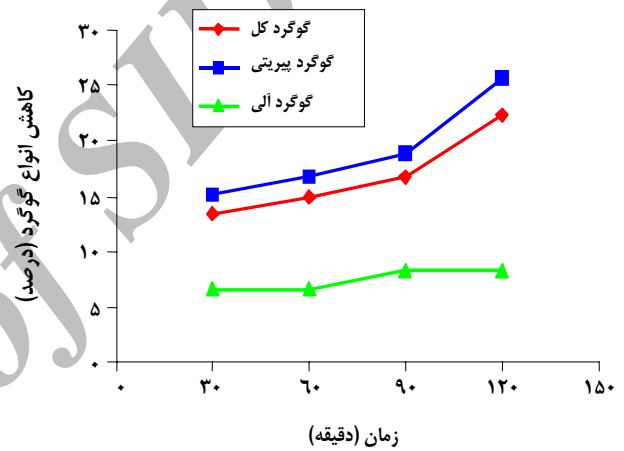
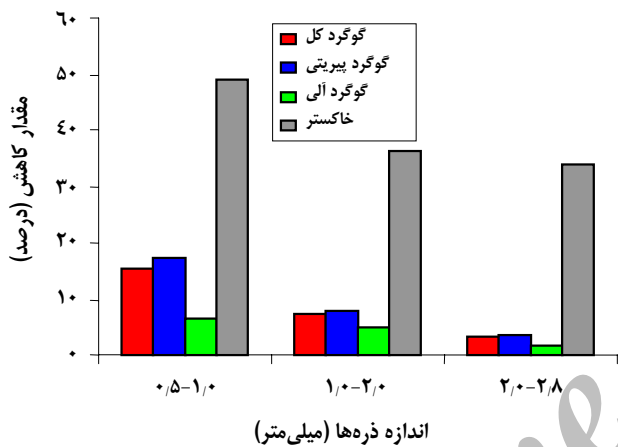
تعدادی آزمایش با اندازه ذره‌های متفاوت انجام شده است. این آزمایش‌ها در شرایط دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان واکنش یک ساعت و غلظت ۲۰ درصد وزنی سود انجام شده است. نتیجه‌های این بررسی در جدول ۸ و شکل ۹ آمده است.

همچنان‌که اندازه‌ی ذره‌ها از ۲/۸ تا ۰/۵ میلی‌متر کوچک شده، میزان جداسازی خاکستر افزایش یافته است. خاکستر زغال خوراک با زیاد شدن اندازه‌ی ذره‌ها کاهش می‌یابد، در حالی که خاکستر زغال تصفیه شده افزایش می‌یابد.

وقتی اندازه‌ی ذره‌ها کوچک شود، گوگردزدایی زغال‌سنگ اثر بهتری دارد ولی درصد بازیافت زغال کاهش می‌یابد. با بررسی ستون عدد کک جدول ۸ مشخص شده که کوچکتر شدن ذره‌ها، خواص کک‌شوندگی بهتری را نیز در فراورده‌های تصفیه شده ایجاد می‌کند، به طوری که اگرچه عدد کک زغال خوراک ۵

