





دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک
مهندسی فرآوری مواد معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

امکان سنجی کاهش گوگرد از زغال سنگ البرز شرقی با استفاده از روش های فروشویی

نگارنده: سعیده شهرکی

اساتید راهنما:

دکتر محمد کارآموزیان

دکتر اصغر عزیزی

شهریور ۱۳۹۵

تقدیم به خانواده عزیزم

به پاس همدلی و همراهی بی دریغ شان،

عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان

و تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی.

تشکر و قدردانی

سپاس بی‌کران پروردگار یکتا را که درهای علم را بر من گشود و بهره‌مندی از علم و دانش را روزی‌مان ساخت و فرصتی عطا فرمود تا در سایه‌سار بنده‌نوازی‌هایش، این پایان‌نامه را به‌پایان برسانم. بر خود لازم می‌دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که در انجام این تحقیق مرا یاری نمودند.

با امتنان از مساعدت‌های اساتید راهنمای گرانقدر و فرهیخته، دکتر محمد کارآموزیان و دکتر اصغر عزیزی، که همواره نگارنده را مورد راهنمایی و لطف خود قرار داده‌اند و با تشکر خالصانه از تمام کسانی که به‌نوعی مرا در پیشبرد این مهم، همراهی کردند.

چکیده

زغال سنگ یکی از مهم‌ترین منابع تأمین انرژی است که در تولید کک مورد استفاده قرار می‌گیرد. حضور ناخالصی‌هایی مانند گوگرد و خاکستر در زغال سنگ، کیفیت آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد و آلودگی‌های زیست‌محیطی را منجر می‌شود. به‌منظور حداکثر کردن درصد حذف گوگرد، در این پایان‌نامه به بررسی پارامترهای مؤثر بر کاهش محتوای گوگرد نمونه کنسانتره زغال سنگ البرز شرقی، با استفاده از روش فروشویی پرداخته شد. برای دستیابی به این هدف آزمایش‌های اولیه فروشویی با استفاده از عوامل فروشویی مختلف انجام گرفت. در بین این عوامل، اسید نیتریک قابلیت زیادی برای کاهش گوگرد از خود نشان داد. ارزیابی فاکتورهای مؤثر بر کاهش درصد گوگرد با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش‌ها و روش سطح-پاسخ (RSM)، نشان داد که افزایش غلظت، دما و زمان به ترتیب مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار در کاهش گوگرد هستند. همچنین نتایج نشان داد که بیشترین میزان کاهش گوگرد کل (۸۷ درصد) تحت شرایط غلظت اسید ۲۸٪، دمای ۷۹ درجه سانتی‌گراد و زمان فروشویی ۸۷ دقیقه به‌دست می‌آید. از سوی دیگر کاهش درصد خاکستر زغال سنگ به‌وسیله اسید نیتریک مورد بررسی قرار گرفت و با ارزیابی پارامترهای مورد مطالعه مشخص شد که با کاهش زمان و افزایش دما و غلظت اسید، درصد حذف خاکستر افزایش می‌یابد و به حدود ۳۰٪ می‌رسد. در نهایت به‌منظور مطالعه سینتیکی نرخ انحلال گوگرد پیریتی در اسید نیتریک، مدل مغزه انقباضی بر داده‌های آزمایشگاهی برازش شد. نتایج نشان داد که واکنش شیمیایی سطحی، نرخ انحلال را بهتر کنترل می‌کند.

کلمات کلیدی: گوگردزدائی؛ زغال سنگ البرز شرقی؛ فروشویی؛ گوگرد؛ خاکستر؛ سینتیک؛ روش سطح-پاسخ.

مقالات مستخرج از پایان نامه

- شهرکی س. کارآموزیان م. و عزیزی ا، (۱۳۹۴) "کاهش خاکستر از زغال سنگ البرز شرقی بوسیله روش های فروشویی"، اولین کنفرانس بین المللی مهندسی معدن، فلزات و مواد، مرکز همایش های تلاش تهران.
- شهرکی س، کارآموزیان م. و عزیزی ا، (۱۳۹۵) "تعیین پارامترهای مؤثر بر کاهش خاکستر زغال سنگ البرز شرقی توسط فرآیند فروشویی با اسید نیتریک"، سومین کنگره ملی زغال سنگ ایران، دانشگاه صنعتی شاهرود.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱. مقدمه	۲
۲-۱. ساختار زغال سنگ	۲
۳-۱. بررسی روش‌های مختلف کاهش گوگرد و خاکستر	۴
۱-۳-۱. روش فیزیکی	۵
۱-۱-۳-۱. روش ثقلی	۵
۲-۱-۳-۱. جدایش مغناطیسی	۶
۳-۱-۳-۱. روش الکتروستاتیکی	۶
۴-۱-۳-۱. روش تابش میکروویو	۶
۵-۱-۳-۱. فلوتاسیون	۷
۶-۱-۳-۱. روش آگلومراسیون روغنی	۷
۲-۳-۱. گوگردزدایی بیولوژیکی	۸
۳-۳-۱. روش شیمیایی	۸
۴-۳-۱. استفاده از روش‌های ترکیبی	۸
۵-۳-۱. جمع‌بندی	۹
۴-۱. معرفی کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی	۹
۵-۱. طراحی آزمایش‌ها	۱۰
۶-۱. سازمان‌دهی فصول پایان‌نامه	۱۲
فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های انجام‌شده پیشین	۱۵

- ۱-۲. مروری بر تحقیقات گذشته ۱۶
- ۲-۲. جمع‌بندی ۲۴
- فصل سوم: مواد و روش‌ها ۲۵**
- ۱-۳. آماده‌سازی نمونه معرف و ترکیب شیمیایی آن ۲۶
- ۲-۳. روش تعیین درصد خاکستر ۲۶
- ۳-۳. روش تعیین مواد فرار ۲۷
- ۴-۳. روش تعیین گوگرد سولفاتی، گوگرد پیریتی و آلی ۲۸
- ۵-۳. آزمایش‌های فروشویی ۲۹
- ۶-۳. آزمایش‌های مربوط به تعیین درصد کاهش گوگرد آلی ۳۱
- ۷-۳. تعیین درصد کاهش خاکستر ۳۱
- ۸-۳. آزمایش‌های سینتیک ۳۲
- فصل چهارم: ارائه نتایج و تجزیه و تحلیل آن‌ها ۳۳**
- ۱-۴. بررسی کاهش محتوای گوگرد آزمایش‌های اولیه فروشویی ۳۴
- ۲-۴. نتایج حاصل از کاهش درصد انواع گوگرد موجود در زغال‌سنگ ۳۴
- ۳-۴. بررسی کاهش محتوای خاکستر آزمایش‌های اولیه فروشویی ۳۷
- ۴-۴. ارزیابی فاکتورهای مؤثر بر نرخ کاهش گوگرد و خاکستر حاصل از فرآیند فروشویی زغال‌سنگ با اسید نیتریک ۳۸
- ۱-۴-۴. روش و طرح انجام آزمایش‌های فروشویی ۳۸
- ۲-۴-۴. تجزیه و تحلیل نتایج مربوط به درصد کاهش گوگرد ۳۹
- ۱-۲-۴-۴. تحلیل آماری و آنالیز واریانس داده‌ها ۳۹
- ۲-۲-۴-۴. آنالیز خطاهای حاصل از مدل‌سازی نرخ کاهش گوگرد ۴۱
- ۳-۲-۴-۴. بررسی تأثیر فاکتورها بر نرخ کاهش گوگرد از زغال‌سنگ ۴۲

۴۶.....	۳-۴-۴. بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند کاهش گوگرد.....
۴۸.....	۴-۴-۴. اندازه‌گیری نرخ کاهش خاکستر.....
۴۹.....	۵-۴-۴. آنالیز آماری و تحلیل نتایج مربوط به درصد کاهش خاکستر.....
۵۰.....	۴-۴-۴-۱. آنالیز خطاهای حاصل از مدل‌سازی نرخ کاهش خاکستر از زغال‌سنگ.....
۵۱.....	۴-۴-۵-۲. بررسی تأثیر فاکتورها بر نرخ کاهش خاکستر.....
۵۳.....	۴-۴-۶. بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند کاهش خاکستر.....
۵۴.....	۴-۵. سینتیک انحلال پیریت در اسید نیتریک.....
۵۶.....	۴-۵-۱. بررسی سینتیکی اکسیداسیون پیریت در اسید نیتریک.....
۶۱.....	فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات.....
۶۵.....	منابع.....

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): نمایی از ساختار زغال‌سنگ و نحوه قرارگیری گوگرد در آن (وایز، ۱۹۸۱) ۴
- شکل (۲-۱): شمایی از مدار فرآوری کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی (فتاحی مجلج و همکاران، ۲۰۱۵) ۱۰
- شکل (۱-۲): تأثیر اشعه مایکروویو بر افزایش گوگردزدایی با پراکسی استیک اسید در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۹۰ دقیقه (جرجانی و همکاران، ۲۰۰۴) ۲۰
- شکل (۲-۲): تأثیر ترکیب عوامل فروشویی مختلف و پارامترهای مورد مطالعه بر میزان گوگردزدایی (پسینا و همکاران، ۲۰۱۴) ۲۳
- شکل (۱-۳): نمایی از چند نمونه خاکستر اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه ۲۷
- شکل (۲-۳): نمایی از مواد باقیمانده پس از حرارت‌دهی در روش اندازه‌گیری مواد فرار ۲۸
- شکل (۳-۳): نمایی از عملیات فیلتر کردن و جمع‌آوری نمونه‌های محلول ۳۰
- شکل (۴-۳): نمایی از انجام آزمایش‌های مربوط به تعیین نرخ انحلال پیریت و عملیات فیلتر کردن ۳۲
- شکل (۱-۴): نمایی از درصد کاهش انواع گوگرد مربوط به عوامل فروشویی انتخاب شده ۳۶
- شکل (۲-۴): نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای مدل نرخ کاهش گوگرد ۴۲
- شکل (۳-۴): نمودار تأثیرهای اصلی بر نرخ کاهش گوگرد نسبت به مقدار اولیه ۴۳
- شکل (۴-۴): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش گوگرد بر اساس فاکتورهای دما-غلظت اسید در زمان ۷۰ دقیقه ۴۴
- شکل (۵-۴): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش گوگرد بر اساس فاکتورهای زمان-دما در غلظت اسید ۲۰٪ ۴۵
- شکل (۶-۴): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش گوگرد بر اساس فاکتورهای غلظت اسید-زمان در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد ۴۶

- شکل (۴-۷): نمودار حساسیت مربوط به درصد کاهش گوگرد در شرایط بهینه انتخاب شده توسط نرم افزار (زمان ۸۷/۳۰ دقیقه، غلظت ۲۸/۱۷٪ و دمای ۷۹/۰۱ درجه سانتی گراد)..... ۴۷
- شکل (۴-۸): نمودار مانده خالص بیرونی برای بررسی مقادیر خارج از رده مربوط به نرخ کاهش خاکستر ۵۰
- شکل (۴-۹): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش خاکستر بر اساس فاکتورهای غلظت اسید-زمان در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد ۵۱
- شکل (۴-۱۰): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش خاکستر بر اساس فاکتورهای دما-غلظت اسید در زمان ۷۰ دقیقه ۵۲
- شکل (۴-۱۱): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش خاکستر بر اساس فاکتورهای زمان-دما در غلظت اسید ۲۰٪ ۵۲
- شکل (۴-۱۲): نمودار حساسیت مربوط به درصد کاهش خاکستر در شرایط بهینه انتخاب شده توسط نرم افزار (زمان ۴۰ دقیقه، غلظت ۳۰٪ و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد) ۵۴
- شکل (۴-۱۳): نرخ انحلال گوگرد پیریتی در اسید نیتریک ۵۶
- شکل (۴-۱۴): شمایی از مدل سینتیکی هسته کوچک شونده ۵۷
- شکل (۴-۱۵): نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ فیلم مایع بر داده‌های آزمایشگاهی ۵۹
- شکل (۴-۱۶): نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ سیال از لایه تولیدی بر داده‌های آزمایشگاهی ۵۹
- شکل (۴-۱۷): نمودار حاصل از برازش مدل واکنش سطحی بر داده‌های آزمایشگاهی ۶۰

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۲): آنالیز شیمیایی نمونه زغال سنگ مناطق بوراگلای و لدو (موکرجی و بورتاکور، ۲۰۰۳)
- ۱۹.....
- جدول (۲-۲): پارامترهای مورد نظر طرح L تاگوچی برای نمونه زغال سنگ طبس (علم و همکاران، ۲۰۰۹)
- ۲۱.....
- جدول (۱-۳): آنالیزهای نمونه کنسانتره زغال سنگ البرز شرقی
- ۲۶.....
- جدول (۱-۴): شرایط آزمایش‌های اولیه فروشویی
- ۳۴.....
- جدول (۲-۴): تعیین درصد انواع گوگرد
- ۳۵.....
- جدول (۳-۴): درصد کاهش انواع گوگرد
- ۳۵.....
- جدول (۴-۴): آزمایش‌های مربوط به تعیین درصد کاهش خاکستر
- ۳۷.....
- جدول (۵-۴): سطوح انتخاب شده فاکتورها برحسب مقادیر واقعی و کد، بر اساس طرح باکس-بنکن
- ۳۸.....
- جدول (۶-۴): ماتریس طرح باکس-بنکن و مقادیر پاسخ (نرخ کاهش گوگرد)
- ۳۹.....
- جدول (۷-۴): آنالیز واریانس مدل درجه دوم در روش سطح-پاسخ برای کاهش گوگرد
- ۴۰.....
- جدول (۸-۴): آزمایش‌های شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار برای نرخ کاهش گوگرد
- ۴۷.....
- جدول (۹-۴): سطح بهینه پیشنهادی مدل برای نرخ کاهش گوگرد به همراه آزمایش‌های اعتبارسنجی
- ۴۸.....
- جدول (۱۰-۴): ماتریس طرح باکس-بنکن و مقادیر پاسخ (نرخ کاهش خاکستر)
- ۴۸.....
- جدول (۱۱-۴): آنالیز واریانس و تجزیه و تحلیل آماری مدل خطی
- ۴۹.....
- جدول (۱۲-۴): آزمایش‌های پیشنهاد شده تعیین شرایط بهینه توسط نرم‌افزار برای نرخ کاهش خاکستر
- ۵۳.....

جدول (۴-۱۳): شرایط آزمایش‌های مربوط به تعیین سینتیک انحلال پیریت در محلول اسید نیتریک

۵۵.....

جدول (۴-۱۴): مقادیر ثابت سرعت واکنش مربوط به مدل واکنش سطحی ۶۰

فصل اول:

مقدمه

۱-۱. مقدمه

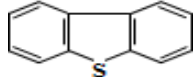
زغال سنگ سوخت جامدی است که به عنوان بزرگترین منبع انرژی فسیلی در جهان به شمار می‌رود. از زغال سنگ به عنوان سوخت در نیروگاه‌های تولید برق و به عنوان کک در صنعت فولاد استفاده می‌شود. تخمین زده شده است که ۷۰٪ زغال سنگ در صنایع تولید فولاد مورد استفاده قرار می‌گیرد. از طرفی، با بالا رفتن قیمت نفت خام و گاز طبیعی و کمبود ذخایر مرغوب زغال سنگ، توجه ویژه‌ای به ذخایر زغال سنگی که حاوی خاکستر و گوگرد زیاد هستند نیز شده است. بنابراین، کاهش محتوای این ناخالصی‌ها جهت بهبود کیفیت زغال سنگ، جلوگیری از آلودگی زیست‌محیطی و مسأله‌ی باران‌های اسیدی که ناشی از متصاعد شدن گازهای سمی SO_2 و SO_3 می‌باشد و در نهایت دستیابی به سوختی پاک، ضروری به نظر می‌رسد (مشرام^۱ و همکاران، ۲۰۱۵؛ گورو^۲ و همکاران، ۲۰۰۸).

۱-۲. ساختار زغال سنگ

زغال سنگ از دو بخش مواد آلی (ماسرال‌ها) و مواد معدنی (مینرال‌ها: ناخالصی‌های فلزی و غیرفلزی) تشکیل شده است. در واقع ماسرال‌ها اجزای تشکیل‌دهنده زغال سنگ با منشأ گیاهی هستند. زغال سنگ معمولاً دارای مقادیر قابل توجهی از ناخالصی‌های فلزی و غیرفلزی نظیر رس‌ها، سولفیدها، اکسیدها، سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها و سولفات‌ها است که بعد از سوختن زغال سنگ به صورت خاکستر بر جای می‌مانند. از معایب محتوای بالای خاکستر زغال سنگ، می‌توان به رسوب خاکستر به صورت باطله در محفظه احتراق، خوردگی دیواره دیگ‌های بخار و انتشار گازهای سمی اشاره کرد (مشرام و همکاران، ۲۰۱۵).

1 - Meshram
2 - Gürü
3 - Macerals
4 - Minerals

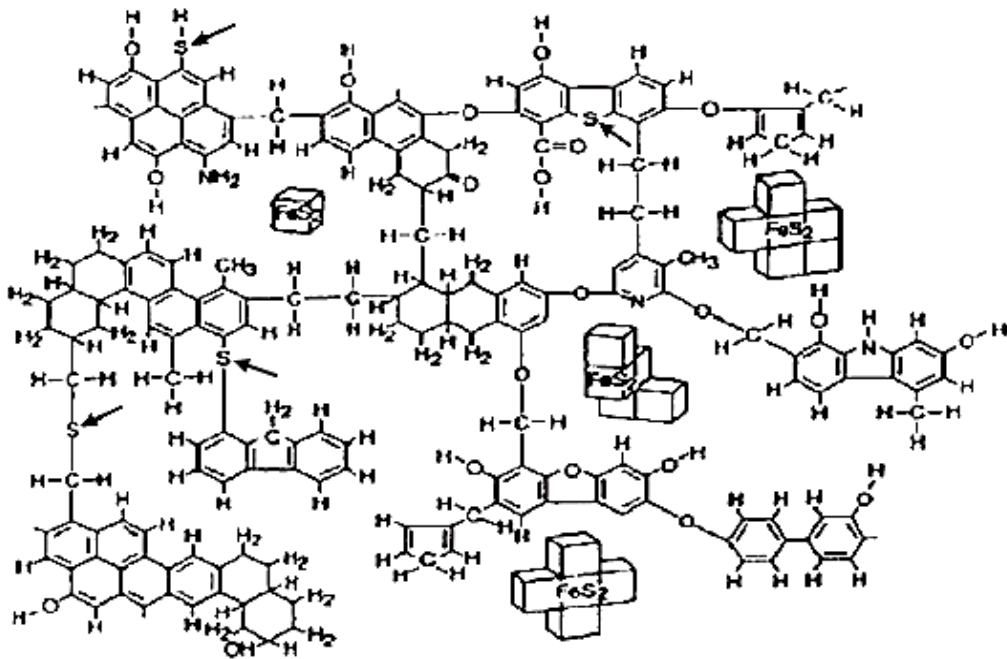
گوگرد یکی از مهم‌ترین ناخالصی‌های موجود در زغال‌سنگ است که وجود آن در زغال‌سنگ موجب آلودگی محیط‌زیست در اثر تولید دی‌اکسیدهای گوگرد و سولفید هیدروژن در حین عمل احتراق زغال-سنگ می‌شود. بر هم خوردن تعادل لایه ازون، مسأله باران‌های اسیدی و ایجاد مشکلات تنفسی، ناشی از متصاعد شدن این گازهای سمی و مضر می‌باشد. همچنین در صورت تولید کک از زغال‌سنگ، قسمتی از گوگرد در کک باقی می‌ماند که در فرآیند تولید فولاد، بر سطح کریستال‌های آهن رسوب کرده و موجب شکننده‌تر شدن و در نتیجه کاهش کیفیت فولاد تولیدی می‌شود. در واقع برای کاهش اثرات سوء زیست محیطی ناشی از وجود این ناخالصی، باید عملیات گوگردزدایی روی زغال‌سنگ انجام شود (جرجانی و همکاران، ۲۰۰۴؛ عبداللهی و همکاران، ۲۰۰۶).

گوگرد معمولاً به دو شکل آلی و غیر آلی در زغال‌سنگ یافت می‌شود. گوگرد غیر آلی اغلب به سه شکل دی‌سولفیدی (پیریت و مارکاسیت: FeS_2)، سولفاتی (عمدتاً سولفات‌های کلسیم و آهن) و عنصری ظاهر می‌شود. گوگرد آلی نیز به اشکال تیول^۱ (مرکاپتان^۲ و تیوفنول^۳: $R-SH$ و $Ar-SH$)، سولفیدی (تیواترها^۴: $Ar-S-Ar$ ، $R-S-R$ و $R-S-Ar$)، دی‌سولفیدی ($R-S-S-R$)، $Ar-S-S-Ar$ و $R-S-S-Ar$) و سیستم‌های آروماتیک^۵ حاوی حلقه تیوفن^۶ (دی‌بنزوتیوفن^۷ : ): در زغال‌سنگ یافت می‌شود (R و Ar ، به ترتیب نمایانگر گروه‌های آلیفاتیک^۸ و آروماتیک هستند). قسمت اعظم گوگرد کل از گوگرد پیریتی و آلی تشکیل شده و گوگرد سولفاتی و عنصری بخش ناچیزی از گوگرد کل (به ترتیب معمولاً کم‌تر از ۱/۰ و ۲/۰ درصد) را شامل می‌شوند (ازبایقلو؛ ۱۹۹۸؛ مارکوزوسکی و همکاران، ۱۹۸۰).