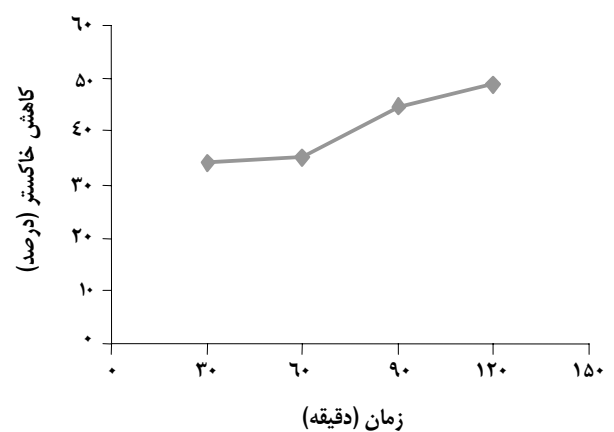
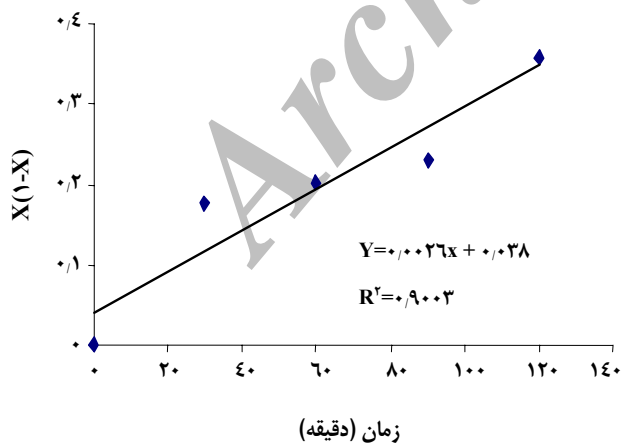
جدول ۸- اثر اندازه‌ی ذره‌ها بر گوگردزدایی و کاهش خاکستر زغال‌سنگ معادن طبس با محلول سود ۲۰ درصد وزنی.

بازده (درصد)	کاهش خاکستر (درصد)	کاهش انواع گوگرد (درصد)			عدد کک	واکنش‌گر	اندازه ذرات (میلی‌متر)
		آلی	پیریتی	کل			
۱۰۰	-	-	-	-	۵	خوراک	۰٫۵-۱
۷۵	۵۰٫۴	۶٫۶۷	۱۷٫۳۲	۱۵٫۴۳	۶	محلول سود ۲۰ درصد	
۱۰۰	-	-	-	-	۵	خوراک	۱-۲
۸۳	۳۳٫۸۹	۵٫۰	۷٫۸۴	۷٫۳۰	۵	محلول سود ۲۰ درصد	
۱۰۰	-	-	-	-	۵	خوراک	۲-۲٫۸
۸۹	۲۷٫۶۶	۱٫۶۷	۳٫۴۸	۳٫۱۰	۴	محلول سود ۲۰ درصد	



شکل ۹- اثر اندازه‌ی ذره‌ها بر گوگردزدایی و کاهش خاکستر زغال‌سنگ معادن طبس با محلول سود ۲۰ درصد وزنی، دمای واکنش ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان واکنش یک ساعت.

شکل ۷- اثر زمان بر گوگردزدایی زغال‌سنگ معادن طبس با محلول سود ۲۰ درصد وزنی، دمای واکنش ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه‌ی ذره‌ها ۰٫۵ تا ۲٫۸ میلی‌متر.



شکل ۱۰- منحنی سینتیکی واکنش درجه دوم گوگرد پیریتی با محلول سود.

شکل ۸- اثر زمان بر کاهش خاکستر زغال‌سنگ معادن طبس با محلول سود ۲۰ درصد وزنی، دمای واکنش ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه‌ی ذره‌ها ۰٫۵ تا ۲٫۸ میلی‌متر.

می‌شود. در حالیکه، افزایش غلظت متانول تغییر قابل ملاحظه‌ای در کاهش خاکستر و گوگرد زغال ایجاد نمی‌کند. از نتیجه‌های آزمایش‌ها با متانول / سود مشخص می‌شود که سود، میل زیادی برای جداسازی پیوندها و آزاد کردن حلقه‌های کنار هم از ماتریس زغال‌سنگ در حضور حلال دارد و اضافه کردن آن به متانول موجب افزایش فرایند گوگردزدایی می‌شود.