-
- 1 - Thiol
 - 2 - Mercaptan
 - 3 - Thiophenol
 - 4 - Thioethers
 - 5 - Aromatic
 - 6 - Thiophene
 - 7 - Dibenzothiophene
 - 8 - Alifatic
 - 9 - Ozbayoglu
 - 1 - Markuszewski

0

پیریت برحسب منشأ تشکیل زغال سنگ، یا به صورت کریستال های ریز با ماسرال های زغال سنگ درگیر است و یا به شکل ذرات ریز در زغال سنگ پراکنده شده و هیچ پیوندی با ذرات زغال سنگ ندارد، اما گوگرد آلی موجود در زغال سنگ، پیوند کووالانسی با ساختار بزرگ و پیچیده زغال سنگ ایجاد می کند، به همین دلیل جداسازی ترکیبات آلی گوگرد در مقایسه با ترکیبات غیر آلی آن، مشکل تر است (احسانی و همکاران، ۱۳۸۴). نمایی از نحوه قرارگیری گوگرد در زغال سنگ، در شکل (۱-۱) مشاهده می شود.



شکل (۱-۱): نمایی از ساختار زغال سنگ و نحوه قرارگیری گوگرد در آن (وایز، ۱۹۸۱)

۱-۳. بررسی روش های مختلف کاهش گوگرد و خاکستر

برای کاهش محتوای گوگرد و خاکستر از زغال سنگ، از روش های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی استفاده می شود. با استفاده از روش های بیوشیمیایی و همچنین به کارگیری عوامل اسیدی (آلی و غیر آلی) و قلیایی در روش شیمیایی، علاوه بر کاهش گوگرد غیر آلی، محتوای گوگرد آلی نیز کاهش می یابد،

در حالی که روش‌های فیزیکی حذف گوگرد، تنها می‌توانند گوگرد غیر آلی را کاهش دهند (ون الاست^۱ و همکاران، ۲۰۰۰؛ دمیرباس و بالات^۲، ۲۰۰۴). البته این روش‌ها، تنها می‌توانند گوگرد پیریتی درشت و مجزا از ساختار زغال‌سنگ با منشأ اپی‌ژنتیک^۳ را کاهش دهند، در حالی که اگر گوگرد پیریتی قفل-شدگی زیادی با ساختار هیدروکربنی زغال‌سنگ داشته باشد (منشأ سینژنتیک^۴)، باید آن را با روش‌های دیگر مانند روش‌های شیمیایی حذف نمود. در واقع پیریت سینژنتیک، طی فرآیند زغال‌شدگی تشکیل می‌شود و به همین دلیل با ساختار زغال‌سنگ درگیر است (پسینا^۵ و همکاران، ۲۰۱۴) که در ادامه به اختصار به شرح روش‌های مختلف کاهش محتوای این ناخالصی‌ها پرداخته می‌شود.

۱-۳-۱. روش فیزیکی

اساس کار روش‌های فیزیکی نظیر روش‌های ثقلی، مغناطیسی، الکتروستاتیکی، میکروویو، فلوتاسیون و آگلومراسیون، بر پایه تفاوت خواص فیزیکی-شیمیایی بین زغال‌سنگ و مواد معدنی موجود در آن، بنا شده است که مکانیسم کاهش گوگرد و خاکستر در آن‌ها به اختصار توضیح داده خواهد شد.

۱-۱-۳-۱. روش ثقلی

جداسازی در روش‌های ثقلی، بر اساس اختلاف دانسیته بین زغال‌سنگ و ناخالصی‌های معدنی همراه آن و به طور معمول با استفاده از فرآیند واسطه سنگین صورت می‌گیرد. در این روش درجه آزادی ذرات، باید به حد قابل قبول برسد تا ذرات پراکنده و ریز پیریت آزاد شوند، البته با ریز شدن ذرات، تا حدودی کارایی عملیات جدایش نیز پایین می‌آید (هوناکر^۷ و همکاران، ۲۰۰۰).

1 - Van Aelst
2 - Demirbaş and Balat
3 - Epigenetic origin
4 - Syngenetic origin
5 - Coalification process
6 - Pecina
7 - Honaker

۱-۳-۲. جدایش مغناطیسی

استفاده از خاصیت تأثیرپذیری پارامغناطیسی ضعیف برخی ناخالصی‌های موجود در زغال سنگ (نظیر پیریت) نسبت به ماهیت دیامغناطیس ماسرال‌های زغال سنگ، باعث جدایش آن‌ها توسط روش مغناطیسی می‌شود. اصولاً برای بالا بردن کارایی جدایش نیز، استفاده از جداکننده‌های مغناطیسی شدت بالا ($HGMS^1$) پیشنهاد می‌شود (ژو و همکاران، ۱۹۹۶).

۱-۳-۳. روش الکتروستاتیکی

مکانیسم این روش بر اساس اختلاف خاصیت هدایت بار الکتریکی زغال سنگ و پیریت و همچنین کانی‌های تشکیل‌دهنده خاکستر است. برای باردار کردن ذرات از دو روش باردار کردن هاله‌ای^۳ و مالشی^۴ استفاده می‌شود. در روش باردار کردن هاله‌ای، تمام ذرات زغال سنگ، با هم باردار می‌شوند و برحسب تفاوت در از دست دادن بار الکتریکی، ذرات طبقه‌بندی می‌شوند. در مکانیسم مالشی، ذرات تشکیل‌دهنده خاکستر به صورت منفی و ذرات زغال سنگ به طور مثبت باردار و جدا می‌شوند. خوراک ورودی در این روش باید خشک باشد که عاملی محدودکننده به شمار می‌رود (دواری و هانومانثا رو^۵، ۲۰۰۷).

۱-۳-۴. روش تابش مایکروویو

مایکروویوها، امواج الکترومغناطیسی با محدوده فرکانس $300\text{ MHz} - 300\text{ GHz}$ (بین فرکانس‌های مادون قرمز و رادیویی) هستند. تفاوت در خواص دی‌الکتریکی مواد آلی و غیر آلی موجود در زغال سنگ، باعث جدایش این ذرات از یکدیگر، برحسب روش تابش مایکروویو با فرکانس برابر با $2/45\text{ GHz}$ ، طول موج $12/2\text{ cm}$ و انرژی $1/02 \times 10^{-5}\text{ eV}$ می‌شود، زیرا برخی از مواد، این امواج را جذب می‌کنند

1 - High-gradient magnetic separators

2 - Zhou

3 - Corona Charging

4 - Triboelectric Charging

5 - Dwari and Hanumantha Rao

(مواد دی‌الکتریک)، برخی از خود عبور می‌دهند و برخی دیگر آن را منعکس می‌کنند (مارلند^۱ و همکاران، ۲۰۰۱؛ جرجانی و همکاران، ۲۰۰۴).

۱-۳-۵. فلوتاسیون

فلوتاسیون، روشی برای جداسازی ذرات بارزش و گانگ^۲ برحسب خاصیت آبرانی سطح زغال‌سنگ و آب‌دوستی گوگرد پیریتی و دیگر ناخالصی‌ها، در دامنه ابعادی وسیع است. در این روش ذرات آب‌دوست از زغال‌سنگ جدا می‌شوند و به باطله می‌روند، زغال‌سنگ نیز به حباب‌های موجود در پالپ می‌چسبد و به کنسانتره راه پیدا می‌کند (آیهان^۳ و همکاران، ۲۰۰۵).

۱-۳-۶. روش آگلومراسیون روغنی

در روش آگلومراسیون، روغن را در شرایطی متلاطم به پالپ اضافه می‌کنند تا به صورت قطراتی در پالپ پراکنده شده و به سطح ذرات آبران زغال‌سنگ بچسبد. با جدا شدن ذرات آب‌دوست (گوگرد پیریتی و خاکستر)، ذرات پوشانده شده با روغن، به یکدیگر می‌چسبند و تشکیل آگلومره‌های درشتی می‌دهند و در نهایت می‌توان آن‌ها را توسط سرنده از هم جدا نمود. مزیت روش آگلومراسیون در این است که این روش حتی برای جداسازی ذرات بسیار ریز زغال‌سنگ (به دلیل قوی‌تر شدن آگلومره‌های تشکیل شده)، کارایی لازم را دارد (باروا^۴ و همکاران، ۲۰۰۰).

همان‌طور که بیان شد، این روش‌ها (روش‌های فیزیکی) تنها قادر به حذف گوگرد پیریتی درشت و مجزا هستند، اما به دلیل سادگی، در صنعت کاربرد زیادی دارند.

1 - Marland
2 - Gaunge
3 - Ayhan
4 - Baruah

۱-۳-۲. گوگردزدایی بیولوژیکی

روش گوگردزدایی بیولوژیکی، به دلیل استفاده از باکتری‌ها، دارای انرژی مصرفی پایینی است و در دمای پایین صورت می‌گیرد. مزیت روش بیولوژیکی در این است که گوگرد به شکل محلول می‌باشد و می‌توان گوگرد را با عملیات جذب و رسوب‌دهی، بدون هدرروی هیچگونه کربنی، از ساختار زغال‌سنگ جدا نمود. گوگردزدایی بیولوژیکی برای حذف هر دو نوع گوگرد آلی و معدنی مورد استفاده قرار گرفته است، اما این روش اساساً برای گوگردزدایی از منابع زغال‌سنگی پرگوگرد استفاده می‌شود و نیاز به دوره کشت طولانی دارد (آیتار^۱ و همکاران، ۲۰۰۸؛ مشرام و همکاران، ۲۰۱۵).

۱-۳-۳. روش شیمیایی

انجام عملیات فرسویی با استفاده از عوامل فرسویی قلیایی و اسیدی و همچنین به کارگیری مرحله‌ای این عوامل، یکی از معمول‌ترین روش‌ها برای گوگردزدایی و کاهش خاکستر از زغال‌سنگ است. این روش قادر به حذف هر دو نوع گوگرد آلی و معدنی است که در آن عملیات استخراج، با استفاده از روش‌های همزنی یا حرارتی صورت می‌گیرد (علم^۲ و همکاران، ۲۰۰۹).

۱-۳-۴. استفاده از روش‌های ترکیبی

تحقیقات مختلف نشان داده‌اند که استفاده از ترکیب چند روش برای حذف گوگرد و خاکستر، به دلیل کارایی متفاوت هر روش برحسب نوع گوگرد دربرگیرنده آن، کاربرد زیادی دارد. به‌طور مثال مالیک^۳ و همکاران (۱۹۹۹) با استفاده از دو روش پیش‌تصفیه باکتریایی و آگلومراسیون روغنی توسط روغن گیاهی، توانستند خاکستر و گوگرد پیریتی موجود در زغال‌سنگ را به میزان ۷۶ و ۹۸/۵٪ کاهش دهند. آن‌ها نشان دادند که عملیات پیش‌تصفیه باکتریایی، نقش عمده‌ای در حذف بالای گوگرد پیریتی دارد.

1 - Aytar
2 - Alam
3 - Malik

۱-۳-۵. جمع بندی

در این بخش روش‌های مختلف حذف گوگرد از زغال سنگ با توجه به نوع گوگرد، مورد بررسی قرار گرفت. روش‌های فیزیکی در دامنه‌های ابعادی مختلف، در صنعت به کار می‌روند، البته این روش‌ها برای گوگردی که مجزا از ساختار زغال سنگ است، مناسب هستند. در صورتی که گوگرد (انواع پیریتی و آلی)، قفل‌شدگی زیادی با ساختار هیدروکربنی زغال سنگ داشته باشد، استفاده از روش‌های بیولوژیکی و به‌ویژه روش‌های شیمیایی، پیشنهاد می‌شود که در واقع هزینه‌بردار هستند. از این رو کاربرد روش‌های ترکیبی (به‌خصوص روش‌های فیزیکی و شیمیایی)، به دلیل حذف مناسب خاکستر و گوگرد و همچنین کاهش نسبی هزینه‌ها، ترجیح داده می‌شود.

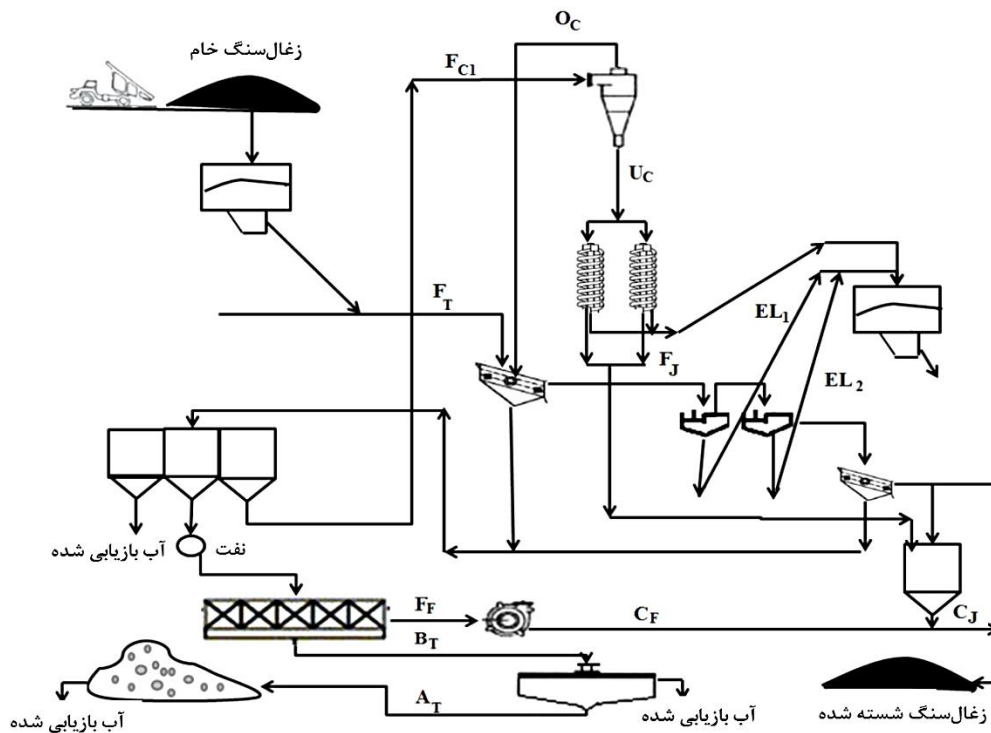
به دلیل اهمیت مطالب بیان شده، این پژوهش بر امکان‌سنجی کاهش محتوای گوگرد و خاکستر نمونه کنسانتره زغال سنگ البرز شرقی به‌عنوان مطالعه موردی با استفاده از روش‌های فروشویی متمرکز شده است. بنابراین در ادامه به معرفی کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی، پرداخته می‌شود.

۱-۴. معرفی کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی

کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی، با تولید سالانه ۳۰۰۰۰۰ تن کنسانتره زغال سنگ، یکی از بزرگ‌ترین تولیدکننده‌های زغال سنگ در کشور است که در شمال شرقی ایران و در استان سمنان واقع شده است. شستشوی زغال سنگ استخراج‌شده از معادن طزره، رضی و چند معدن خصوصی واقع در محدوده کارخانه، برای بالا بردن درجه زغال سنگ صورت می‌گیرد. زغال سنگ استخراج‌شده از معادن مختلف، حداقل دارای ۲۵٪ خاکستر است و طبق روش‌های معمول موجود در کارخانه، با استفاده از دستگاه جیگ و فرآیند فلوتاسیون فرآوری می‌شود. مدار فلوتاسیون شامل ۷ ردیف ۳ سلولی (۴ سلول اسکاونجر^۱ و ۳ سلول رافر^۲) است و از گازوئیل و روغن کاج (در حال حاضر متیل ایزو بوتیل کربونیل^۳) به ترتیب

1 - Scavenger
2 - Rougher
3 - MIBC

به‌عنوان کلکتور و کف‌ساز در فرآیند فلو‌تاسیون استفاده می‌شود. در نهایت کنسانتره حاصل از فلو‌تاسیون به یک نوار نقاله برای شستشو انتقال داده می‌شود (فائد رحمتی و دولتی ارده‌جانی؛ ۲۰۱۲؛ فتاحی مجلج و همکاران، ۲۰۱۵). شکل (۲-۱) شمایی از مدار فرآوری کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۱): شمایی از مدار فرآوری کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی (فتاحی مجلج و همکاران، ۲۰۱۵)

۵-۱. طراحی آزمایش‌ها

معمولاً بررسی تمامی عوامل تأثیرگذار بر میزان کاهش گوگرد و خاکستر از زغال‌سنگ و میزان تأثیر آن‌ها طی عملیات فروشویی، هزینه‌های زیادی را در مرحله آزمایشگاهی در بر می‌گیرد. از طرفی شناخت تعداد و میزان تأثیر هریک از فاکتورهای مؤثر بر کاهش گوگرد زغال‌سنگ می‌تواند در انجام اقتصادی فرآیند کارآمد باشد. بنابراین به روش‌هایی نیاز خواهد بود که بتوان با صرف هزینه اندک، اطلاعات زیادی

را در مورد سیستم مورد مطالعه به دست آورد. طراحی آماری آزمایش‌ها ابزاری است که می‌تواند در مدل‌سازی، بهینه‌سازی و تعیین فاکتورهای مؤثر بر فرآیند با حداقل آزمایش‌ها بسیار مفید باشد. از این رو، شناخت، ارزیابی و بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر کاهش گوگرد و خاکستر طی فرآیند فرسایشی، با هدف دستیابی به بیشترین نرخ کاهش گوگرد و خاکستر مورد بررسی قرار گرفت. دستیابی به این هدف، نیازمند انجام آزمایش‌های دقیق و تحلیل صحیح نتایج است. به این منظور از طراحی آماری آزمایش‌ها و روش سطح-پاسخ^۱ (RSM) استفاده شد.

طراحی آزمایش‌ها شامل یک آزمایش یا یکسری از آزمایش‌ها می‌شود که به طور آگاهانه در متغیرهای ورودی تغییراتی ایجاد می‌گردد تا از این طریق میزان تغییرات حاصل در پاسخ خروجی فرآیند مشاهده و شناسایی شود. روش‌های طراحی آزمایش‌ها را می‌توان در توسعه یا رفع مشکلات فرآیند و در نتیجه بهبود عملکرد آن، مؤثر دانست. کاربرد این فنون می‌تواند باعث بهبود بازده، کاهش زمان آزمایش‌ها و یا حتی کاهش هزینه‌ها شود. معمول‌ترین روش‌های طراحی آزمایش‌ها، شامل روش-های فاکتوریل کامل، جزئی، روش تاگوچی و روش سطح-پاسخ است (مونتگومری، ۲۰۱۲).

روش سطح-پاسخ مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری است که در بهینه‌سازی فرآیندهایی به کار می‌رود که پاسخ مورد نظر، توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. شمای گرافیکی مدل ریاضی، سبب تعریف واژه روش سطح-پاسخ شده است. در کاربرد این روش، توسعه یک مدل تخمینی برای سطح-پاسخ، ضروری است. مدل بر اساس داده‌های مشاهده شده از فرآیند یا سیستم می‌باشد و یک مدل تجربی است (مونتگومری، ۲۰۱۲؛ مایرز^۲ و همکاران، ۲۰۰۹). روشی که در تجزیه و تحلیل سطح-پاسخ به کار می‌رود، شامل سه مرحله است (مایرز و همکاران، ۲۰۰۹): (۱) انجام چندین آزمایش که داده‌های قابل اطمینانی فراهم می‌سازند، (۲) برازش یک مدل ریاضی که رابطه بین متغیرهای ورودی و پاسخ را توصیف می‌کند و (۳) استفاده از مدل ریاضی جهت تعیین سطوح بهینه متغیرهای فرآیند.

1 - Response Surface Method
2 - Design of Experiments
3 - Montgomery
4 - Myers

دو مدل بسیار مهم که عموماً در مدل سازی به کمک روش سطح-پاسخ مورد استفاده قرار می گیرند،

عبارتند از:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad \text{مدل درجه اول} \quad (1-1)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad \text{مدل درجه دوم} \quad (2-1)$$

در معادلات فوق، Y ، k ، β_0 ، β_i ، x_i ، β_{ii} ، β_{ij} و ε به ترتیب پاسخ پیش بینی شده توسط مدل، تعداد متغیرها (فاکتورها)، ضریب ثابت، ضریب پارامترهای خطی، متغیرهای مستقل، ضریب پارامترهای درجه دوم، ضریب اندرکنش پارامترها و میزان باقیمانده (اختلاف میزان پیش بینی شده توسط مدل و مقدار اندازه گیری شده در آزمایشگاه) هستند (بزرا، ۲۰۰۸).

مجموعه ای از روش های آماری مفید برای ساخت انواع مدل های تجربی مورد نیاز در روش سطح-پاسخ به کار رفته است که در این پایان نامه از طرح باکس-بنکن^۲ استفاده شد، زیرا تعداد آزمایش های این طرح نسبت به برخی طرح های روش سطح-پاسخ (نظیر طرح مرکب مرکزی)^۳ کم تر می باشد، بنابراین کاربرد این طرح می تواند باعث کاهش زمان و هزینه ها گردد.

۱-۶. سازمان دهی فصول پایان نامه

این پایان نامه مشتمل بر ۵ فصل است که در فصل اول، ابتدا مقدمه ای از تحقیق، ضرورت انجام آن، هدف پایان نامه و معرفی مختصری از ماده معدنی مورد مطالعه، بیان شد.

به منظور دستیابی به اهداف تحقیق، در فصل دوم به مروری بر تحقیقات قبلی در مورد کاهش گوگرد

و خاکستر پرداخته خواهد شد.

1 - Bezera

2 - Box-Behnken

3 - Central Composite Design

مواد مورد نیاز و روش انجام آزمایش‌های اولیه در فصل سوم و نتایج و تجزیه و تحلیل آن در فصل چهارم ارائه می‌شوند.

در نهایت نتایج اصلی حاصل از این تحقیق به همراه پیشنهادهایی برای تحقیقات آینده در فصل پنجم ارائه می‌شوند.

فصل دوم:

مروری بر پژوهش‌های انجام شده پیشین

۱-۲. مروری بر تحقیقات گذشته

با توجه به مطالب ذکر شده در فصل قبل، حضور خاکستر و گوگرد در زغال سنگ، باعث پایین آمدن کیفیت آن و مشکلات زیست محیطی می شود. بنابراین در این قسمت به مروری بر مهم ترین تحقیقات انجام شده در این زمینه پرداخته می شود.

کارا و سیلان^۱ (۱۹۸۸)، از $NaOH$ برای گوگردزدایی از ۴ نمونه زغال سنگ لیگنیتی استفاده کردند و تأثیر پارامترهایی نظیر زمان استخراج، دما و غلظت $NaOH$ را مورد ارزیابی قرار دادند. آن ها گزارش دادند که میزان حذف گوگرد آلی در شرایط بهینه یعنی دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، محلول ۲۰٪ حجمی سدیم هیدروکسید و زمان ۸ ساعت، به ۱۲/۵٪ می رسد. همچنین آن ها با استفاده از محلول خورنده مذاب^۲ (کاربرد KOH و $NaOH$ در دماهای ۳۵۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد) بر روی یکی از نمونه های مورد مطالعه در دماهای ۳۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد، توانستند ۵۷/۳٪ محتوای گوگرد آلی را کاهش داده و درصد خاکستر را از ۲۴/۴ به ۲٪ برسانند.

جگ تاپ و ویلاک^۳ (۱۹۹۵)، از $FeCl_3$ جامد در دمای ۲۰۰-۳۰۰ درجه سانتی گراد و همچنین مخلوط مذاب $FeCl_3$ و $NaCl$ در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد، برای حذف گوگرد از چند نمونه زغال سنگ ساب بیتومینوس واقع در ایالات متحده آمریکا استفاده کردند. میزان حذف گوگرد با به کارگیری هر دو روش افزایش یافت، با این تفاوت که استفاده از $NaCl$ ، باعث افزایش محتوای کلر و کاهش ارزش حرارتی زغال سنگ شد. آن ها بیان کردند که میزان گوگردزدایی، وابستگی زیادی به مقدار $FeCl_3$ نسبت به محتوای زغال سنگ دارد. همچنین با افزایش این نسبت، ارزش حرارتی زغال سنگ کاهش و مقدار کلر افزایش می یابد و این امر در مواردی میزان خاکستر را با تبدیل $FeCl_3$ به Fe_2O_3 و ترسیب آن در زغال سنگ، طبق واکنش (۱-۲) افزایش می دهد.

1 - Kara and Ceylan

2 - Molten Caustic Solution

3 - Jagtap and Wheelock



لی و گو^۱(۱۹۹۶)، به استخراج گوگرد از زغال سنگ با استفاده از فروشویی با الکل (اتانول)-آب و هیدروکسید پتاسیم-الکل تحت شرایط دمایی ۴۰۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۱ ساعت در دو سیستم ناپیوسته و نیمه پیوسته پرداختند. نتایج نشان داد که عملیات پیش تصفیه با KOH در غلظت کمتر از ۵٪ گوگردزایی مطلوبی را ایجاد می کند، در حالی که افزایش غلظت و زمان تأثیر نامطلوبی بر گوگردزایی دارد، همچنین در غلظت ۹۵٪ حجمی اتانول (در ترکیب اتانول-آب) و استفاده از محلول اتانول-هیدروکسید پتاسیم، به ترتیب بیشترین درصد حذف گوگرد آلی و پیریتی به دست می آید. در ضمن حذف گوگرد زمانی که نسبت هیدروکسید پتاسیم به زغال سنگ بیشتر از ۰/۵ بود، کاهش یافت. کاراکا و سیلان^۲(۱۹۹۷)، در بررسی تأثیر پارامترهای دما، غلظت و زمان برای کاهش درصد گوگرد و خاکستر از دو نوع زغال سنگ لیگنیتی واقع در ترکیه از محلول H_2O_2 در H_2SO_4 به عنوان عامل فروشویی استفاده کردند و نتیجه گرفتند که شرایط بهینه در غلظت ۱۵٪، زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۳۰ درجه سانتی گراد به دست می آید و بسته به نوع زغال سنگ، درصد کاهش گوگرد کل از ۴۲ به ۵۸٪، گوگرد پیریتی از ۷۰ به ۹۵٪ و خاکستر از ۳۰ به ۷۰٪ می رسد. آن ها همچنین گزارش دادند که میزان گوگرد آلی ۲۵٪ کاهش می یابد. در ضمن آن ها با بررسی سینتیک حذف گوگرد پیریتی، دریافتند که داده های آزمایشگاهی با مدل مغزه انقباضی مطابقت دارد.

کومار و شانکار^۴(۲۰۰۰)، گزارشی ارائه دادند که در آن از عوامل فروشویی HNO_3 ، HCl ، $NaOH$ ، H_2SO_4 و HF در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد، برای حذف خاکستر از زغال سنگ آسام^۵ واقع در هند استفاده کردند. آن ها با بررسی پارامترهایی نظیر غلظت $NaOH$ ، نوع اسید، غلظت اسیدها و همچنین

1 - Li and Goa
 2 - Karaca and Ceylan
 3 - Shrinking Core Model
 4 - Kumar and Shankar
 5 - Assam

تعداد مراحل فروشویی، دریافتند که با افزایش غلظت اسیدها (البته تا حدودی معین برای اسید نیتریک) و هیدروکسید سدیم (۱۰-۲۵ درصد وزنی)، درصد حذف خاکستر بالا می‌رود و فرآیند فروشویی دو مرحله‌ای $NaOH - HF$ ، بیشترین تأثیر را در حذف خاکستر دارد. در ضمن آن‌ها با بالا بردن تعداد مراحل فروشویی اسیدی ($HCl - H_2SO_4$ و $HCl - HNO_3$) بعد از مرحله فروشویی با هیدروکسید پتاسیم، به نتایج مطلوبی برای حذف خاکستر دست یافتند.

در تحقیقی که راتاناکاندیلوک^۱ و همکاران (۲۰۰۱)، بر روی زغال‌سنگ منطقه مامو^۲ واقع در شمال تایلند انجام دادند، از عامل‌های فروشویی متانول-آب و متانول-هیدروکسید پتاسیم برای گوگردزدایی در سیستم ناپیوسته استفاده کردند. آن‌ها گزارش دادند نرخ اکسیداسیون پیریت با توجه به انرژی فعال‌سازی پایین از سینتیک مرتبه دوم، پیروی می‌کند. در شرایط بهینه میزان متانول برابر با ۰.۲٪، نسبت وزنی هیدروکسید پتاسیم برابر با ۰.۲۵٪، دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه است که تحت این شرایط میزان حذف گوگرد به بیش از ۵۸٪ می‌رسد. آن‌ها همچنین گزارش دادند که اندازه ذرات زغال‌سنگ، تأثیری بر راندمان فرآیند فروشویی ندارد. در ضمن بررسی‌های آن‌ها نشان داد که میزان گوگردزدایی متانول-هیدروکسید پتاسیم بیشتر است و علاوه بر حذف گوگرد، خاکستر نیز به میزان ۲۴٪ حذف می‌شود. کاهش زیاد محتوای گوگرد آلی و پیریتی نشان‌دهنده تأثیر مثبت افزودن KOH است.

استیل و پاتریک^۳ (۲۰۰۳)، از دو عامل اسیدی HF و HNO_3 ، برای انجام فروشویی دو مرحله‌ای بر روی نمونه زغال‌سنگ بیتومینوس (با ابعاد کوچک‌تر از ۶۲ میکرون، محتوای خاکستر ۵٪ و گوگرد ۲/۴٪) واقع در انگلستان استفاده کردند و توانستند محتوای فلوئوریدی ایجاد شده از فروشویی با عامل

1 - Ratanakandilok
2 - Mae Moh
3 - Steel and Patrick

اسیدی HF را، بعد از فروشویی با HNO_3 ، کاهش دهند. همچنین آن‌ها میزان خاکستر و گوگرد نمونه زغال سنگ مورد بررسی را به میزان ۰/۲ و ۱/۳٪ رساندند.

موکرجی و بورتاکور^۱ (۲۰۰۳)، عملیات فروشویی اسیدی و قلیایی را برای حذف گوگرد و خاکستر با به‌کارگیری عامل‌های فروشویی HCl و KOH بر روی زغال سنگ ساب بیتومینوس بوراگلای^۲ و لدو^۳ واقع در آسام در شمال شرق هند که مشخصات آن (برحسب درصد وزنی) در جدول (۱-۲) گزارش شده است، انجام دادند. آزمایش‌ها در دو مرحله با استفاده از عامل فروشویی هیدروکسید پتاسیم به تنهایی و به صورت مرحله‌ای با اسید هیدروکلریک ۱۰٪ در دماهای ۹۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفتند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که غلظت هیدروکسید پتاسیم و دما، فاکتورهای مهمی برای حذف خاکستر و گوگرد هستند. آن‌ها همچنین گزارش دادند که استفاده از هیدروکسید پتاسیم-اسید هیدروکلریک، تقریباً باعث حذف کامل گوگرد غیر آلی و حذف ۳۷ درصدی گوگرد آلی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در نمونه زغال سنگ می‌شود.

جدول (۱-۲): آنالیز شیمیایی نمونه زغال سنگ مناطق بوراگلای و لدو (موکرجی و بورتاکور، ۲۰۰۳)

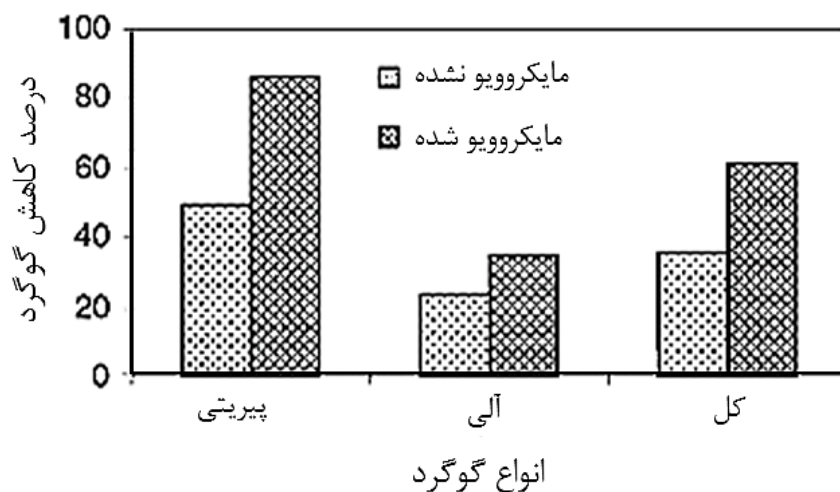
آنالیزهای اولیه	رطوبت	خاکستر	کربن	مواد فرار		
بوراگلای	۵/۴	۸/۴	۴۴/۸	۴۱/۴		
لدو	۴/۹	۱۰/۴	۴۳/۲	۴۱/۵		
آنالیزهای نهایی	کربن	نیتروژن	هیدروژن	گوگرد	اکسیژن	میزان حرارت (Kcal/Kg)
بوراگلای	۶۸/۸	۱/۵	۵/۱	۴/۲	۲۰/۴	۷۵۲۷
لدو	۷۰	۱/۴	۵/۲	۴/۳	۱۹/۱	۷۳۲۷

کاراکا^۴ و همکاران (۲۰۰۳)، گوگرد پیریتی را از زغال سنگ لیگنیتی اسکال^۵ که در ترکیه قرار دارد، با استفاده از اسید نیتریک حذف کردند. آن‌ها پارامترهای دما، زمان، اندازه ذرات، غلظت اسید نیتریک و

1 - Mukherjee and Borthakur
 2 - Boragolai
 3 - Ledo
 4 - Karaca
 5 - Askale

سرعت همزنی را بررسی نمودند و توانستند تقریباً تمام گوگرد پیریتی را در دمای جوش ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد و با محلول ۲۵٪ اسید نیتریک حذف کنند. آن‌ها گزارش دادند که کاهش اندازه ذرات و افزایش سرعت همزنی در دماهای بالا تأثیر مثبتی بر میزان حذف گوگرد پیریتی خواهد داشت.

جرجانی^۱ و همکاران (۲۰۰۴)، امکان حذف گوگرد از زغال‌سنگ طبس را با به‌کارگیری دو روش تابش مایکروویو و شستشو با پراکسی استیک اسید^۲ مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها توانستند با بررسی تأثیر عواملی نظیر میزان و زمان تابش، زمان واکنش با عامل اسیدی، دما و اندازه ذرات، میزان گوگرد پیریتی، گوگرد آلی و در نهایت گوگرد کل را به ترتیب از میزان ۰/۷۷ به ۰/۰۶، ۰/۶۷ به ۰/۴۲ و ۱/۴۴ به ۰/۴۸ برسانند. همچنین آن‌ها دریافتند که میزان حذف گوگرد، با کاهش اندازه ذرات و کاربرد اشعه مایکروویو، افزایش می‌یابد. در شکل (۱-۲) تأثیر روش تابش مایکروویو به عنوان عملیات پیش‌تصفیه مشاهده می‌شود.



شکل (۱-۲): تأثیر اشعه مایکروویو در افزایش گوگردزایی با پراکسی استیک اسید در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۹۰ دقیقه (جرجانی و همکاران، ۲۰۰۴)

1 - Jorjani

2 - peroxyacetic acid

داوالوس^۱ و همکاران (۲۰۰۹)، استفاده از عامل فروشویی اسید سولفوریک و عامل اکسیدکننده پراکسید هیدروژن را برای گوگردزدایی از زغال سنگ کواویلا^۲ واقع در مکزیک، مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش دادند که میزان انحلال پیریت با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن (غلظت یک مولار)، در نرخ‌های همزنی کم (۲۰۰ دور بر دقیقه)، در غلظت ۰/۵ مولار اسید سولفوریک و در دمای ۴۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد، به ۵۰٪ می‌رسد. لازم به ذکر است که در این تحقیق، نرخ انحلال پیریت از مدل مغزه انقباضی، با نفوذ در لایه تولیدی پیروی کرد.

علم و همکاران (۲۰۰۹)، امکان حذف گوگرد از زغال سنگ طبس را با استفاده از روش‌های فلوتاسیون و فروشویی اسیدی، مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها کنسانتره فلوتاسیون را به صورت مرحله‌ای با عامل‌های فروشویی HNO_3 و HCl ، تحت شرایط مختلف عملیاتی و با به‌کارگیری روش طراحی آزمایش‌ها (طرح L_9 تاگوچی) که در جدول (۲-۲) گزارش شده است، مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها گزارش دادند که در عملیات فلوتاسیون میزان خاکستر و گوگرد به ترتیب تا ۳۵/۷ و ۳۷ درصد کاهش می‌یابد. در نهایت با انجام عملیات فروشویی بعد از فرآیند فلوتاسیون، آن‌ها دریافتند که تأثیر اسید نیتریک در حذف گوگرد و خاکستر، بیشتر از اسید هیدروکلریک است و درصد حذف خاکستر و گوگرد زغال سنگ، با تنظیم شرایط آزمایشگاهی در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسیدی ۳۰٪ و سرعت همزنی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، به ترتیب به ۷۵/۴ و ۵۳/۲٪ می‌رسد.

جدول (۲-۲): پارامترهای مورد نظر طرح L_9 تاگوچ برای نمونه زغال سنگ طبس (علم و همکاران، ۲۰۰۹)

پارامترهای مورد بررسی	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
دما	۳۰	۶۰	۹۰
زمان (دقیقه)	۳۰	۶۰	۹۰
غلظت اسید (٪)	۱۰	۲۰	۳۰
سرعت همزنی (rpm)	۰	۵۰۰	۱۰۰۰

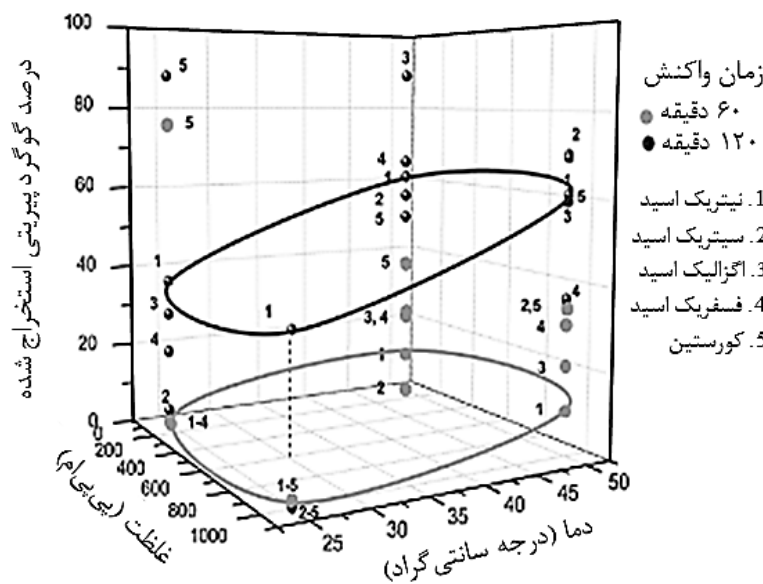
1 - Davalos
2 - Coahuila

جرجانی و همکاران (۲۰۰۹)، از فروشویی مرحله‌ای با HF و HNO_3 (استفاده از محلول ۱/۴ مولار برای کاهش ترکیبات فلئوریدی و گوگرد پیریتی) بعد از عملیات پیش‌تصفیه با اشعه مایکروویو، برای کاهش محتوای خاکستر دو نوع زغال‌سنگ زیراب و طبس و همچنین دستیابی به زغال‌سنگ کاملاً پاک^۱ (زغال‌سنگی که با روش‌های معمول شسته می‌شود، با خرد کردن به دانه‌های ریز تبدیل و در نهایت برای دستیابی به محتوای خاکستر کم‌تر از ۰.۱٪، با روش‌های شیمیایی شستشو می‌شود) استفاده کردند. نتایج نشان داد که کاهش اندازه ذرات تأثیر مثبتی در حذف خاکستر در عملیات فروشویی دارد و همچنین استفاده از اشعه مایکروویو قبل از فروشویی با HF ، می‌تواند زمان فروشویی با این عامل اسیدی را کاهش دهد. در نهایت درصد حذف خاکستر زغال‌سنگ مناطق زیراب و طبس، به ترتیب از ۸/۳۱ به ۰/۶۹٪ و از ۱۰/۳۶ به ۰/۳۹٪ رسید.

در تحقیقی که پسینا و همکاران (۲۰۱۴) انجام دادند، توانستند ماده‌ای جدید را برای حذف گوگرد پیریتی معرفی کنند. آن‌ها از عوامل فروشویی H_2O_2 و H_2SO_4 در ترکیب با کورستین^۲ (پنتا هیدروکسی فلاون)، اسید اگزالیک، اسید فسفریک و اسید سیتریک، برای گوگردزدایی از نوعی زغال-سنگ بیتومینوسی واقع در مکزیک، استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که مقدار کاهش گوگرد پیریتی با افزودن کورستین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و همچنین اسید اگزالیک و اسید سیتریک (با غلظت بیشتر) در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب به میزان ۸۸ و ۸۹٪ افزایش می‌یابد. در این تحقیق، آزمایش‌ها در دو مرحله انجام شدند. در مرحله اول تنها از محلول H_2O_2 و H_2SO_4 و در مرحله دوم از طرح L_4 تاگوچی (۴ آزمایش دربرگیرنده ۳ فاکتور در ۲ سطح) برای تحلیل داده‌های ناشی از به-کارگیری دیگر عوامل (عوامل کمپلکس یا ترکیبی) مورد مطالعه استفاده شد. نتایج نشان داد که پارامترهای دما، غلظت عوامل شیمیایی و زمان واکنش، به ترتیب بیشترین تأثیر را در گوگردزدایی دارند

1 - Ultra Clean Coal
2 - Quercetin

که تأثیر ترکیب این عوامل فروشویی بر گوگردزدایی نمونه زغال سنگ در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.



شکل (۲-۲): تأثیر ترکیب عوامل فروشویی مختلف و پارامترهای مورد مطالعه بر میزان گوگردزدایی (پسینا و همکاران، ۲۰۱۴)

واثقیان^۱ و همکاران (۲۰۱۴)، عملیات فلوتاسیون و فروشویی با H_2SO_4 را بر روی زغال سنگ بیتومینوسی که حاوی ۳۰٪ خاکستر و ۹/۶٪ گوگرد بود، انجام دادند و بیان کردند که کاهش مقدار کف ساز و درصد وزنی جامد و همچنین افزایش مقدار کلکتور و اندازه ذرات، درصد حذف گوگرد و خاکستر را افزایش می دهد. آن ها توانستند ۵۲/۹٪ گوگرد پیریتی و ۴۳٪ خاکستر را در pH برابر با ۷، سرعت همزنی ۱۲۰۰ دور بر دقیقه، میزان کف ساز 50 gr/ton ، اندازه ذرات ۱۰۰ مش، میزان کلکتور 1 kg/ton و با نرخ هوادهی 4 lit/min حذف کنند. در ضمن میزان حذف گوگرد پیریتی و آلی با عملیات فروشویی، به ترتیب برابر با ۷ و ۱۳٪ شد و میزان حذف نهایی گوگرد و خاکستر، به ۴۷ و ۶۱٪ رسید.

1 - Vasseghian

وهاب^۱ و همکاران (۲۰۱۵)، به مطالعه کاهش محتوای خاکستر و گوگرد از زغال سنگ لاکرا^۲ (حاوی ۱۰/۵٪ خاکستر و ۷/۳۸٪ گوگرد) واقع در پاکستان و با استفاده از روش فروشویی ماده خورنده مذاب پرداختند. آن‌ها با افزایش دادن نسبت زغال سنگ به خورنده و کاهش اندازه ذرات در دمای ثابت ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۱ ساعت، توانستند حدود ۴۰٪ گوگرد و ۸۶٪ خاکستر را کاهش و میزان ارزش حرارتی ناخالص زغال سنگ را به میزان قابل توجهی افزایش دهند.

۲-۲. جمع‌بندی

مروری بر این تحقیقات نشان می‌دهد که تاکنون پژوهش‌های فراوانی در زمینه کاهش درصد گوگرد و خاکستر از زغال سنگ با به‌کارگیری روش‌های فروشویی به‌تنهایی و یا به‌صورت ترکیبی با برخی روش‌های فیزیکی، انجام شده است. از آنجایی که با ترکیب روش‌های فیزیکی و شیمیایی (به صورت مرحله‌ای)، نتایج مطلوب‌تری در راندمان حذف خاکستر و گوگرد حاصل می‌شود، در این پایان‌نامه سعی بر کاهش محتوای خاکستر و گوگرد زغال سنگ، با استفاده از روش فروشویی (روش شیمیایی)، بر روی نمونه کنسانتره فلوتاسیون زغال سنگ البرز شرقی (روش فیزیکی) شده است.