در این تحقیق، شرایط عملیاتی گوگرد زدایی با محلول متانول و نیز محلول متانول و سود به‌نحوی انتخاب شد که فشار و دما در حد قابل قبول از لحاظ اقتصادی تنظیم شده، ساختمان زغال‌سنگ از لحاظ خواص کک‌شوندگی تخریب نشود. بدین لحاظ میزان کاهش گوگرد در حدی نیست که بتوان زغال‌های پرگوگرد را که از این طریق گوگردزدایی شده‌اند، به‌طور مستقیم در تولید کک استفاده کرد. این زغال‌ها بایستی با زغال‌های کم گوگرد مخلوط شده و در فرایند تولید کک استفاده شود. فرایند گوگردزدایی زغال‌سنگ طبس به‌عنوان یک کار تحقیقاتی، می‌تواند در شرایط فوق بحرانی انجام گیرد و نتیجه‌های به‌دست آمده با نتیجه‌های این تحقیق مقایسه شود، اگرچه استفاده از فشار و دمای بالا در مقیاس صنعتی از لحاظ اقتصادی قابل توجیه نیست.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور و شرکت سهامی ذوب‌آهن اصفهان به‌واسطه تأمین بودجه این طرح تشکر و قدردانی کنند.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۳/۱۰/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۴/۹/۹

برای یک نمونه از زغال‌سنگ تایلند، معادله (۱۴) به دست آمده است [۱۴]:

$$K = 5.12 \exp\left(\frac{-31.94 \times 10^6}{RT}\right) \quad (14)$$

معتبر بودن معادله (۱۱) که از اطلاعات آزمایش‌های تبدیل پیریت با محلول سود به‌دست آمده در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

نتیجه گیری

زغال‌سنگ معادن طبس دارای خواص کک‌شوندگی خوبی بوده و در صورتی که گوگرد موجود در آن کاهش یابد، قابل استفاده و جایگزینی با زغال‌سنگ خارجی در صنایع فولاد کشور است. برای کاهش گوگرد و خاکستر نمونه‌هایی از زغال‌سنگ طبس، از محلول سود در دما و فشار نه چندان بالا استفاده شده و نتیجه‌های مطلوبی حاصل شد. اگرچه موثرترین عامل در گوگردزدایی از زغال‌سنگ به‌وسیله‌ی محلول سود، دما تشخیص داده شد، ولی استفاده از دمای بالا هزینه عملیات را افزایش داده و بر خواص کک حاصل تأثیر نامطلوبی خواهد داشت. طی بررسی به‌عمل آمده در خصوص سینتیک اکسایش گوگرد پیریتی موجود در زغال‌سنگ طبس با محلول سود، سرعت واکنش از درجه دوم تشخیص داده شد.

بیشترین گوگردزدایی زغال‌سنگ طبس با استفاده از محلول متانول در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بوده و پس از این دما به علت تجزیه شدن متانول، درصد جداسازی گوگرد کاهش می‌یابد. افزایش دمای واکنش متانول باعث کاهش بیشتر خاکستر نیز

مراجع

- [1] Ratanakandilok, S., Ngamprasertsith, S. and Prasassarakich, P., Coal Desulfurization with Methanol / Water and Methanol/KOH, *Fuel*, **80**, pp.1937 (2001).
- [2] Wheelock, T. D., "Coal Desulfurization- Chemical and Physical Methods", American Chemical Society, Washington, DC, (1977).
- [3] Abdul, A., Chemical Desulfurization of High Sulfur Coals, Central Fuel Research Institute, PO FRI-828108, Dhanbad, Bihar, India, *Fuel*, **71**, (1992).
- [4] Kawatra, S. K. and Eisele, T. C., "Coal Desulfurization", 1 st ed., Taylor & Francis, Chapter 13, (2001).
- [5] Ali, A., Srivastava, S. K. and Haque, R., Chemical Desulphurization of High Sulphur Coals, *Fuel*, **71**, pp. 835 (1992).