1 - Wahab
2 - Lakhra

فصل سوم:

مواد و روش‌ها

۳-۱. آماده‌سازی نمونه معرف و ترکیب شیمیایی آن

نمونه‌های لازم برای انجام آزمایش‌ها از کنسانتره فلوتاسیون واحد زغال‌شویی شرکت البرز شرقی، تهیه شدند. برای آماده‌سازی نمونه معرف، ابتدا مقادیر اولیه کنسانتره زغال‌سنگ که مقدار آن برابر با ۴۰ کیلوگرم بود، در ابعاد کوچک‌تر از ۲۵۰ میکرون سرند شدند. سپس ابعاد بزرگ‌تر از ۲۵۰ میکرون توسط آسیای گلوله‌ای خرد شدند تا ۸۰ درصد ذرات کوچک‌تر از ۲۵۰ میکرون شوند. در مرحله بعد تمامی ابعاد کوچک‌تر از ۲۵۰ میکرون با هم مخلوط و توسط تقسیم‌کننده ریفل، همگن شدند و نمونه‌های معرف به‌دست آمدند. برای انجام آنالیز شیمیایی اولیه نمونه زغال‌سنگ، از روش استاندارد *ASTM* بهره گرفته شد، همچنین برای انجام آنالیز شیمیایی نهایی، نمونه‌ی معرف به آزمایشگاه تجزیه مواد دامغان ارسال شد که مشخصات نمونه معرف کنسانتره زغال‌سنگ البرز شرقی در جدول (۳-۱) آورده شده است.

جدول (۳-۱): آنالیزهای نمونه کنسانتره زغال‌سنگ البرز شرقی

آنالیزهای اولیه (برحسب درصد وزنی)					
خاکستر	مواد فرار	کربن خالص (ثابت)	کل		
۱۵/۳۷	۲۴/۰۸	۶۰/۵۴	۱۰۰		
آنالیزهای نهایی (برحسب درصد وزنی)					
کربن	هیدروژن	گوگرد	نیتروژن	اکسیژن	کل
۷۳/۵۹	۳/۸۳	۱/۳۵	۱/۵۴	۱۹/۶۹	۱۰۰
اشکال مختلف گوگرد (برحسب درصد وزنی)					
سولفاتی	پیریتی	آلی			
۰/۰۷	۱/۰۶	۰/۲۲			

۳-۲. روش تعیین درصد خاکستر

مطابق با استاندارد ASTM D 3173، برای اندازه‌گیری خاکستر، ۱ گرم از نمونه زغال‌سنگ داخل بوتله ریخته می‌شود و در کوره الکتریکی با دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۲ ساعت قرار داده می‌شود.

در نهایت درصد خاکستر نمونه زغال سنگ، از طریق رابطه (۱-۳) محاسبه می‌شود (مونتگومری، ۱۹۷۸).

$$Ash = \frac{A - B}{C} \times 100 \quad (1-3)$$

در رابطه فوق، A ، B و C ، به ترتیب نمایانگر وزن بوته و نمونه بعد از حرارت‌دهی (قرار دادن در کوره)، وزن بوته و وزن نمونه اولیه زغال سنگ (قبل از حرارت‌دهی) هستند. در ضمن وزن تمامی پارامترهای مذکور، برحسب گرم است. شکل (۱-۳) نمایی از چند نمونه خاکستر را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۳): نمایی از چند نمونه خاکستر اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه

۳-۳. روش تعیین مواد فرار

با به‌کارگیری استاندارد ASTM D 3175 برای محاسبه مواد فرار، ۳ گرم از نمونه اولیه به مدت ۷ دقیقه در بوته‌ای در بسته، داخل کوره الکتریکی با دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود. برای محاسبه مواد فرار از رابطه (۲-۳) بهره گرفته شد.

$$VM = \frac{M_c - (M_a - M_i - ash - moisture)}{M_c} \times 100 \quad (2-3)$$

در رابطه فوق VM نمایانگر درصد مواد فرار، M_c وزن اولیه زغال سنگ، M_a وزن بوته در بسته و نمونه بعد از حرارت‌دهی و M_i وزن اولیه بوته در بسته است. همچنین بایست میزان خاکستر و رطوبت نمونه (در صورت وجود) را نیز از باقیمانده زغال سنگ، کسر کرد. در واقع، میزان ماده خارج شده،

نمایانگر مقدار مواد فرار می باشد (مونتگومری، ۱۹۷۸). در شکل (۳-۲)، نمایی از مواد باقیمانده پس از حرارت‌دهی در روش اندازه‌گیری مواد فرار مشاهده می‌شود.



شکل (۳-۲): نمایی از مواد باقیمانده پس از حرارت‌دهی در روش اندازه‌گیری مواد فرار

۳-۴. روش تعیین گوگرد سولفاتی، گوگرد پیریتی و آلی

برای اندازه‌گیری گوگرد سولفاتی، میزان ۲ گرم از نمونه معرف با نسبت ۲:۳ اسید به آب (۲۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک ۳۷٪ حجمی با ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر) مخلوط می‌شود و تا رسیدن به حجم ۲۰ میلی‌لیتر حرارت داده می‌شود. سپس رسوبات حل نشده با استفاده از یک کاغذ صافی جدا و با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو می‌شوند. در این تحقیق میزان یون سولفات گذر کرده از محلول با روش طیف‌سنجی انتشاری اندازه‌گیری شد، البته میزان سولفات با استفاده از روش ته‌نشینی و اضافه کردن ۱۰ میلی‌لیتر محلول $BaCl_2$ و در نهایت توزین میزان $BaSO_4$ تولید شده نیز، قابل اندازه‌گیری است. درصد گوگرد سولفاتی از طریق رابطه (۳-۳) محاسبه شد (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۲).

$$S_s = \frac{C_{SO_4} \times M_s \times V}{M_{SO_4} \times W} \times 100 \quad (3-3)$$

در رابطه فوق، C_{SO_4} ، M_s ، V ، M_{SO_4} و W ، به ترتیب نمایانگر غلظت یون سولفات (میلی‌گرم بر لیتر)، وزن اتمی گوگرد، حجم محلول (لیتر)، وزن مولکولی سولفات و وزن اولیه نمونه (میلی‌گرم) است.

رسوب باقیمانده از مرحله قبل، برای انحلال پیریت موجود در نمونه، در محلولی شامل ۱۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۵٪ حجمی و ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ریخته می‌شود و به مدت ۵۰ دقیقه حرارت داده می‌شود. مواد غیر محلول توسط کاغذ صافی جدا می‌شوند و محلول حاوی یون آهن به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده می‌شود. میزان آهن نمونه با روش طیف‌سنجی جذب اتمی تعیین شد. در ضمن درصد آهن پیریتی و گوگرد پیریتی، به ترتیب از طریق روابط (۳-۴) و (۳-۵) محاسبه شدند (واتقیان و همکاران، ۲۰۱۴).

$$Fe_{Py} = \frac{C_{Fe} \times V}{W} \times 100 \quad (4-3)$$

$$S_{Py} = Fe_{Py} \times \frac{2 \times M_S}{M_{Fe}} \quad (5-3)$$

در روابط فوق، Fe_{Py} ، C_{Fe} ، V ، W ، S_{Py} ، M_S و M_{Fe} ، به ترتیب نشان‌دهنده درصد آهن پیریتی، غلظت یون آهن در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، حجم محلول (لیتر)، وزن اولیه نمونه (میلی‌گرم)، درصد گوگرد پیریتی، وزن اتمی گوگرد و آهن (گرم) هستند. در واقع عبارت $\frac{2 \times M_S}{M_{Fe}}$ ، نمایانگر نسبت گوگرد به آهن در پیریت می‌باشد (ریت و آروسکاویچ، ۱۹۸۹).

درصد گوگرد آلی نمونه اولیه نیز، با کسر درصد گوگرد کل از گوگرد سولفاتی و پیریتی (از طریق رابطه (۳-۶)) به دست می‌آید.

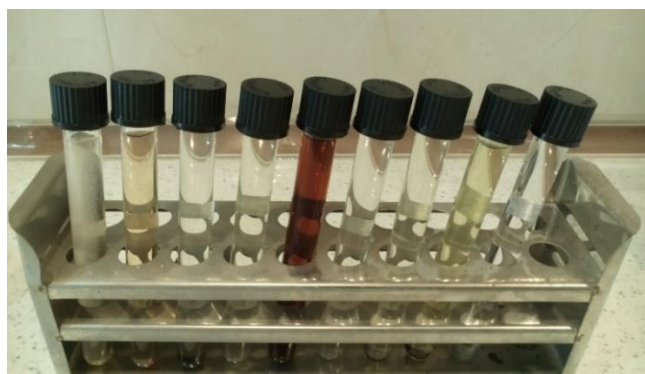
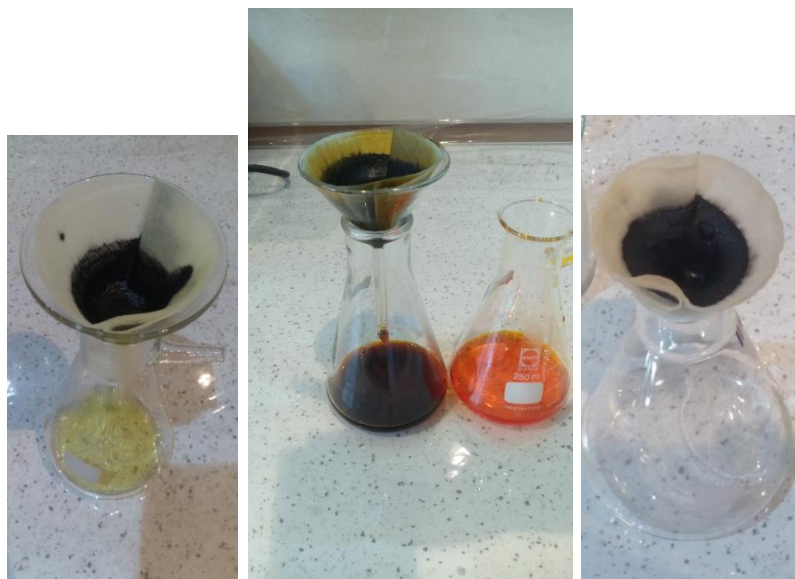
$$S_{Organic} = S_{Total} - (S_{Sulfate} + S_{Pyritic}) \quad (6-3)$$

۳-۵. آزمایش‌های فروشویی

برای انجام آزمایش‌های فروشویی، از اسیدهای معدنی و آلی شامل اسید کلریدریک (HCl) با درجه خلوص ۳۷٪، اسید نیتریک (HNO_3) با درجه خلوص ۶۵٪، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، اسید

سیتریک و از قلیاهایی شامل هیدروکسید پتاسیم، هیدروکسید سدیم و کربنات سدیم به عنوان عوامل فرو شوئی استفاده شد. همچنین از پراکسید هیدروژن (H_2O_2) با درجه خلوص ۳۰٪ و دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$)، به عنوان عوامل اکسند استفاده شد.

به منظور انجام آزمایش‌های فرو شوئی، ۷ گرم از نمونه زغال سنگ آماده شده با استفاده از ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۰۱ توزین و به داخل بشرهای ۲۵۰ میلی لیتری که حاوی محلول فرو شوئی مورد نظر بود، منتقل شد. سپس عملیات فرو شوئی با استفاده از یک همزن مغناطیسی، انجام گرفت و مواد غیر محلول توسط کاغذ فیلتر صاف شده و محلول باقیمانده برای تعیین درصد گوگرد، به ظروف آزمایشگاهی منتقل شد. شماتیکی از عملیات فیلتر کردن و جمع آوری نمونه‌های محلول در شکل (۳-۳) آورده شده است.



شکل (۳-۳): نمایی از عملیات فیلتر کردن و جمع آوری نمونه‌های محلول

لازم به ذکر است که میزان محلول موردنظر در هر آزمایش، ۵۰ میلی لیتر و دور همزنی ۷۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. در ضمن مقادیر بازیابی گوگرد و درصد گوگرد در نمونه محلول، به ترتیب از طریق روابط (۷-۳) و (۸-۳) محاسبه شدند.

$$R = \frac{C_s \times V}{W \times S_T} \times 100 \quad (7-3)$$

$$S_L = R \times S_T \quad (8-3)$$

در روابط فوق، R ، C_s ، V ، W ، S_T و S_L ، به ترتیب نشان‌دهنده درصد بازیابی گوگرد در نمونه محلول، غلظت گوگرد بعد از انجام آزمایش‌های فروشویی (میلی گرم بر لیتر)، حجم محلول اولیه (لیتر)، مقدار نمونه اولیه زغال سنگ (میلی گرم)، درصد گوگرد کل نمونه اولیه و درصد گوگرد در نمونه محلول (بعد از عملیات فروشویی) هستند.

۳-۶. آزمایش‌های مربوط به تعیین درصد کاهش گوگرد آلی

همان‌طور که در فصل اول بیان شد، از بین روش‌های مختلف گوگردزدایی، تنها روش شیمیایی است که عملکرد خوبی در کاهش محتوای گوگرد آلی از زغال سنگ دارد، بنابراین از بین آزمایش‌های اولیه، چند آزمایش برای تعیین گوگرد آلی انتخاب شدند. در نهایت نیز درصد کاهش انواع مختلف گوگرد مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۷. تعیین درصد کاهش خاکستر

برای محاسبه کاهش محتوای خاکستر، از رابطه (۳-۹) بهره گرفته شد (موکرجی و بورتاکور، ۲۰۰۳).

$$reduction(wt.%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (9-3)$$

در معادله فوق، C_0 محتوای خاکستر نمونه اولیه و C محتوای خاکستر نمونه‌ها بعد از فروشویی (از لحاظ درصد وزنی) هستند.

۳-۸. آزمایش‌های سینتیک

از اسید نیتریک (با قابلیت اکسیدکنندگی بالا)، می‌توان برای استخراج گوگرد پیریتی از زغال‌سنگ استفاده نمود (کاراکا و همکاران، ۲۰۰۳). آزمایش‌های فروشویی به‌منظور تعیین نرخ انحلال پیریت در محلول اسید نیتریک، با مقدار ۷ گرم زغال‌سنگ، ۵۰ میلی‌لیتر محلول اسیدی و نرخ همزنی ۷۰۰ دور بر دقیقه انجام شدند. در ضمن نمایی از انجام این آزمایش‌ها و فیلتر کردن نمونه‌های محلول، در شکل (۳-۴) نمایش داده شده است.



شکل (۳-۴): نمایی از انجام آزمایش‌های مربوط به تعیین نرخ انحلال پیریت و عملیات فیلتر کردن

فصل چہارم:

ارائہ نتایج و تجزیہ و تحلیل آنہا

۴-۱. بررسی کاهش محتوای گوگرد آزمایش‌های اولیه فروشویی

به‌منظور شناسایی عامل فروشویی مناسب برای کاهش گوگرد و بهینه کردن پارامترهای مؤثر بر آن، آزمایش‌های اولیه فروشویی انجام شدند که نتایج حاصل از آن در جدول (۴-۱)، گزارش شده است.

جدول (۴-۱): شرایط آزمایش‌های اولیه فروشویی

شماره آزمایش	عوامل فروشویی	مقدار زغال‌سنگ (گرم)	دما	زمان (دقیقه)	غلظت گوگرد (میلی‌گرم بر لیتر)	بازیابی گوگرد (%)	درصد گوگرد
۱	اسید سیتریک ۰/۰۵ مولار	۷	۵۰	۴۰	۴۰/۴۶	۲/۱۳	۰/۰۳
۲	اسید سیتریک ۰/۵ مولار	۳	۵۰	۶۰	۹۹/۰۴۲	۱۲/۱۸	۰/۱۷
۳	هیدروکسید پتاسیم ۰/۴٪	۷	۱۰۰	۴۰	۱۳۰/۷۵	۶/۸۹	۰/۰۹
۴	هیدروکسید پتاسیم ۰/۲۰٪	۷	۹۵	۱۵۰	۱۱۶/۷۲	۶/۱۵	۰/۰۸
۵	آب اکسیژنه ۰/۲۰٪	۷	۵۰	۴۰	۵۱۳/۵۷	۲۷/۰۷	۰/۳۷
۶	آب اکسیژنه ۰/۲۰٪	۷	۳۵	۷۰	۶۲۲/۶۴	۳۲/۸۲	۰/۴۴
۷	کربنات سدیم ۰/۱۰٪	۷	۱۰۰	۴۰	۱۶۹/۳۹	۸/۹۳	۰/۱۲
۸	اسید نیتریک ۰/۲۵٪	۷	۵۰	۴۰	۸۶۸/۱۴	۴۵/۷۶	۰/۶۲
۹	هیدروکسید سدیم ۱ مولار	۳	۹۵	۱۵۰	۱۶۵/۴۳	۲۰/۳۵	۰/۲۸
۱۰	اسید هیدروکلریک ۰/۲۵٪	۷	۵۰	۴۰	۶۸/۸۳	۳/۶۳	۰/۰۵
۱۱	اسید هیدروکلریک ۰/۱۰٪ و آب اکسیژنه ۰/۲۰٪	۷	۵۰	۴۰	۵۷۷/۴۰	۳۰/۴۴	۰/۴۱

با توجه به نتایج بدست آمده از درصد بازیابی گوگرد موجود در جدول (۴-۱)، از آن جایی که بیشترین مقدار کاهش گوگرد مربوط به اسید نیتریک (آزمایش شماره ۸) بود، از این عامل اسیدی برای انجام آزمایش‌های طراحی شده توسط نرم‌افزار Design Expert 7 استفاده شد که در ادامه (بخش ۴-۴) به شرح آن پرداخته خواهد شد.

۴-۲. نتایج حاصل از کاهش درصد انواع گوگرد موجود در زغال‌سنگ

از بین آزمایش‌های اولیه انجام شده، ۳ حالت بهینه از عوامل فروشویی مختلف انتخاب و آزمایش‌های

تعیین گوگرد آلی این نمونه‌ها انجام شد. روش تعیین درصد انواع مختلف گوگرد با استفاده از روابط (۳-۳) تا (۶-۳) به دست آمد که شرح آن در جدول (۲-۴) آورده شده است.

جدول (۲-۴): تعیین درصد انواع گوگرد

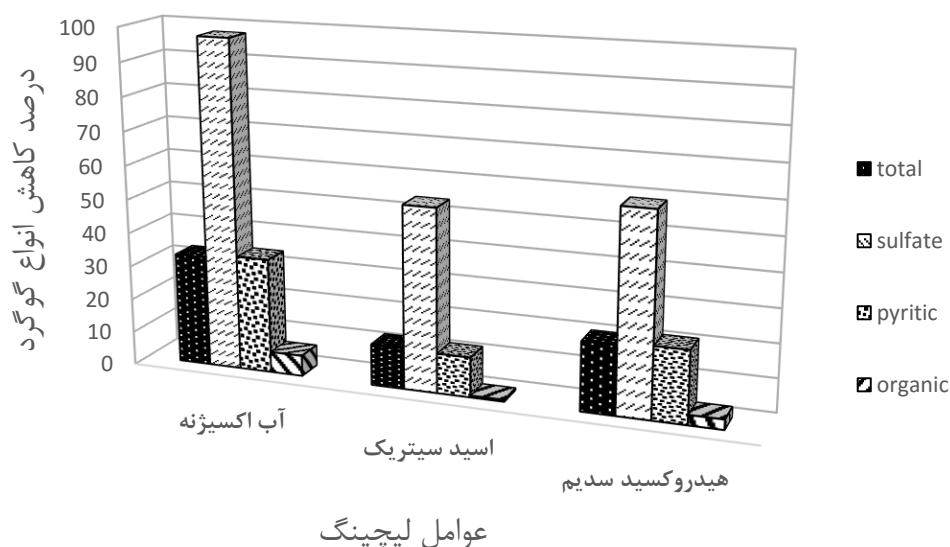
$S_O(\%)$	$S_{Py}(\%)$	$Fe_{Py}(\%)$	$Fe(\frac{mg}{lit})$	$S_S(\%)$	$SO_4^{2-}(\frac{mg}{lit})$	$S_T(\%)$	عوامل فروشویی
۰/۲۱۹۵	۱/۰۶۴۱	۰/۹۲۶۹	۸۰/۶	۰/۰۷۱۴	۸۵/۵	۱/۳۵۵	نمونه اولیه
۰/۰۱۳۴	۰/۳۶۱۸	۰/۳۱۵۱	۲۷/۴	۰/۰۶۹۷	۸۳/۳	۰/۴۴۴۷	آب اکسیژنه ۲۰٪
۰/۰۰۱۱	۰/۱۲۵۴	۰/۱۰۹۲	۹/۵	۰/۰۳۸۵	۴۶/۱	۰/۱۶۵۱	اسید سیتریک ۰/۵ مولار
۰/۰۰۶۵	۰/۲۲۷۱	۰/۱۹۷۸	۱۷/۲	۰/۰۴۲۱	۵۰/۴	۰/۲۷۵۷	هیدروکسید سدیم ۱ مولار

درصد کاهش انواع گوگرد مربوط به هر آزمایش و نمایی از آن نیز، به ترتیب در جدول (۳-۴) و در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.

جدول (۳-۴): درصد کاهش انواع گوگرد

کاهش گوگرد (/.)				عوامل فروشویی
$S_{Organic}$	$S_{Pyritic}$	$S_{Sulfate}$	S_{Total}	
۶/۱۲	۳۴/۰۰	۹۷/۴۳	۳۲/۸۲	آب اکسیژنه ۲۰٪
۰/۵۲	۱۱/۷۹	۵۳/۹۲	۱۲/۱۸	اسید سیتریک ۰/۵ مولار
۲/۹۸	۲۱/۳۴	۵۸/۹۵	۲۰/۳۵	هیدروکسید سدیم ۱ مولار

بر اساس داده‌های جدول (۳-۴) و شکل (۱-۴)، بیش‌ترین درصد بازیابی گوگرد مربوط به گوگرد سولفاتی (مخصوصاً برای عامل اکسنده پراکسید هیدروژن) است. در واقع محتوای سولفات آهن موجود در گوگرد سولفاتی، در آب محلول است و بنابراین طی فرآیند شستشوی زغال سنگ، به آسانی می‌تواند از زغال سنگ حذف شود (ازبایقلو، ۱۹۹۸).



شکل (۴-۱): نمایی از درصد کاهش انواع گوگرد مربوط به عوامل فروشویی انتخاب شده

همچنین با به کارگیری عامل اکسنده پراکسید هیدروژن، بیشترین درصد حذف گوگرد آلی حاصل شد. در واقع عوامل اکسنده توانایی حذف (اکسیداسیون) هر دو نوع گوگرد آلی و پیریتی (به شکل سولفات) را دارند. بیان ساز و کار دقیق این عملیات کاملا واضح نیست، اما فرض بر این است که مکانیسم واکنش فروشویی با پراکسید هیدروژن برای حذف گوگرد، شامل اکسیداسیون گوگرد پیریتی و یا گروه‌های شامل گوگرد (مرتبط با گوگرد آلی)، با شکل‌گیری اکسیژن اتمی ناشی از تجزیه پراکسید هیدروژن باشد. خلاصه‌ای از این واکنش‌های پیشنهادی (واکنش‌های (۴-۱) تا (۴-۶))، در ادامه گزارش شده است (کاراکا و سیلان، ۱۹۹۷).



بورا و باروا^۱ (۲۰۰۰) نیز، بیان کردند که اکسیداسیون زغال سنگ به همراه حرارت‌دهی، (به‌منظور گوگردزدایی زغال سنگ)، توانایی تجزیه مولکول‌های بزرگ گوگرد آلی را به مولکول‌هایی کوچک‌تر و با وزن کم‌تر دارد، به طوری که این مولکول‌ها برای گسسته شدن پیوند بین $C-S$ و $S-S$ ، مستعدتر هستند.

۳-۴. بررسی کاهش محتوای خاکستر آزمایش‌های اولیه فروشویی

نتایج حاصل از تعیین درصد کاهش خاکستر آزمایش‌های اولیه، در جدول (۴-۴) گزارش شده‌اند.

جدول (۴-۴): آزمایش‌های مربوط به تعیین درصد کاهش خاکستر

شماره آزمایش	عوامل فروشویی	دما	زمان	درصد خاکستر	درصد کاهش خاکستر
۱	اسید سیتریک ۰/۰۵ مولار	۵۰	۴۰	۱۴/۵۸	۵/۱۴
۲	اسید سولفوریک ۱۰٪ و دی‌کرومات پتاسیم ۰/۱ مولار	۵۰	۴۰	۱۳/۴۹	۱۲/۲۳
۳	اسید هیدروکلریک ۲۵٪	۵۰	۴۰	۱۴/۱۶	۷/۸۷
۴	کربنات سدیم ۱۰٪	۱۰۰	۴۰	۱۴/۵۲	۵/۵۳
۵	اسید هیدروکلریک ۱۰٪ و آب اکسیژنه ۲۰٪	۵۰	۴۰	۱۳/۵۷	۱۱/۷۱
۶	هیدروکسید پتاسیم ۴٪	۱۰۰	۴۰	۱۴/۷۳	۴/۱۶
۷	آب اکسیژنه ۲۰٪	۵۰	۴۰	۱۴/۶۸	۴/۴۹
۸	هیدروکسید پتاسیم ۴٪ و اسید هیدروکلریک ۱۰٪ (به صورت مرحله‌ای)	۱۵۰	۴۰	۱۳/۰۱	۱۵/۳۵
		۵۰	۴۰		

همان‌طور که در جدول (۴-۴) ملاحظه می‌شود، با وجود اینکه درصد کاهش خاکستر یکسری از عوامل فروشویی خیلی قابل‌ملاحظه نیست، بیشترین میزان کاهش خاکستر از فروشویی مرحله‌ای با عامل قلیایی KOH و عامل اسیدی HCl (آزمایش شماره ۸) به دست آمد، که این امر نشان‌دهنده‌ی تجزیه آلومینوسیلیکات‌های پتاسیم تشکیل شده در مرحله فروشویی قلیایی (به شکل نمک‌های محلول) و

ترکیباتی نظیر سولفیدها، کربنات‌ها و بعضی اکسیدهای موجود در زغال‌سنگ، با ورود به مرحله فروشویی اسیدی است (موکرجی و بورتاکور، ۲۰۰۳). همچنین به‌کارگیری عوامل اکسنده H_2O_2 و $K_2Cr_2O_7$ به ترتیب در ترکیب با عوامل اسیدی H_2SO_4 و HCl به‌عنوان عامل فروشویی، تأثیری مثبت بر کاهش محتوای خاکستر داشتند که این امر می‌تواند نشان‌دهنده‌ی تأثیرگذاری مستقیم عوامل اکسنده، در بالا بردن قابلیت انحلال باشد.

۴-۴. ارزیابی فاکتورهای مؤثر بر نرخ کاهش گوگرد و خاکستر حاصل از فرآیند

فروشویی زغال‌سنگ با اسید نیتریک

۴-۴-۱. روش و طرح انجام آزمایش‌های فروشویی

به منظور ارزیابی و بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر کاهش میزان گوگرد حاصل از فروشویی زغال‌سنگ، آزمایش‌های فروشویی با استفاده از روش سطح-پاسخ (طرح باکس-بنکن)، بر روی نمونه‌های معرف زغال‌سنگ البرز شرقی انجام شد. در این تحقیق سه فاکتور مهم شامل غلظت اسید، زمان و دما در سه سطح مختلف، مورد بررسی قرار گرفتند. عوامل مؤثر به همراه مقادیر آزمایشی آن‌ها در جدول (۴-۵) آورده شده‌اند.

جدول (۴-۵): سطوح انتخاب شده فاکتورها برحسب مقادیر واقعی و کد، بر اساس طرح باکس-بنکن

فاکتورها	علامت	سطح پایین (-۱)	سطح میانگین (۰)	سطح بالا (+۱)
دما (درجه سانتی‌گراد)	A	۴۰	۶۰	۸۰
غلظت اسید (/.)	B	۱۰	۲۰	۳۰
زمان (دقیقه)	C	۴۰	۷۰	۱۰۰

در جدول (۴-۶)، ماتریس آزمایش‌های انجام شده (۱۵ آزمایش) بر اساس طرح باکس-بنکن با انتخاب ۳ آزمایش مرکزی آورده شده است. در جدول (۴-۶) درصد کاهش گوگرد از طریق معادله (۳-۷) به‌دست آمده است.

جدول (۴-۶): ماتریس طرح باکس-بنکن و مقادیر پاسخ (نرخ کاهش گوگرد)

شماره آزمایش	دما (درجه سانتی‌گراد)	غلظت اسید (%)	زمان (دقیقه)	درصد کاهش گوگرد
۱	۴۰	۳۰	۷۰	۳۹/۳۸
۲	۴۰	۱۰	۷۰	۲/۲۴
۳	۴۰	۲۰	۴۰	۱۹/۷۹
۴	۶۰	۲۰	۷۰	۵۳/۰۹
۵	۶۰	۱۰	۴۰	۴/۴۹
۶	۸۰	۱۰	۷۰	۲۷/۹۰
۷	۶۰	۳۰	۴۰	۴۴/۲۳
۸	۶۰	۲۰	۷۰	۴۱/۵۵
۹	۶۰	۲۰	۷۰	۴۴/۹۸
۱۰	۶۰	۳۰	۱۰۰	۶۱/۶۴
۱۱	۸۰	۳۰	۷۰	۸۶/۱۵
۱۲	۴۰	۲۰	۱۰۰	۳۶/۲۳
۱۳	۸۰	۲۰	۴۰	۴۸/۲۶
۱۴	۸۰	۲۰	۱۰۰	۷۱/۷۰
۱۵	۶۰	۱۰	۱۰۰	۷/۴۸

۴-۴-۲. تجزیه و تحلیل نتایج مربوط به درصد کاهش گوگرد

به‌منظور ارزیابی فاکتورهای مؤثر بر کاهش گوگرد در فرآیند فروشویی زغال‌سنگ و حداکثر کردن نرخ کاهش گوگرد و همچنین برای آنالیز گرافیکی و رگرسیونی داده‌های به‌دست آمده در طول آزمایش‌ها، از نرم‌افزار Design Expert (DX) استفاده شد.

۴-۴-۲-۱. تحلیل آماری و آنالیز واریانس داده‌ها

آنالیز واریانس مدل تعیین شده، برای تخمین پارامترهای آماری، به‌وسیله نرم‌افزار انجام گرفت. در آنالیز واریانس، هدف شناسایی عوامل مؤثر و همچنین ترتیب آن‌ها از نظر اهمیت در پاسخ آزمایش‌ها است. نتایج آنالیز واریانس به‌وسیله مدل سطح-پاسخ و طرح باکس-بنکن با استفاده از مدل درجه دوم، در جدول (۴-۷) آورده شده است.

جدول (۴-۷): آنالیز واریانس مدل درجه دوم در روش سطح-پاسخ برای کاهش گوگرد

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
مدل	۸۰۶۶/۶۹	۹	۸۹۶/۳۰	۳۵/۳۴	۰/۰۰۰۵
دما (A)	۲۳۲۴/۸۹	۱	۲۳۲۴/۸۹	۹۱/۶۶	۰/۰۰۰۲
غلظت اسید (B)	۴۴۷۸/۷۶	۱	۴۴۷۸/۷۶	۱۷۶/۵۷	<۰/۰۰۰۱
زمان (C)	۴۵۴/۳۶	۱	۴۵۴/۳۶	۱۵/۴۶	۰/۰۰۸۲
دما × غلظت اسید	۱۱۱/۳۸	۱	۱۱۱/۳۸	۳/۷۹	۰/۰۸۷۴
دما × زمان	۱۲/۲۷	۱	۱۲/۲۷	۰/۴۸	۰/۵۱۷۷
غلظت اسید × زمان	۵۱/۹۳	۱	۵۱/۹۳	۲/۰۵	۰/۲۱۱۹
(دما) ^۲	۴۴/۰۶	۱	۴۴/۰۶	۱/۷۴	۰/۲۴۴۷
(غلظت اسید) ^۲	۴۵۳/۱۱	۱	۴۵۳/۱۱	۱۷/۸۶	۰/۰۰۸۳
(زمان) ^۲	۱۳۲/۹۳	۱	۱۳۲/۹۳	۵/۲۴	۰/۰۷۰۷
باقیمانده	۱۲۶/۸۲	۵	۲۵/۳۶		
عدم برازش	۵۶/۶۴	۳	۱۸/۸۸	۰/۵۴	۰/۷۰۱۶
خطای خالص	۷۰/۱۹	۲	۳۵/۰۹		
Cor Total	۸۱۹۳/۵۱	۱۴			
Predicted R ²		Adjusted R ²		R ²	
۰/۸۷۰۱		۰/۹۵۶۷		۰/۹۸۴۵	

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) باشد و همچنین عدم برازش^۱ که برای بررسی میزان برازش مدل به کار می‌رود، نباید معنی‌دار تلقی شود. نتایج برگرفته از جدول (۴-۷) نشان می‌دهد که به ترتیب اثرات خطی غلظت اسید (B)، دما (A) و زمان فروشویی (C) و اثر درجه دومی غلظت اسید (B²) به‌طور آماری، مهم‌ترین پارامترها در سطح اعتماد ۹۵٪ هستند. در ضمن نتایج نشان می‌دهد که تأثیر متقابل بین فاکتورها تأثیری بر کاهش درصد گوگرد ندارد.

بنابراین با توجه به شناسایی پارامترهای مهم و مؤثر بر نرخ کاهش گوگرد از زغال‌سنگ، مدل ریاضی پیشنهادی بر اساس مقادیر کد پارامترها، عبارت است از:

1 - Lack of fit

$$SR = +46.54 + 17.05 \times A + 23.66 \times B + 7.54 \times C + 5.28 \times A \times B + 1.75 \times A \times C + 3.60 \times B \times C + 3.45 \times A^2 - 11.08 \times B^2 - 6.00 \times C^2 \quad (7-4)$$

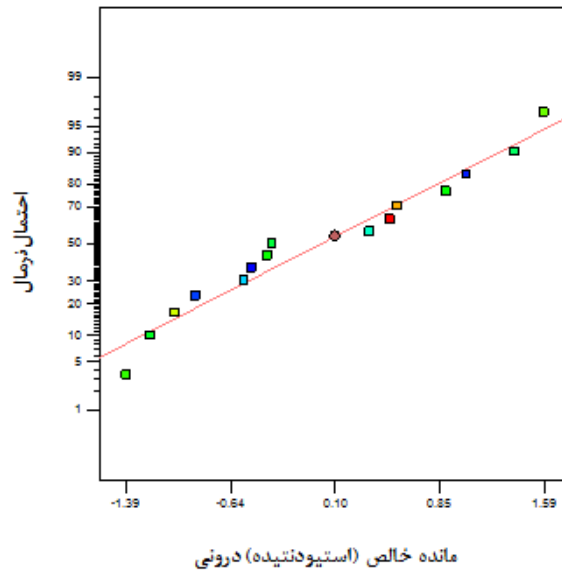
در معادله (۷-۴)، SR، درصد کاهش گوگرد است.

به منظور اعتبارسنجی مدل پیشنهادی از مقادیر ضرایب رگرسیون R^2 ، Adjusted R^2 و Predicted R^2 استفاده شد که نتایج نشان می‌دهد ضریب رگرسیون مدل پیشنهادی و همچنین ضریب رگرسیون تنظیم شده و ضریب رگرسیون پیش بینی شده به ترتیب برابر $0/9845$ ، $0/9567$ و $0/8701$ هستند که نشان از برازش خیلی خوب مدل پیشنهادی است. علاوه بر این برای تعیین اعتبار مدل از آنالیز خطاهای مدل استفاده شد که در ادامه تفسیر می‌شوند.

۴-۲-۲. آنالیز خطاهای حاصل از مدل سازی نرخ کاهش گوگرد

به منظور بررسی صحت معادله رگرسیون برازش شده، در پیش‌بینی مقادیر متغیر پاسخ به ازای سطوح مختلف فاکتورها، لازم است که باقیمانده‌ها (تفاوت مقادیر به‌دست آمده به وسیله مدل و مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایش‌ها) بررسی شوند. معیار بسیار مهم برای دستیابی به این هدف، نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها است. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها، باید در امتداد یک خط راست و حول مقدار صفر متمرکز باشد.

همان‌طور که در شکل (۲-۴) مشاهده می‌شود، نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌های حاصل از نرخ کاهش گوگرد نیز در امتداد یک خط راست واقع شده است. بنابراین می‌توان ادعا نمود که مدل رگرسیون پیشنهادی، متغیر پاسخ (نرخ‌های کاهش گوگرد) را در محدوده پارامترهای مورد بررسی، به‌خوبی پیش‌بینی می‌کند. بنابراین با استفاده از این مدل، تأثیر هر یک از پارامترها (همان‌طور که در بخش پیشین تعیین شد) و مقادیر بهینه پاسخ، قابل محاسبه است.

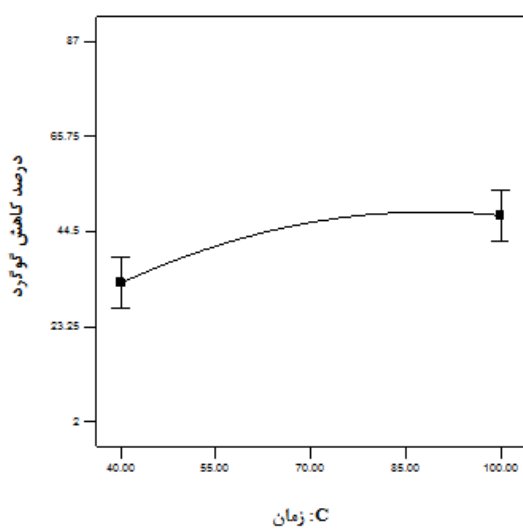
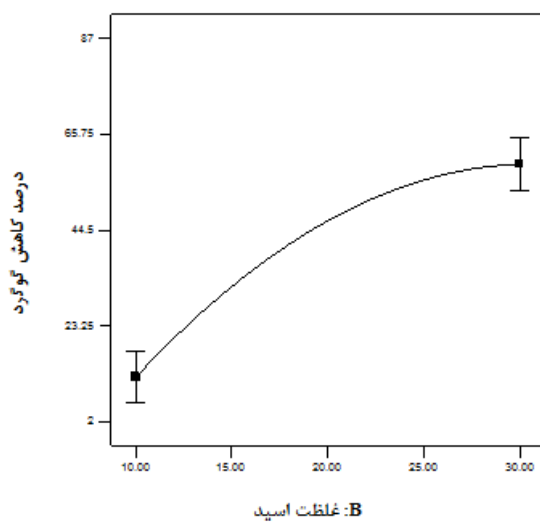
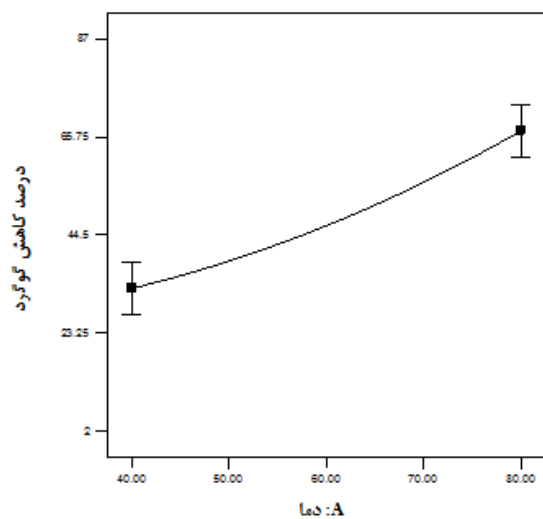


شکل (۴-۲): نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای مدل نرخ کاهش گوگرد

۴-۲-۳. بررسی تأثیر فاکتورها بر نرخ کاهش گوگرد از زغال سنگ

با توجه به انتخاب مدل رگرسیون مناسب برای ارتباط متغیر پاسخ (نرخ کاهش گوگرد) با پارامترهای مهم، اطمینان از برازش مناسب مدل، شناسایی پارامترهای مهم از طریق آنالیز واریانس و توزیع مناسب باقیمانده‌ها، باید به بررسی چگونگی تأثیر این پارامترها پرداخت. از این‌رو نمودار تأثیرهای اصلی بر نرخ کاهش گوگرد در شکل (۴-۳) نشان داده شده است.

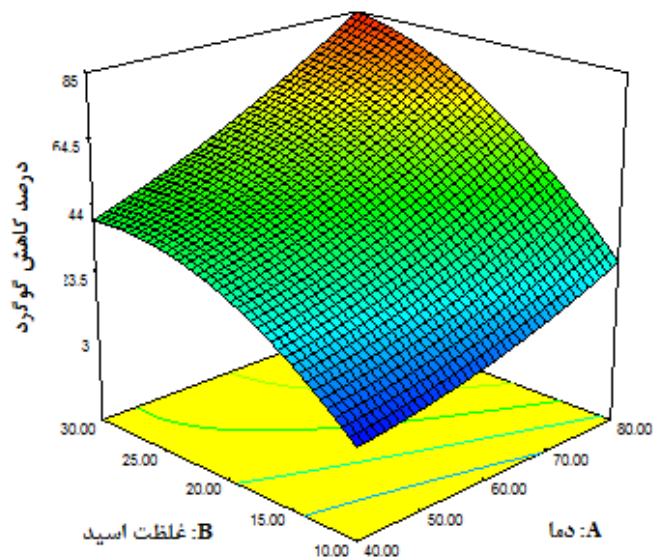
همان‌طور که در شکل (۴-۳) ملاحظه می‌شود، با افزایش مقادیر تمامی فاکتورهای مورد بررسی (غلظت اسید، دما و زمان)، نرخ بازیابی گوگرد نیز افزایش می‌یابد. فاکتورهای غلظت اسید و دما به ترتیب بیشترین تأثیر را بر نرخ کاهش گوگرد نسبت به مقدار اولیه داشتند، در حالی که زمان، تأثیر کمتری داشت. علاوه بر این مشاهده می‌شود که نمودار حاصل از فاکتورهای غلظت اسید، دما و زمان، به صورت سهمی وار هستند که دلالت بر تأثیر توان دومی این پارامترها دارد. همچنین خطوط عمودی که در ابتدا و انتهای نمودارها به شکل بازه نشان داده شده‌اند، کم‌ترین فاصله معنی‌دار بودن را در سطح اعتماد ۹۵٪ نشان می‌دهند.



شکل (۳-۴): نمودار تأثیرهای اصلی بر نرخ کاهش گوگرد نسبت به مقدار اولیه

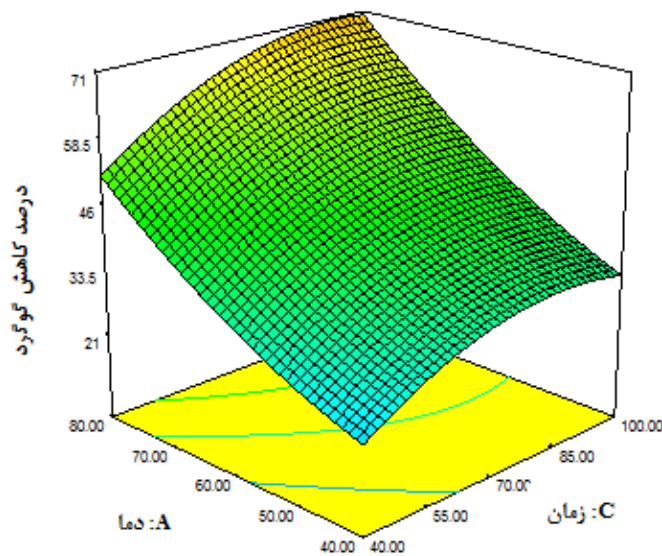
تفسیرهای انجام شده و نتایج به دست آمده از جدول (۴-۷) و شکل (۴-۳)، از طریق نمودار سطوح تراز بیشتر می‌تواند قابل درک باشد. این شکل‌ها حالتی از شبیه‌سازی معادله (۴-۷) هستند که تأثیر فاکتورهای فرآیند را روی نرخ کاهش گوگرد از زغال سنگ، توصیف می‌کند.