- [6] Mishra, V. S., Mahajani, V. V. and Joshi, J. B., " Wet Air Oxidation", Industrial and Engineering Chemistry Research, **34** (1), pp. 2-48 (1995).
- [7] Anonymous, "Selective Oxidation Desulfurization Process: Bench-Scale studies", Electric Power Research Institute Report No. EPRIER # 6366, 64PP., (1989).
- [۸] احسانی، محمدرضا، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، سال بیستم، شماره یک، ص ۳۱ (۱۳۸۰).
- [9] Nowak, M. A., "Moist caustic leaching of coal", Processing and Utilization of High-Sulfur Coals, **5**, (1993), and United State Patent, 5,312,462 (1994).
- [10] Nowak, M. A. and Meyers, R. A., " Molten Caustic Leaching Process Integration" Processing and Utilization of High-Sulfur Coals, **5**, pp. 305 (1993).
- [11] Akhtar, S. S. and Chriswell, C. D., "Hydrothermal Pretreatment of Coal Before Molten Caustic Leaching", Processing and Utilization of High-Sulfur Coals, **5**, pp. 283 (1993).
- [12] Hayashi, J., Oku, K., Kusakabe, K. and Morooka, S., The Role of Microwave Irradiation in Coal Desulfurization with Molten Caustics, *Fuel*, **69**, pp. 739 (1990).
- [13] Mukherjee, S., Borthakur, P.C., Chemical Demineralization/Desulfurization of High Sulfur Coal Using Sodium Hydroxide and Acid Solutions, *Fuel*, **80**, pp. 2037 (2001).
- [14] Çulfaz, M., Ahmed, M. and Gürkan, S., Removal of Mineral Matter and Sulfur from Lignites by Alkali Treatment, *Fuel Processing Technology*, **47**, pp. 99 (1996).
- [15] Baláž, P., Lacount, R. B., Kern, D. G. and Turčániová, L., Chemical Treatment of Coal by Ginding and Aqueous Caustic Leaching, *Fuel*, **80**, pp. 665 (2001).
- [16] Lee, S, Kesavan, S. K., Ghosh, A. and Fullerton, K. L., Selective Precombustion Desulphurization of Ohio Coals Using Supercritical Fluids, *Fuel*, **68**, pp. 1210 (1989).
- [17] Li W., Guo S., Supercritical Desulfurization of High Rank Coal with Alcohol / Water and Alcohol / KOH, *Fuel Processing Technology*, **46**, pp. 143 (1996).
- [18] Meffe, S., Perkson, A. and Trass O., Coal Benefication and Organic Sulfur Removal, *Fuel*, **75**, pp. 25 (1996).
- [19] Hippo, EJ., Murdie, N., Chen, JW., Muchmore, CB., Kent, AC., Microscopic Characterization of Coal Residues from Supercritical Desulfurization of Illinois Coal, *Fuel Processing Technology*, **17**, pp. 85 (1987).
- [20] ASTM, Standard Test Method for Forms of Sulfur in Coal, D2492, pp. 3177.
- [۲۱] دستورالعمل‌های داخلی بخش تولیدات کک و مواد شیمیایی ذوب‌آهن اصفهان.
- [22] Given, P. H. and Jnes, J. R., *Fuel*, **45**, pp. 151 (1966).
- [23] McCabe, W. L., *Trans. AIChE*, **31**, pp.129 (1935).
- [24] Li, W., Guo, S., *Coal Conversion*, **15** (2), P28, 1992.
- [25] Prasassarakich, P. and Thaweesri, T., Kinetic of Coal Desulfurization with Sodium Benzoxide, *Fuel*, **75**, pp. 816-820, (1996).
- [26] Yang, RT, Subho, KD, Tsai, MC., Coal Demineralization Using Sodium Hydroxide and Acid

- Solutions, *Fuel*, **64**, pp. 735, (1985).
- [27] Makable, M., Hirano, Y. and Ouchi, K., Extraction Increase of Coals Treated with Alcohol-Sodium Hydroxide at Elevated Temperatures, *Fuel*, **57**, pp. 289-292, (1978).
- [28] Kara, H. and Ceylan, R., Removal of Sulphur from Four Central Anatolian Lignites by NaOH, *Fuel*, **67**, pp. 170-172, (1988).
- [29] Muchmore, C.B., Chen, J. W., Kent, A. C. and Liszka, M., Coal Science and Technology II, International Conference on Coal Science, Maastricht, The Netherlands, pp. 439, (1987).

Archive of SID