بیشترین نرخ بازیابی گوگرد، به صورت سهمی وار با افزایش غلظت اسید و دما و همچنین در سطوح بالای این دو فاکتور، رخ می‌دهد (شکل (۴-۴)). از آنجایی که درصد بالایی از گوگرد کل، از گوگرد پیریتی تشکیل شده است (حدود ۷۸٪)، بنابراین نرخ بالای کاهش گوگرد کل، می‌تواند به حذف بالای گوگرد پیریتی نسبت داده شود، بنابراین استفاده از اسید نیتریک به عنوان عاملی قوی برای اکسیدکنندگی گوگرد پیریتی (کاراکا و همکاران، ۲۰۰۳) و همچنین افزایش دما و غلظت اسید به عنوان پارامترهایی تأثیرگذار بر افزایش نرخ انحلال (سرعت فروشویی) گوگرد پیریتی (کادیوگ لو و همکاران، ۱۹۹۵)، درصد بالایی از حذف گوگرد را منجر می‌شود.



شکل (۴-۴): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش گوگرد بر اساس فاکتورهای دما-غلظت اسید در زمان ۷۰ دقیقه

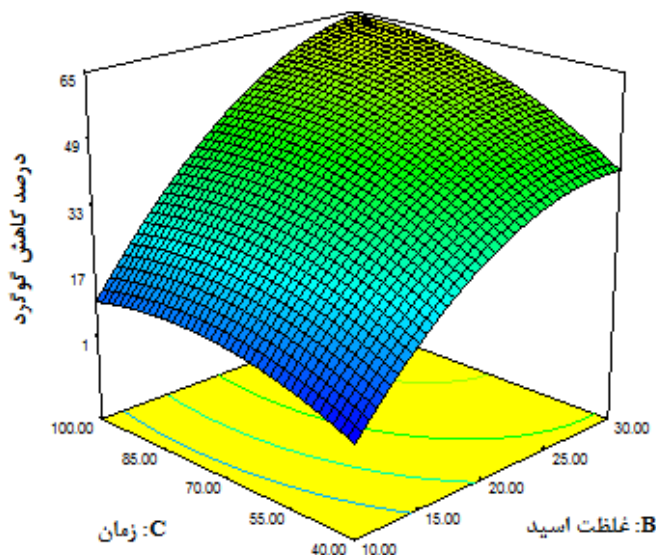
در شکل (۴-۵)، با گذشت زمان، نرخ بازیابی گوگرد با شیب ملایمی افزایش می‌یابد، از آنجایی که واکنش گوگردزدایی، فرآیندی گرمازاست (علم و همکاران، ۲۰۰۹)، بنابراین افزایش دما می‌تواند تأثیری مثبت در کاهش درصد گوگرد داشته باشد و سرعت انجام واکنش را بالا ببرد، بنابراین نرخ بالای از گوگردزدایی در سطوح پایین زمان رخ می‌دهد و افزایش پارامتر زمان (در سطوح بالای آن) نمی‌تواند تأثیر چندانی در کاهش درصد گوگرد داشته باشد.



شکل (۴-۵): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش گوگرد بر اساس فاکتورهای زمان-دما در غلظت اسید ۲۰٪.

در سطح بالای زمان، با افزایش غلظت اسید، نرخ بازیابی گوگرد به صورت سهمی‌وار افزایش می‌یابد، اما افزایش آن نسبت به سطح پایین زمان، خیلی محسوس نیست (شکل (۴-۶)). در واقع افزایش پارامترهای زمان و غلظت اسید در سطوح بالا، تأثیر چندانی در کاهش قابل توجه محتوای گوگرد کل ندارد و این مقادیر تقریباً ثابت باقی می‌مانند. از آنجایی که قسمت اعظم گوگرد آلی در زغال سنگ‌های مرغوب از نوع تیوفن است و گوگردزدایی از این نوع گوگرد، تنها با شکستن پیوند بین $C-S$ میسر می‌شود، بنابراین درصد کاهش گوگرد آلی در این نوع زغال سنگ‌ها بسیار کم است و با گذشت زمان

نیز کاهش قابل توجهی در محتوای گوگرد باقی مانده‌ای که در ساختار زغال سنگ پراکنده شده است، مشاهده نمی‌شود (الوارز و همکاران، ۲۰۰۳؛ لیو و همکاران، ۲۰۰۸).



شکل (۴-۶): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش گوگرد بر اساس فاکتورهای غلظت اسید-زمان در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد

۴-۳-۴. بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند کاهش گوگرد

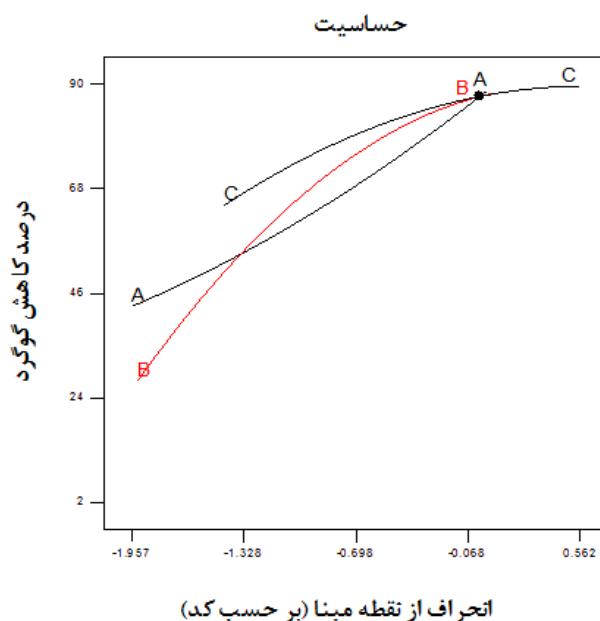
مهم‌ترین هدف، بعد از انتخاب مدل مناسب و تعیین ارتباط بین پارامترها، بهینه‌سازی عددی شرایط عملیاتی یعنی حداکثر کردن نرخ کاهش گوگرد نسبت به مقدار اولیه است، بدین معنی که بازه سطوح پارامترهای در نظر گرفته شده، در چه مقداری تنظیم شود تا پاسخ آزمایش‌ها مطلوب‌تر گردد. برای رسیدن به این شرایط مطلوب و ماکزیمم نرخ کاهش گوگرد نسبت به مقدار اولیه، آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7 انجام شد. راه‌حل پیشنهادی با استفاده از این نرم‌افزار مطابق جدول (۴-۸) است که این جدول آزمایش‌های شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار را برای حداکثر نمودن کاهش گوگرد از زغال سنگ ارائه می‌دهد.

1 - Alvarez
2 - Lio

جدول (۴-۸): آزمایش‌های شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار برای نرخ کاهش گوگرد

شماره آزمایش	دما (درجه سانتی‌گراد)	غلظت اسید (%)	زمان (دقیقه)	درصد کاهش گوگرد	مطلوبیت
۱	۷۹/۰۱	۲۸/۱۷	۸۷/۳۰	۸۶/۹۰۱	۱
۲	۸۰	۲۸/۴۲	۷۹/۲۳	۸۶/۷۷۹۹	۱
۳	۷۹/۱۱	۲۹/۵۸	۷۸/۷۰	۸۶/۲۶۶۶	۱
۴	۷۹/۹۸	۲۶/۳۰	۹۹/۸۵	۸۶/۴۰۸۸	۱

در جدول (۴-۸)، شرایط آزمایش اول به‌عنوان شرایط بهینه انتخابی، بر اساس آزمایش‌های تعیین شده توسط نرم‌افزار است که اگر شرایط در این مقادیر تنظیم شود، حداکثر نرخ کاهش گوگرد نسبت به مقدار اولیه، پیش‌بینی می‌شود. شکل (۴-۷) که نمودار حساسیت فاکتورهای مؤثر بر نرخ کاهش گوگرد در نقطه بهینه انتخابی توسط نرم‌افزار را نشان می‌دهد، نتایج به‌دست آمده از جدول (۴-۸) را نیز تایید می‌کند.



شکل (۴-۷): نمودار حساسیت مربوط به درصد کاهش گوگرد در شرایط بهینه انتخاب شده توسط نرم‌افزار (زمان ۸۷/۳۰ دقیقه، غلظت ۲۸/۱۷٪ و دمای ۷۹/۰۱ درجه سانتی‌گراد)

به‌منظور اعتبارسنجی مدل، آزمایش شرایط نقطه بهینه انتخابی با اندکی تغییر و با ۲ بار تکرار انجام شد که میانگین درصد کاهش گوگرد به‌دست آمده، در جدول (۴-۹) آورده شده است.

جدول (۴-۹): سطح بهینه پیشنهادی مدل برای نرخ کاهش گوگرد به همراه آزمایش‌های اعتبارسنجی

فاکتورها	دما (درجه سانتی‌گراد)	غلظت اسید (%)	زمان (دقیقه)	درصد کاهش گوگرد
				پیش‌بینی و اعتبار مدل
پیش‌بینی مدل	۷۹/۰۱	۲۸/۱۷	۸۷/۳۰	۸۶/۹۰۱
اعتبارسنجی مدل	۷۹	۳۰	۸۷	۸۶/۵۴

۴-۴-۴. اندازه‌گیری نرخ کاهش خاکستر

نتایج حاصل از اندازه‌گیری درصد کاهش خاکستر بر اساس طرح انجام آزمایش‌ها به روش سطح-پاسخ (طرح باکس-بنکن)، در جدول (۴-۱۰) آورده شده است.

جدول (۴-۱۰): ماتریس طرح باکس-بنکن و مقادیر پاسخ (نرخ کاهش خاکستر)

شماره آزمایش	دما (درجه سانتی‌گراد)	غلظت اسید (%)	زمان (دقیقه)	درصد کاهش خاکستر
۱	۴۰	۳۰	۷۰	۱۹/۹۷
۲	۴۰	۱۰	۷۰	۶/۳۱
۳	۴۰	۲۰	۴۰	۲۲/۵۸
۴	۶۰	۲۰	۷۰	۱۸/۶۷
۵	۶۰	۱۰	۴۰	۱۳/۴۷
۶	۸۰	۱۰	۷۰	۱۷/۱۱
۷	۶۰	۳۰	۴۰	۲۳/۴۲
۸	۶۰	۲۰	۷۰	۲۳/۱
۹	۶۰	۲۰	۷۰	۱۸/۲۲
۱۰	۶۰	۳۰	۱۰۰	۲۲/۵۱
۱۱	۸۰	۳۰	۷۰	۳۰/۲۵
۱۲	۴۰	۲۰	۱۰۰	۱۷/۷۶
۱۳	۸۰	۲۰	۴۰	۲۲/۹۷
۱۴	۸۰	۲۰	۱۰۰	۲۲/۵۸
۱۵	۶۰	۱۰	۱۰۰	۱۱/۷۸

همان‌طور که در جدول (۴-۱۰) مشاهده می‌شود، درصد کاهش خاکستر نسبت به درصد کاهش گوگرد کم‌تر است. در ضمن درصد کاهش خاکستر، مطابق رابطه (۳-۹) محاسبه شد.

۴-۵. آنالیز آماری و تحلیل نتایج مربوط به درصد کاهش خاکستر

به منظور مدل سازی و بررسی نرخ کاهش خاکستر و همچنین تخمین پارامترهای آماری از آنالیز واریانس توسط نرم افزار، استفاده شد. بر اساس داده های جدول (۴-۱۱)، مدل خطی^۱ به خوبی بر داده ها برازش شد و به طور آماری، مهم ترین پارامترها در سطح اعتماد ۹۵٪ به ترتیب شامل اثرات خطی غلظت اسید (B)، دما (A) و زمان (C)، بودند با این تفاوت که گذشت زمان تأثیری منفی در کاهش محتوای خاکستر داشت.

جدول (۴-۱۱): آنالیز واریانس و تجزیه و تحلیل آماری مدل خطی

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
مدل	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		
Cor Total	۴۶۴/۹۷	۱۴			
R ²	انحراف استاندارد	میانگین	ضریب تغییرپذیری	دقت کافی	PRESS
۰/۸۰۸۳	۲/۸۵	۱۹/۳۸	۱۴/۶۹	۱۲/۵۴۵	۱۷۵/۳۵

در ضمن برای این که یک مدل توانایی خوبی برای برازش اطلاعات داشته باشد، لازم است که ضریب رگرسیون R² بالای ۰/۸ باشد، بنابراین با توجه به مقادیر R² برابر با ۰/۸۰۸۳، می توان دریافت که داده های آزمایشگاهی به خوبی با مدل خطی برازش شده اند. برای ارزیابی اعتبارسنجی مدل، از چند معیار دیگر نظیر حداقل میزان مجموع مربعات خطای باقیمانده برآورد شده (PRESS) و ضریب تغییرپذیری که از تقسیم انحراف استاندارد بر میانگین به دست می آید و همچنین دقت کافی^۲ که نسبت سیگنال به نویز است، بهره گرفته شد که مقادیر این پارامترها به ترتیب برابر با ۱۷۵/۳۵، ۱۴/۶۹

1 - Linear Model
2 - Adequate Precision

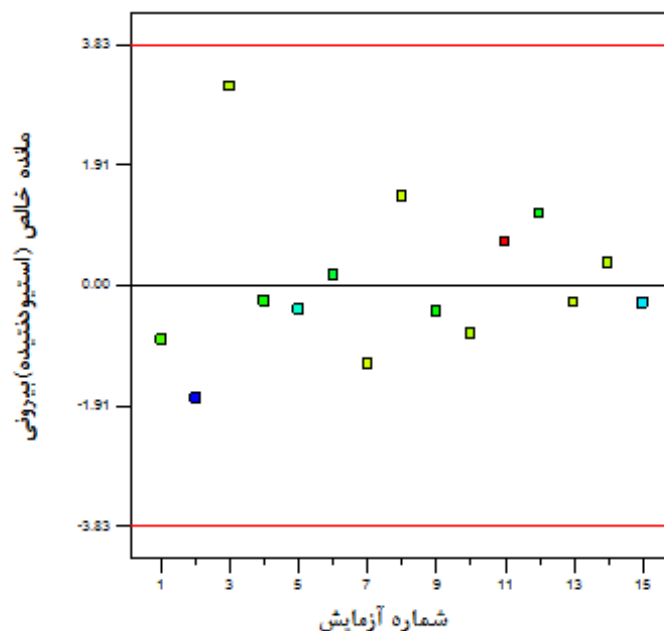
و ۱۲/۵۴۵ بوده و در جدول (۴-۱۱) گزارش شده‌اند. از آنجایی که میزان مطلوب دقت کافی باید بزرگ‌تر از ۴ باشد و این میزان برای مدل خطی، ۱۲/۵۴۵ به دست آمد، این امر نشان‌دهنده سیگنال کافی و مناسب بودن طرح مورد نظر است.

در ضمن مدل ریاضی پیشنهادی پارامترهای مورد بررسی برحسب مقادیر کد، به صورت معادله خطی (۴-۸) معرفی شد که AR نمایانگر درصد کاهش خاکستر است:

$$AR = +19.38 + 3.29 \times A + 5.94 \times B - 0.98 \times C \quad (4-8)$$

۴-۴-۵-۱. آنالیز خطاهای حاصل از مدل‌سازی نرخ کاهش خاکستر از زغال‌سنگ

با بررسی مقادیر خارج از رده، یعنی استفاده از نمودار مانده خالص (استیودنتیده) بیرونی^۱ در شکل (۴-۸)، صحت معادله رگرسیون برازش شده مورد مطالعه قرار گرفت.



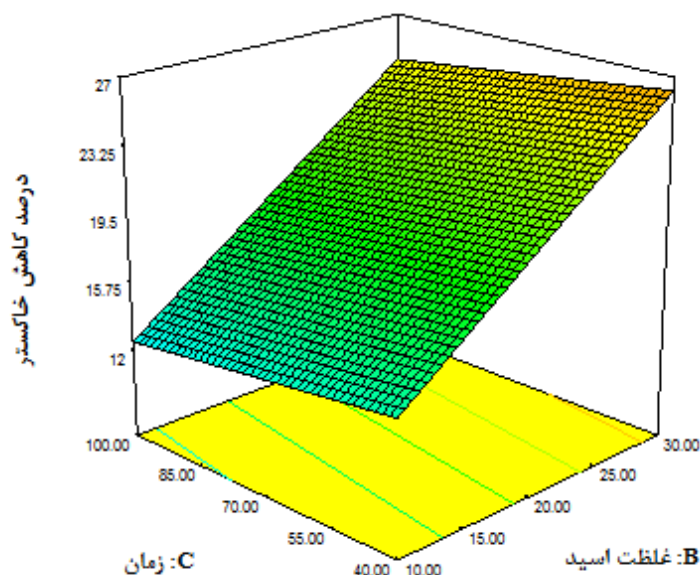
شکل (۴-۸): نمودار مانده استیودنتیده بیرونی برای بررسی مقادیر خارج از رده مربوط به نرخ کاهش خاکستر

1 - Externally Studentized Residuals

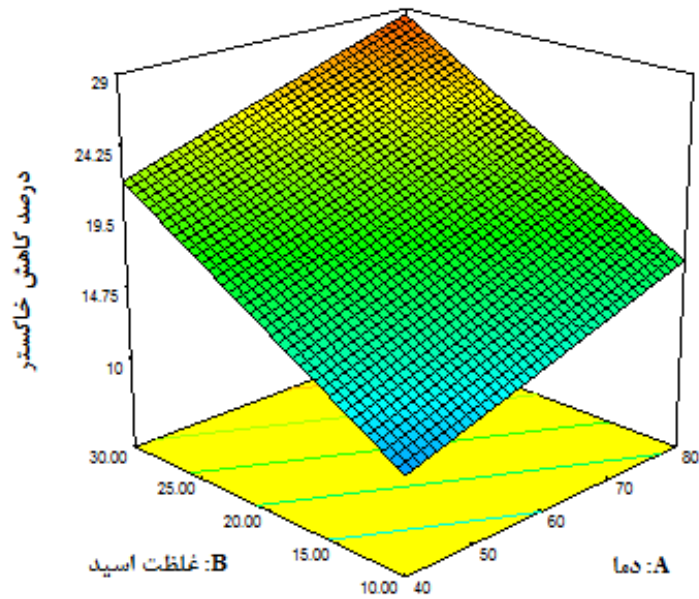
در این نمودار، ابتدا داده‌های مربوط به یک آزمایش را بیرون محاسبات نگه می‌داریم و سپس به وسیله داده‌های دیگر، پاسخ توسط مدل محاسبه می‌شود. باقیمانده از طریق مقایسه پاسخ محاسبه شده توسط مدل و پاسخ واقعی اندازه‌گیری شده که بیرون از محاسبات نگه داشته شده بودند، محاسبه می‌شود. حال اگر باقیمانده محاسبه شده مربوط به این آزمایش‌ها، از خطوط حدی که در قسمت‌های بالا و پایین نمودار قرار گرفته و توسط آزمون t مشخص می‌شود، بیشتر گردد، پاسخ اندازه‌گیری شده از لحاظ آماری به عنوان خارج از رده شناخته می‌شود. همان‌طور که در شکل (۴-۸) مشاهده می‌شود، هیچ یک از داده‌ها خارج از رده نیستند.

۴-۵-۲. بررسی تأثیر فاکتورها بر نرخ کاهش خاکستر

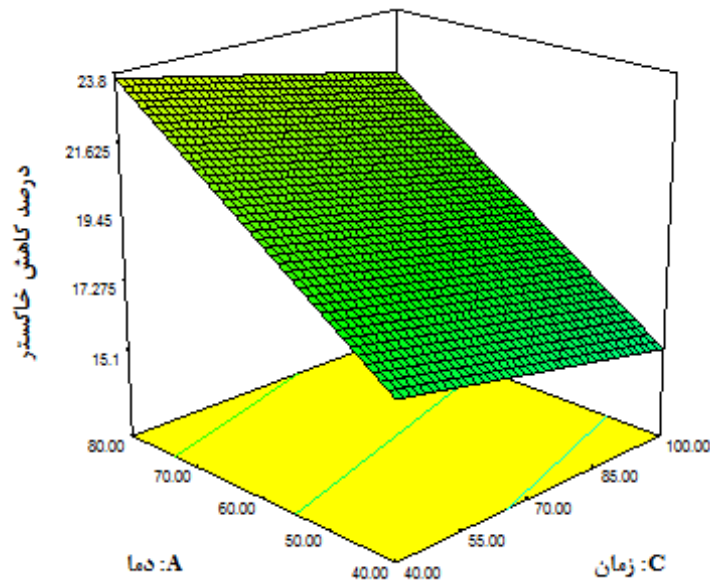
نتایج به دست آمده از جدول (۴-۱۱)، از طریق نمودار سطوح تراز بیشتر می‌تواند قابل درک باشد. شکل‌های (۴-۹) تا (۴-۱۱) حالتی از شبیه‌سازی معادله (۴-۸) هستند که تأثیر فاکتورهای فرآیند را روی نرخ کاهش خاکستر از زغال سنگ، توصیف می‌کنند.



شکل (۴-۹): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش خاکستر بر اساس فاکتورهای غلظت اسید-زمان در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد



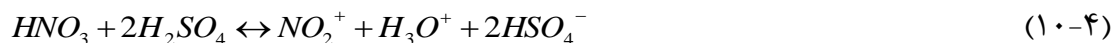
شکل (۴-۱۰): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش خاکستر بر اساس فاکتورهای دما-غلظت اسید در زمان ۷۰ دقیقه



شکل (۴-۱۱): نمودار سطوح تراز حاصل از نرخ کاهش خاکستر بر اساس فاکتورهای زمان-دمای در غلظت اسید ۲۰٪

در واقع اسید نیتریک می‌تواند همزمان با گوگرد پیریتی و ساختار کربنی زغال سنگ واکنش دهد (استیل و پاتریک، ۲۰۰۳)، آن‌ها دلیل این امر را تشکیل یون نیترونیم (NO_2^+) که از واکنش اسید نیتریک (طبق واکنش (۴-۹)) و یا از واکنش بین اسید نیتریک و اسید سولفوریک که خود از واکنش بین پیریت

و اسید نیتریک (طبق واکنش‌های (۴-۱۰) و (۴-۱۱)) حاصل شده است، بیان کردند و در نهایت اذعان کردند که این عامل نیترا ته قوی می‌تواند با ساختار کربنی زغال سنگ واکنش دهد و باعث کاهش محتوای کربن و هیدروژن شود. بنابراین بعد از مدتی (با گذشت زمان)، به دلیل انحلال قسمت آلی زغال سنگ، درصد حذف کاهش می‌یابد.



۴-۴-۶. بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند کاهش خاکستر

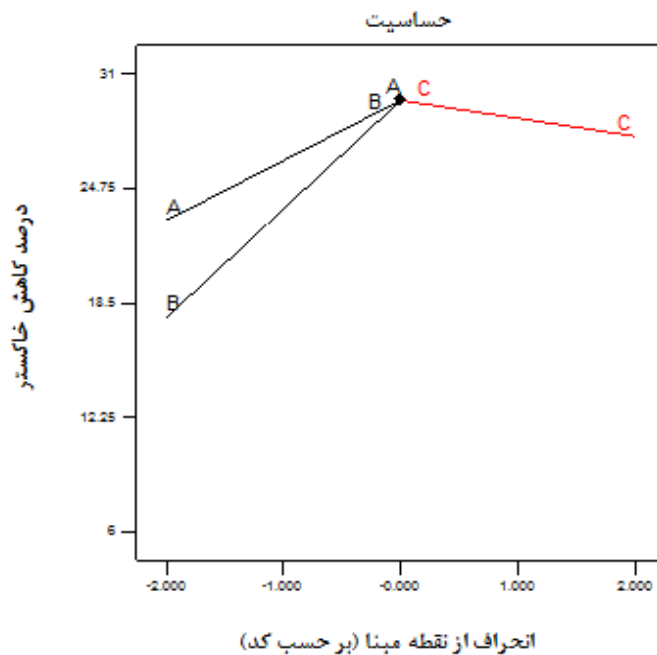
به منظور ماکزیمم کردن فاکتورهای مربوط به نرخ کاهش محتوای خاکستر، آزمایش‌هایی با شرایط بهینه (جدول (۴-۱۲))، توسط نرم‌افزار ارائه شد.

جدول (۴-۱۲): آزمایش‌های پیشنهاد شده تعیین شرایط بهینه توسط نرم‌افزار برای نرخ کاهش خاکستر

مطلوبیت	درصد کاهش خاکستر	زمان (دقیقه)	غلظت اسید (/.)	دما (درجه سانتی‌گراد)	شماره آزمایش
۰/۹۷۲	۲۹/۵۷۷۵	۴۰	۳۰	۸۰	۱
۰/۹۷۱	۲۹/۵۶۶۵	۴۰/۲۷	۳۰	۷۹/۹۹	۲
۰/۹۶۵	۲۹/۴۱۳۴	۴۰/۱۰	۳۰	۷۹/۰۲	۳
۰/۹۵۳	۲۸/۸۴۲	۴۰	۳۰	۷۷/۲۶	۴

آزمایش شماره ۱ جدول (۴-۱۲)، به‌عنوان بهترین آزمایش برای بهینه کردن نرخ کاهش خاکستر از زغال سنگ، معرفی شد. به منظور اعتبارسنجی مدل، آزمایش شرایط نقطه بهینه انتخابی، با ۲ بار تکرار انجام شد که میانگین درصد کاهش خاکستر به دست آمده، برابر با ۳۰/۰۱ شد. همچنین برای درک

بهتر شرایط بهینه انتخابی، نمودار حساسیت مربوط به درصد کاهش خاکستر این آزمایش، مطابق شکل (۱۲-۴) ارائه شد.



شکل (۱۲-۴): نمودار حساسیت مربوط به درصد کاهش خاکستر در شرایط بهینه انتخاب شده توسط نرم‌افزار (زمان ۴۰ دقیقه، غلظت ۳۰٪ و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد)

همان‌طور که در شکل (۱۲-۴) مشاهده می‌شود، با افزایش دما و غلظت اسید و کاهش زمان، درصد کاهش خاکستر افزایش می‌یابد، به طوری که بیشترین میزان کاهش محتوای خاکستر در سطح پایین زمان (۴۰ دقیقه)، سطوح بالای غلظت اسید (۳۰٪) و دما (۸۰ درجه سانتی‌گراد) رخ می‌دهد که مطالب موجود در جدول (۱۲-۴) را تایید می‌کند.

۴-۵. سینتیک انحلال پیریت در اسید نیتریک

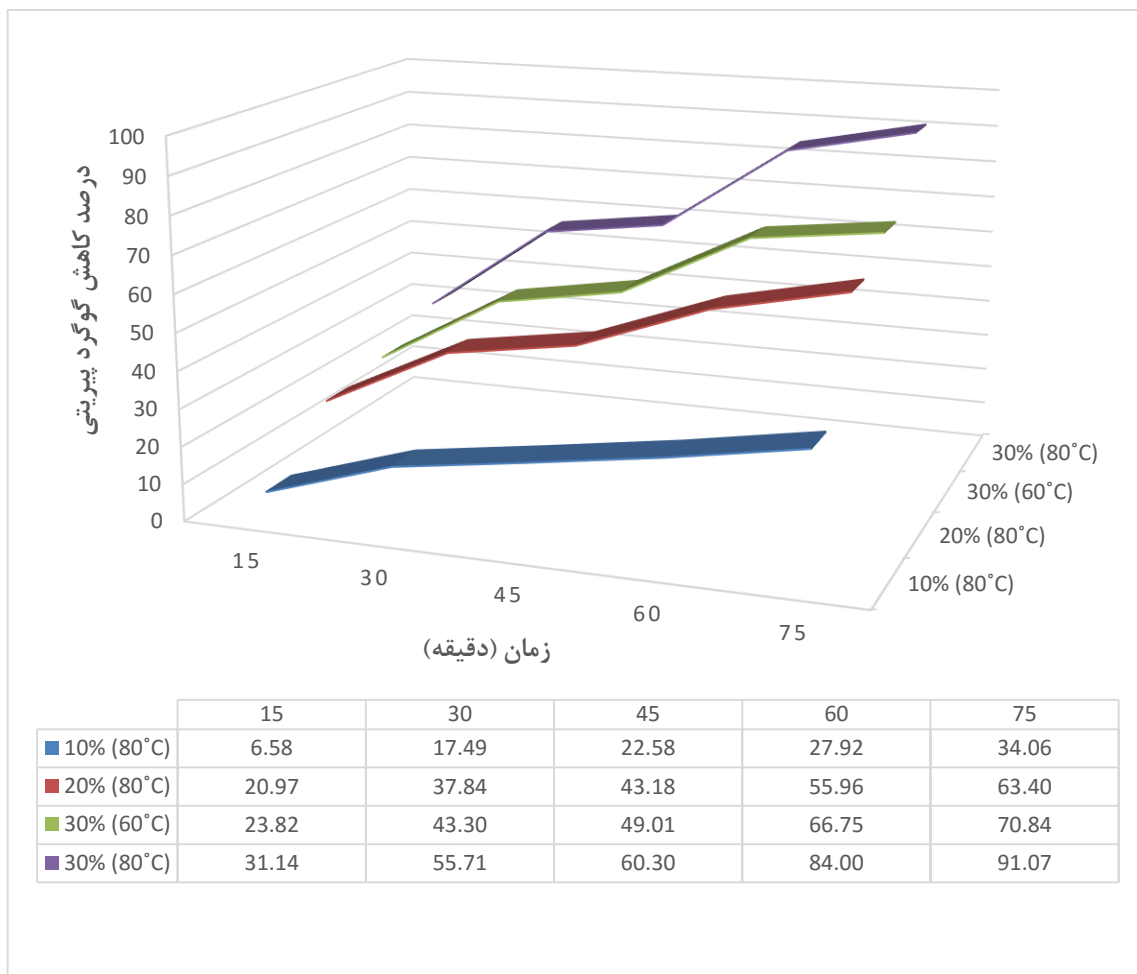
نحوه انجام آزمایش‌های تعیین گوگرد پیریتی، به منظور تعیین نرخ انحلال پیریت در محلول اسید نیتریک، بر اساس شرایط مطرح شده در فصل سوم و با استفاده از رابطه (۳-۵)، به دست آمد. در ضمن

شرایط مختلف انجام آزمایش‌های سینتیک فروشویی زغال سنگ در جدول (۴-۱۳) گزارش شده است.

جدول (۴-۱۳): شرایط آزمایش‌های مربوط به تعیین سینتیک انحلال پیریت در محلول اسید نیتریک

شماره آزمایش	دما	غلظت	زمان	درصد گوگرد پیریتی	درصد کاهش گوگرد پیریتی
۱	۸۰	۳۰	۱۵	۰/۳۳	۳۱/۱۴
۲	۸۰	۳۰	۳۰	۰/۵۹	۵۵/۷۱
۳	۸۰	۳۰	۴۵	۰/۶۴	۶۰/۳۰
۴	۸۰	۳۰	۶۰	۰/۸۹	۸۴/۰۰
۵	۸۰	۳۰	۷۵	۰/۹۷	۹۱/۰۷
۶	۶۰	۳۰	۱۵	۰/۲۵	۲۳/۸۲
۷	۶۰	۳۰	۳۰	۰/۴۶	۴۳/۳۰
۸	۶۰	۳۰	۴۵	۰/۵۲	۴۹/۰۱
۹	۶۰	۳۰	۶۰	۰/۷۱	۶۶/۷۵
۱۰	۶۰	۳۰	۷۵	۰/۷۵	۷۰/۸۴
۱۱	۸۰	۲۰	۱۵	۰/۲۲	۲۰/۹۷
۱۲	۸۰	۲۰	۳۰	۰/۴۰	۳۷/۸۴
۱۳	۸۰	۲۰	۴۵	۰/۴۶	۴۳/۱۸
۱۴	۸۰	۲۰	۶۰	۰/۶۰	۵۵/۹۶
۱۵	۸۰	۲۰	۷۵	۰/۶۷	۶۳/۴۰
۱۶	۸۰	۱۰	۱۵	۰/۰۷	۶/۵۸
۱۷	۸۰	۱۰	۳۰	۰/۱۹	۱۷/۴۹
۱۸	۸۰	۱۰	۴۵	۰/۲۴	۲۲/۵۸
۱۹	۸۰	۱۰	۶۰	۰/۳۰	۲۷/۹۲
۲۰	۸۰	۱۰	۷۵	۰/۳۶	۳۴/۰۶

نتایج حاصل از سینتیک اکسیداسیون پیریت در محلول حاوی اسید نیتریک در شکل (۴-۱۳) آورده شده اند. با مشاهده روند پیشرفت واکنش (انحلال گوگرد پیریتی در اسید نیتریک) می‌توان دریافت که سرعت فروشویی با گذشت زمان و افزایش پارامترهایی نظیر غلظت اسید و دما، افزایش می‌یابد، به طوری که بیشترین میزان کاهش گوگرد پیریتی (۹۱٪)، در غلظت ۳۰٪ و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد.



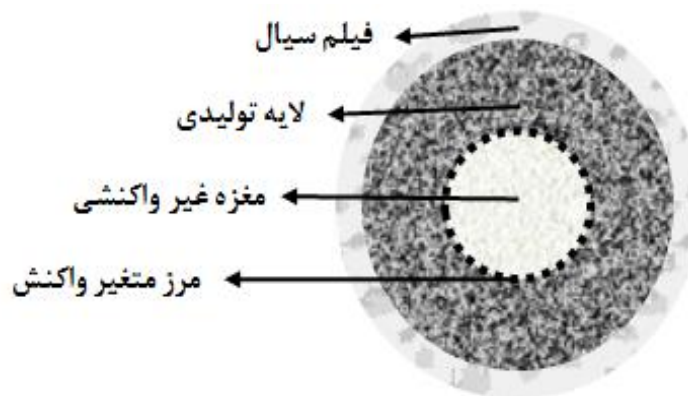
شکل (۴-۱۳): نرخ انحلال گوگرد پیریتی در اسید نیتریک

۴-۵-۱. بررسی سینتیکی اکسیداسیون پیریت در اسید نیتریک

در فرآیند فروشویی اسیدی، سینتیک بسیاری از سولفیدها از مدل مغزه انقباضی (هسته کوچک شونده) پیروی می‌کند (داوالوس^۱ و همکاران، ۲۰۰۹). در این مدل لایه نازکی از سیال (محلول اسید نیتریک)، واکنشگر جامد (ذرات پیریت) را که به شکل کروی و غیر متخلخل فرض می‌شود، احاطه می‌کند و انتقال جرم بین جامد و قسمت عمده‌ای از فیلم سیال^۲ صورت می‌گیرد. در واقع فرض بر این است که واکنش ابتدا از پوسته خارجی ذرات جامد آغاز می‌شود و سپس به سمت داخل جسم (ذره) جامد حرکت

1 - Davalos
2 - Fluid film

می‌کند و ضمن واکنش، لایه تولیدی^۱ در اطراف هسته غیر واکنشی^۲ تشکیل می‌شود. بنابراین با پیشرفت واکنش، در هر لحظه یک هسته مرکزی تشکیل شده از مواد ترکیب نشده (غیر واکنشی) در ذره (جسم) جامد وجود خواهد داشت که با افزایش ضخامت لایه تولیدی، کوچک می‌شود (لون اسپیل^۳، ۱۹۹۹؛ کلینی و همکاران، ۱۳۸۹). در شکل (۴-۱۴) شماتیکی از مدل مغزه انقباضی مشاهده می‌شود.



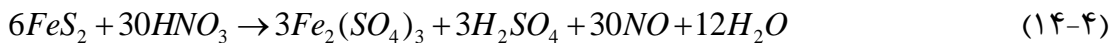
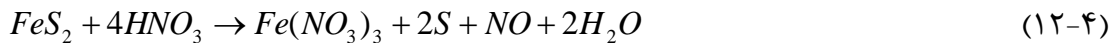
شکل (۴-۱۴): شمایی از مدل سینتیکی هسته کوچک‌شونده (لون اسپیل، ۱۹۹۹)

برحسب این مدل، سه مقاومت عمده در برابر نفوذ اسید وجود دارد: (۱) انتقال (نفوذ) واکنش‌دهنده (یون‌های H^+) از طریق محلول (اسید نیتریک) به سطح جامد (ذرات زغال‌سنگ)، (۲) واکنش سطحی بین واکنش‌دهنده (یون‌های H^+ اسید) و ذرات جامد و (۳) تشکیل محصولات در این سطح و انتقال آن به درون سیال. در تمامی مراحل ذکر شده، مرحله‌ای که بیشترین مقاومت را در برابر واکنش از خود نشان می‌دهد، کنترل‌کننده سرعت واکنش است (حبشه‌آ و همکاران، ۲۰۰۹؛ آتشی و رهنما راد، ۱۳۸۷).

گوگرد پیریتی موجود در زغال‌سنگ می‌تواند با اسید نیتریک واکنش دهد و اکسید شود، اما واکنش بین اسید نیتریک و پیریت، بسیار پیچیده است و نسبت به غلظت و دما حساس است. واکنش‌های

1 - Product layer
2 - Unreacted core
3 - LevenSpiel
4 - Habbache

مختلفی برای واکنش بین اسید نیتریک و پیریت ارائه شده‌اند که در ذیل آمده است (کادیوگ لو و همکاران، ۱۹۹۵):



از آن جایی که طی واکنش‌های بالا، گاز NO تولید می‌شود، در عملیات صنعتی، باید با انتخاب یک فرآیند مطلوب، NO تولیدی به HNO_3 تبدیل و به سیستم بازگردانده شود تا از آلودگی محیط‌زیست جلوگیری شود. در ضمن با توجه به اینکه این گونه واکنش‌ها از نوع هتروژن (ناهمگن) جامد-مایع هستند، نرخ انحلال را می‌توان از طریق یکی از معادله‌های (۴-۱۵) تا (۴-۱۷) توصیف نمود (حبشه و همکاران، ۲۰۰۹).

اگر نفوذ فیلم (لایه نازک) مایع کنترل‌کننده سرعت باشد:

$$x = kt \quad (۱۵-۴)$$

اگر نفوذ سیال از لایه تولیدی، کنترل‌کننده واکنش باشد:

$$1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) = kt \quad (۱۶-۴)$$

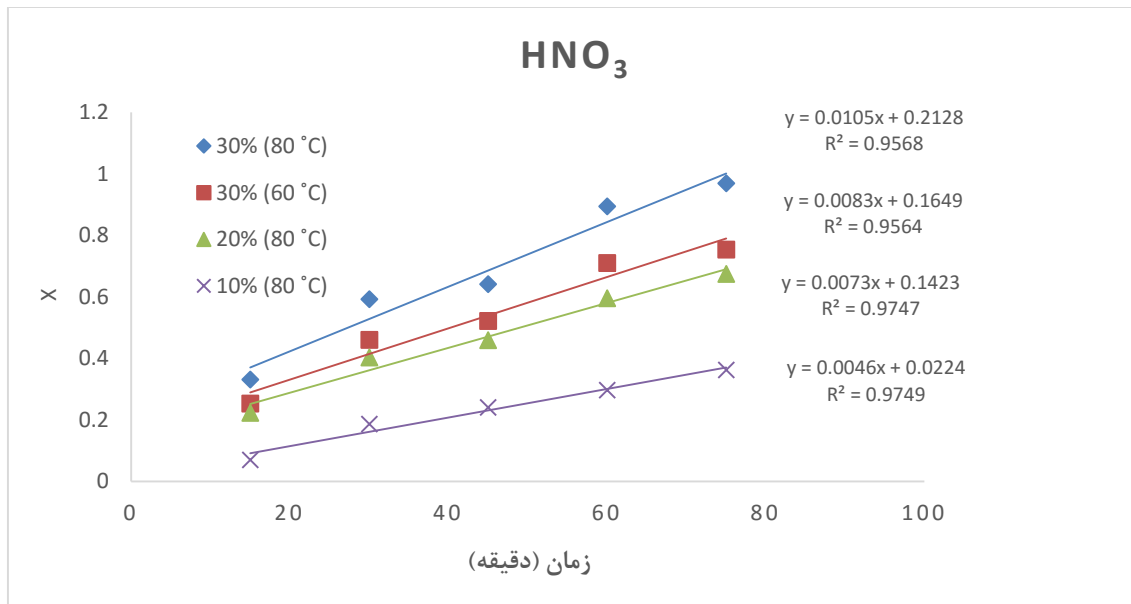
و اگر واکنش شیمیایی سطحی (واکنش در سطح ذرات جامد)، کنترل‌کننده پیشرفت واکنش باشد:

$$1 - (1-x)^{1/3} = kt \quad (۱۷-۴)$$

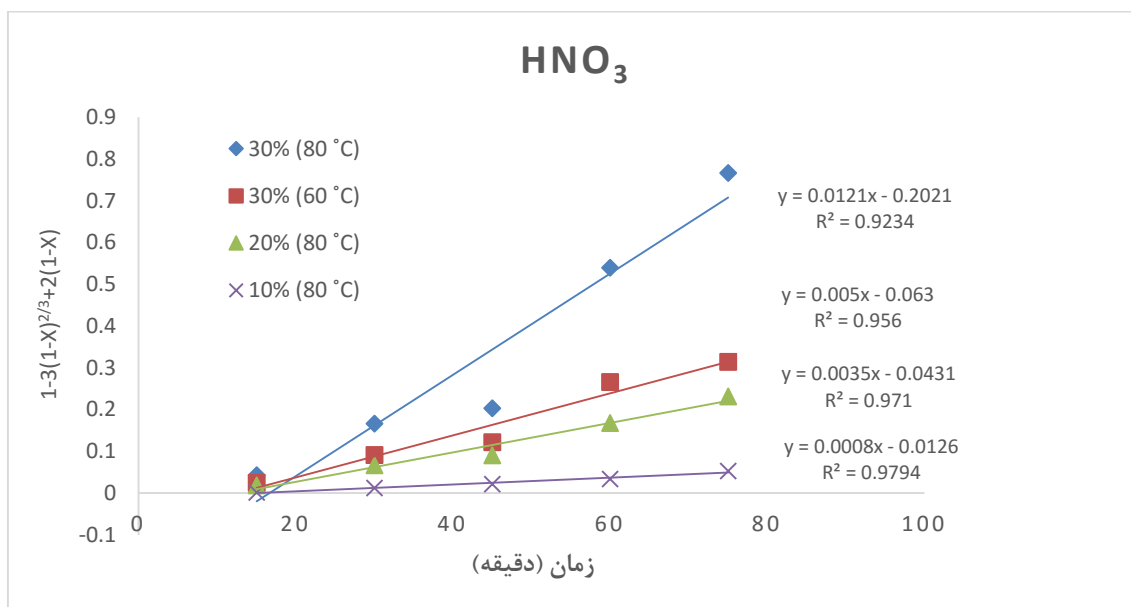
در معادله‌های بالا، x ، k و t ، به ترتیب نمایانگر جزء واکنش داده با اسید در زمان معین، ثابت سرعت واکنش (min^{-1}) و زمان (min) هستند.

اکنون چنانچه نمودار برحسب مقادیر محاسبه شده در سمت چپ مدل برحسب زمان رسم شود و بر داده‌ها خط راست برازش شود، آن مدلی که بیشترین ضریب همبستگی را داشته باشد، نشان‌دهنده‌ی این است که آن مدل کنترل‌کننده‌ی واکنش است. همچنین شیب خط بیانگر میزان سرعت واکنش

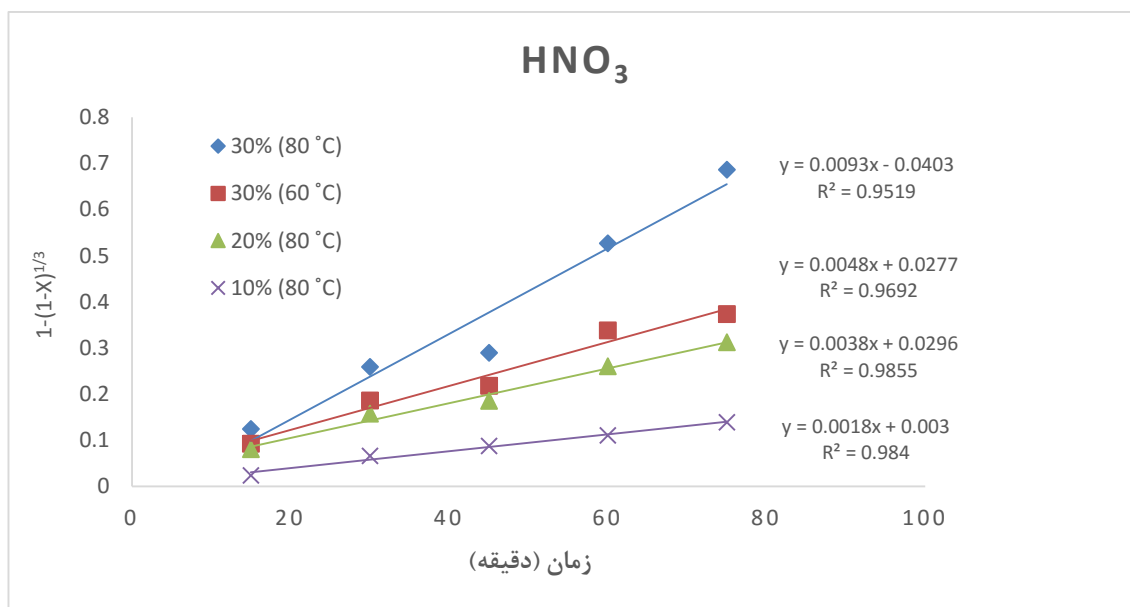
است (ثابت سینتیک). نتایج حاصل از برازش مدل‌ها بر داده‌های آزمایشگاهی، در شکل‌های (۴-۱۵) تا (۴-۱۷) ارائه شده‌اند.



شکل (۴-۱۵): نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ فیلم مایع بر داده‌های آزمایشگاهی



شکل (۴-۱۶): نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ سیال از لایه تولیدی بر داده‌های آزمایشگاهی



شکل (۴-۱۷): نمودار حاصل از برازش مدل واکنش سطحی بر داده‌های آزمایشگاهی

همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج آزمایشگاهی با مدل واکنش سطحی، همبستگی بیشتری نشان می‌دهد، البته همبستگی این نتایج در غلظت‌های پایین اسید (غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ درصد)، هم‌خوانی بیشتری با مدل داشت. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که در این تحقیق، فرآیند فروشویی زغال‌سنگ با اسید نیتریک، از مدل سطحی، به‌عنوان عامل تعیین‌کننده سرعت واکنش پیروی می‌کند، اما با توجه به غلظت اسید و دمای مدنظر، مقادیر ضریب همبستگی متفاوت می‌شوند. در ضمن از آنجایی که مقدار ثابت سرعت واکنش (K)، شیب به‌دست آمده از خطوط رسم شده می‌باشد، مقادیر ثابت سرعت واکنش مربوط به مدل واکنش سطحی، در جدول (۴-۱۴) گزارش شدند.

جدول (۴-۱۴): مقادیر ثابت سرعت واکنش مربوط به مدل واکنش سطحی

غلظت (%)	دما (درجه سانتی‌گراد)	ثابت سرعت واکنش
۱۰	۸۰	۰/۰۰۱۸
۲۰	۸۰	۰/۰۰۳۸
۳۰	۶۰	۰/۰۰۴۸
۳۰	۸۰	۰/۰۰۹۳

فصل پنجم:

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

همان‌طور که بیان شد، کاهش میزان گوگرد و خاکستر از زغال‌سنگ، به دلیل ایجاد مشکلات فراوان در موارد کاربردی، ضروری به نظر می‌رسد. در این راستا در تحقیق حاضر به مطالعه نرخ کاهش محتوای گوگرد و خاکستر نمونه کنسانتره زغال‌سنگ البرز شرقی، با انجام آزمایش‌های فروشویی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر آن پرداخته شد. همچنین به منظور بررسی مدل سینتیکی انحلال پیریت، از مدل مغزه انقباضی بهره گرفته شد و کاهش درصد گوگرد آلی نیز با استفاده از چند عامل فروشویی متفاوت مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شدند:

۱- فروشویی دو مرحله‌ای شامل فروشویی با هیدروکسید پتاسیم و سپس با اسید هیدروکلریک، تأثیر مطلوبی در کاهش خاکستر کنسانتره البرز شرقی داشت.

۲- درصد حذف خاکستر با ترکیب عوامل مختلف فروشویی به همراه عوامل اکسنده شامل H_2SO_4 و HCl و $K_2Cr_2O_7$ و H_2O_2 مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان‌دهنده تأثیر مثبت بالا بردن قابلیت انحلال با استفاده از عوامل اکسنده بود.

۳- با بررسی تمام فاکتورهای مورد مطالعه برای کاهش درصد خاکستر در فرآیند فروشویی با اسید نیتریک، مشخص شد که بیشترین درصد حذف خاکستر (۳۰٪) در سطوح بالای دما و غلظت اسید و سطح پایین زمان رخ می‌دهد.

۴- یک مدل ریاضی خطی برای پیش‌بینی کاهش درصد خاکستر با ضریب رگرسیون $۸۰/۸۳$ درصد ارائه شد.

۵- از بین عوامل فروشویی، اسید نیتریک بالاترین درصد کاهش گوگرد را ارائه کرد. همچنین عامل اکسنده H_2O_2 توانایی اکسیداسیون هر دو نوع گوگرد آلی و پیریتی و همچنین کاهش محتوای آن‌ها را از زغال‌سنگ داشت.

۶- مهم‌ترین پارامترها در سطح اعتماد ۹۵٪ بر نرخ کاهش محتوای گوگرد، به ترتیب شامل اثرات درجه دومی غلظت اسید، دما و زمان بودند.

۷- افزایش پارامترهای غلظت اسید و دما به‌طور محسوسی درصد حذف گوگرد را افزایش داد و درصد کاهش را به ۸۷٪ رساند. درحالی‌که افزایش پارامتر زمان (در سطوح بالا) تأثیر چندانی در کاهش محتوای گوگرد نداشت.

۸- به‌منظور ارتباط ریاضی میان پارامترهای مؤثر بر درصد کاهش گوگرد و همچنین برای حداقل کردن میزان گوگرد از زغال‌سنگ، یک مدل درجه دومی بر اساس روش سطح-پاسخ با ضریب رگرسیون ۹۸/۴۵ درصد بر داده‌های آزمایشگاهی برازش شد.

۹- نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی نشان داد که بیشترین درصد کاهش گوگرد کل (۸۷ درصد) تحت شرایط غلظت ۲۸٪ اسید نیتریک، دمای فروشویی ۷۹ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان فروشویی ۸۷ دقیقه به‌دست می‌آید.

۱۰- نتایج سینتیک انحلال گوگرد پیریتی نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی به‌خوبی با مدل واکنش شیمیایی سطحی کنترل می‌شوند و ۹۱٪ گوگرد پیریتی نمونه کنسانتره زغال‌سنگ البرز شرقی در زمان ۷۵ دقیقه، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت اسید ۳۰٪ حذف می‌شود. همچنین پیشنهادهای زیر برای تحقیقات آینده ارائه می‌شوند:

۱- این مطالعه نشان داد که از بین عوامل مختلف فروشویی مورد استفاده، عامل اسیدی HNO_3 و عامل اکسنده H_2O_2 بیشترین تأثیر را بر گوگردزدایی از زغال‌سنگ دارند. از آنجایی که فقط فاکتورهای مؤثر بر کاهش گوگرد توسط فروشویی با اسید نیتریک مورد بررسی قرار گرفتند، پیشنهاد می‌شود تأثیر این پارامترها، با استفاده از عامل اکسیدی H_2O_2 نیز مورد بررسی قرار گیرد و بهینه شود و با نتایج حاصل از فروشویی اسید نیتریک مقایسه گردد، زیرا این عامل اکسنده توانایی بالایی در اکسیداسیون گوگرد پیریتی دارد و از آنجایی که محتوای بالایی از گوگرد کل را گوگرد پیریتی تشکیل داده است، می‌توان انتظار داشت که به‌کارگیری H_2O_2 ، به درصد بالایی از حذف گوگرد کل منجر شود.

۲- با توجه به عملکرد مناسب عملیات فروشویی با استفاده از اسید نیتریک در کاهش گوگرد و خاکستر بر روی کنسانتره فلوتاسیون و از آنجایی که در البرز شرقی کنسانتره فلوتاسیون با کنسانتره جیگ

مخلوط می‌شود و کنسانتره نهایی به‌دست می‌آید، پیشنهاد می‌گردد که تحقیق مشابهی بر کنسانتره جیگ انجام شود و تأثیر پارامتر دانه‌بندی ذرات نیز در کنار دیگر فاکتورهای مورد بررسی در این تحقیق (غلظت اسید، دما و زمان) مورد مطالعه قرار گیرد.

۳- در این مطالعه گوگردزدایی نمونه کنسانتره زغال‌سنگ البرز شرقی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به این‌که میزان گوگرد کل خوراک این کارخانه بالا است و روش بیولوژیکی هم توانایی بالایی را برای کاهش گوگرد پیریتی زغال‌سنگ‌های پرگوگرد دارد، پیشنهاد می‌شود از این روش برای کاهش درصد گوگرد خوراک کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی استفاده گردد.

۴- با توجه به اینکه درصد گوگرد خوراک ورودی کارخانه بالا است و متغیر نیز می‌باشد و از طرفی عدم یکنواختی خوراک، بسیار بر کیفیت محصول تأثیر می‌گذارد، پیشنهاد می‌شود که تأثیر کانی‌شناسی بار ورودی کارخانه زغال‌شویی بر میزان گوگرد و درصد خاکستر فرآیند فلوتاسیون و فروشویی مورد ارزیابی قرار گیرد و تدبیری مناسب برای آن اتخاذ شود.

منابع

آتشی ح. و رهنما راد ج، (۱۳۸۷) "تعیین مدل سینتیکی انحلال منیزیت در اسید نیتریک" فصل نامه علمی-پژوهشی علوم زمین، شماره ۶۷، ص ۱۰۲ تا ۱۰۷.

احسانی م.، رضوانی ق. و اقبالی بابادی ف، (۱۳۸۴) «گوگردزدایی شیمیایی زغال سنگ های پرگوگرد ایران (طبس) با استفاده از محلول های سود، متانول / آب و متانول / سود» نشریه شیمی و مهندسی ایران، دوره ۲۴، شماره ۱، ص ۲۱ تا ۳۴.

کلینی س. م.، خدادادی ا. و حسنی م، (۱۳۸۹) "سینتیک و مدل سازی فرآیند لیچینگ کنسانتره اسفالریت توسط سدیم هیدروکسید و در حضور سرب نترات" نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۲۹، شماره ۴، ص ۲۵ تا ۳۶.

یوسفی س.، دولتی ارده جانی ف.، ضیایی م.، کارآموزیان م. و اسماعیل زاده ع، (۱۳۹۲) "بهبود روش استاندارد برای تعیین دقیق غلظت انواع گوگرد در پایش زیست محیطی باطله های مس پورفیری" نشریه علمی-پژوهشی مهندسی معدن، دوره ۸، شماره ۲۱، ص ۵۳ تا ۶۵.

Abdollahy M., Moghaddam A.Z. and Rami K. (2006) "Desulfurization of mezino coal using combination of flotation and leaching with potassium hydroxide/methanol" **Fuel**, 85, pp. 1117-1124.

Alam H.G., Moghaddam A.Z. and Omidkhah M.R. (2009) "The influence of process parameters on desulfurization of Mezino coal by HNO₃/HCl leaching" **Fuel process. Technol.**, 90, pp. 1-7.

Alvarez R., Clemente C. and Gómez-Limón D. (2003) "The influence of nitric acid oxidation of low rank coal and its impact on coal structure" **Fuel**, 82, pp. 2007-2015.

- Ayhan F. D., Abakay H. and Saydut A. (2005) "Desulfurization and deashing of Hazro coal via a flotation method" **Energ. Fuel**, 19, pp. 1003-1007.
- Aytar P., Şam M. and Çabuk A. (2008) "Microbial desulfurization of Turkish lignites by white rot fungi" **Energ. Fuel**, 22, pp. 1196-1199.
- Baruah M.K., Kotoky P., Baruah J. and Bora G.C. (2000) "Cleaning of Indian coals by agglomeration with xylene and hexane" **Sep. Purif. Technol.**, 20, pp. 235-241.
- Bezera M. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., Villar L. S. and Escaleira L. A. (2008) "Review response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry" **Talanta**, 76: 5, pp. 965-977.
- Borah D. and Baruah M.K. (2000) "Electron transfer process. Part 2. Desulfurization of organic sulfur from feed and mercury-treated coals oxidized in air at 50, 100 and 150°C" **Fuel**, 79, pp. 1785-1796.
- Davalos A., Pecina E.T., Soria M. and Carrillo F.R. (2009) "Kinetics of coal desulfurization in an oxidative acid media" **Int. j. Coal. Prep. Util.**, 29, pp. 152-172.
- Demirbaş A. and Balat M. (2004) "Coal desulfurization via different methods, **Energ. Source**" 26, pp. 541-550.
- Dwari R.K. and Rao K.H. (2007) "Dry beneficiation of coal- A review" **Miner. Process. Extr. Metall. Rev.**, 28, pp.177-234.
- Fattahi Mejlej A., Jodeiri Shokri B. and Zare Naghadehi M. (2015) "The flotation system optimization in Alborz-Sharghi coal washing plant; A laboratory study" **Int. j. Min & Geo. Eng.**, 49: 1, pp. 19-32.
- Ghaedrahmati R. and Dolati Ardejani F. (2012) "Environmental impact assessment of coal was hing plant (Alborz-Sharghi-Iran)" **JME**, 3 (2), pp. 69-77.
- Gürü M., Sariöz B.V. and Çakanyildirim Ç. (2008) "Oxidative Desulfurization of Tufanbeyli Coal by Hydrogen Peroxide Solution" **Energ. Source. Part A**, 30, pp. 981-987.

Habbache N., Alane N., Djerad S. and Tifouti L. (2009) "Leaching of copper oxide with different acid solutions" **Chem. Eng. J.**, 152, pp. 503-508.

Honaker R.Q., Singh N. and Govindarajan B. (2000) "Application of dense-medium in an enhanced gravity separator for fine coal cleaning" **Miner. Eng.**, 13: 4, pp. 415-427.

Jagtap S.B. and Wheelock T.D. (1995) "Coal desulfurization by ferric chloride" **Fuel Process. Technol.**, 43, pp. 227-242.

Jorjani E., Ghasemi Chapi H. and Tayebi Khorami M. (2011) "Ultra clean coal production by microwave irradiation pretreatment and sequential leaching with HF followed by HNO₃" **Fuel Process. Technol.**, 92, pp. 1898-1904.

Jorjani E., Rezaei B., Vossoughi M. and Osanloo M. (2004) "Desulfurization of Tabas coal with microwave irradiation/ peroxyacetic acid washing at 25, 55 and 85 °C" **Fuel**, 83, pp. 943-949.

Kadioğlu Y., Karaca S. and Bayrakçeken S. (1995) "Kinetics of pyrite oxidation in aqueous suspension by nitric acid" **Fuel Process. Technol.**, 41, pp. 273-287.

Kara H. and Ceylan R. (1988) "Removal of sulfur from four Central Anatolian lignites by NaOH" **Fuel**, 67, pp. 170-172.

Karaca H. and Ceylan K. (1997) "Chemical cleaning of Turkish lignites by leaching with aqueous hydrogen peroxide" **Fuel Process. Technol.**, 50, pp. 19-33.

Karaca S., Akyürek M. and Bayrakçeken S. (2003) "The removal of pyritic sulfur from Askal lignite in aqueous suspension by nitric acid" **Fuel process. Technol.**, 80, pp. 1-8.

Kumar M. and Shankar R.H. (2000) "Removal of ash from Indian Assam coking coal using sodium hydroxide and acid solutions" **Energ. Source**, 22, pp. 187-196.

Levenspiel O. (1999) "**Chemical Reaction Engineering**" 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, pp. 569.

Li W. and Gua S. (1996) "Supercritical desulfurization of high rank coal with alcohole/water and alcohol/KOH" **Fuel Process. Technol.**, 46, pp. 143-155.

Liu K., Yang J., Jia J. and Wang Y. (2008) “Desulfurization of coal via low temperature atmospheric alkaline oxidation” **Chemosphere**, 71, pp. 183-188.

Malik A., Singh D.P., Sharma S., Dastidar M.G. and Roychoudhury P.K. (1999) “Oil agglomeration for recovery of coal fines: Effect of Vegetable oil and bacterial pretreatment” **Coal Prep.**, 20, pp. 247-268.

Markuszewski R., Wei C.K. and Wheelock T.D. (1980) “**Oxydesulfurization of coal treated with methyl iodide- implications for removal of organic sulfur**” 179. national meeting of the American Chemical Society, P. 188, Houston, USA.

Marland S., Merchant A. and Rowson N. (2001) “Dielectric properties of coal” **Fuel**, 80, pp. 1839-1849.

Meshram P., Purohit B.K., Sinha M.K., Sahu S.K. and Pandey B.D. (2015) “Demineralization of low grade coal- A review” **Renew. Sust. Energ. Rev.**, 41, pp. 745-761.

Montgomery D.C. (2012) “**Design and Analysis of Experiments**” 8th Edition, John Wiley & Sons, New York, pp. 1, 478, 479.

Montgomery W.J. (1978). Standard laboratory test methods for coal and coke, pp. 191-246, In: “**Analytical methods for coal and coal products**”, Karr C. Academic Press, New York.

Mukherjee S. and Borthakur P.C. (2003) “Effect of leaching high Sulphur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and Sulphur” **Fuel**, 82, pp. 783-788.

Myers R.H., Montgomery D.C. and Anderson-Cook C.M. (2009) “**Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**” 3rd Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 2, 13.

Ozbayoglu G., (1998), Desulfurization of coal to protect the environment, pp 199-222, In: “**Mineral Processing and the Environment**”, Gallios G.P. and Matis K.A. Springer, Netherlands.

Pecina E.T., Rendón N., Dávalos A., Carrillo F.R. and Martínez D. (2014) “Evaluation of process of coal desulfurization in presence of H₂O₂ and complexing Agents” **j. Coal Prep. Util.**, 34, pp. 85-97.

Rait N. and Aruscavage P.J. (1989). The determination of forms of sulfur in coal, pp. 63-68, In: “**Methods for sampling and inorganic analysis of coal**”, Golightly D.W. and Simon F.O., U.S. Geological Survey, Washington, D.C.

Ratanakandilok S., Ngamprasertsith S. and Prasassarakich P. (2001) “Coal desulfurization with methanol/water and methanol/KOH” **Fuel**, 80, pp. 1937-1942.

Steel K.M. and Patrick. J.W. (2003) “The production of ultra clean coal by sequential leaching with HF followed by HNO₃” **Fuel**, 82, pp. 1917-1920.

Van Aelst J., Rodríguez R. Á., Yperman J., Jul C.C., Franco D.V., Mullens J. and Van Poucke L.C. (2000) “A.p.-t.p.r. investigation of the effect of nitric acid leaching on the sulfur distribution in coal” **Fuel**, 79, pp. 537-544.

Vasseghian Y., Heidari N., Ahmadi M., Zahedi G. And Mohsenipour A.A. (2014) “Simultaneous ash and sulfur removal from bitumen: Experiments and neural network modeling” **Fuel process. Technol.**, 125, pp. 79-85.

Wahab A., Nawaz S., Shahzad K., Akhtar J., Kanwal S., Munir S. and Sheikh N. (2015) “Desulfurization and demineralization of Lakhra coal by molten caustic leaching” **Energ. Source. Part A**, 37, pp. 1219-1223.

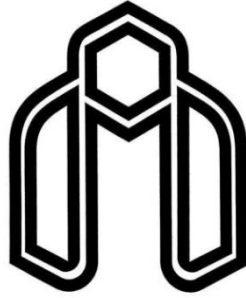
Wise W. (1981) Coal, Water, Fuel Technology, **workshop US Dept. Energy. Pittsburgh**, ETCtr-Report-NO. BNL 51427.

Zhou S., Garbett E.S. and Boucher R.F. (1996) “Gravity-enhanced magnetic (HGMS) coal cleaning” **Ind. Eng. Chem. Res.**, 35, pp. 4257-4263.

Abstract

Coal is one of the most important energy sources which is used in production of coke. But presence of sulfur and ash in coal as impurities affect its quality and leads to environmental pollution. Thus in this thesis, effective parameters to reduce the sulfur content of East-Alborz coal concentrate using leaching methods were investigated in order to maximize the removal of sulfur. To access this purpose, initial leaching tests were performed using different leaching agents and between these agents, nitric acid had high potential to reduce sulfur. Evaluation of effective factors on sulfur reduction using design of experiments software and response surface method (RSM), indicated increase of acid concentration, temperature and reaction time are the most important factors in reducing sulfur. The results showed most of total sulfur reduction (87%) is obtained as: acid concentration 30%, temperature 80 °C and 88 minutes. Also, reduction of ash from coal was studied by nitric acid and evaluating parameters is determined by reducing time and increasing temperature and acid concentration, ash removal rate increases and reaches about 30%. Finally, in order to study the kinetic of pyritic sulfur dissolution in nitric acid, shrinking core model was fitted to the experimental data. The results showed the dissolution rate of pyritic sulfur is controlled by surface chemical reaction.

Keywords: Desulfurization; East-Alborz coal; leaching; sulfur; ash; kinetic; RSM.



Shahrood University of Technology
School of Mining Engineering, Petroleum and Geophysics Engineering

MSc Thesis
in Mineral Processing Engineering

**Feasibility of desulfurization of East-Alborz coal using
leaching methods**

By: Saeede Shahraki

Supervisors:
Dr. Mohammad Karamoozian
Dr. Asghar Azizi

September 2016