گوگردزدایی بیولوژیکی از زغال سنگ طبس

سید جواد نبوی*[۱]، محمد جعفر طاهرزاده[۱] ،محمد رضا احسانی[۱]

۱. اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی

S8129722@sepahan.iut.ac.ir , taher@cc.iut.ac.ir
ehsanimr@cc.iut.ac.ir

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

چکیده

فرایندهای بیولوژیکی که از میکروارگانیسمها برای کاهش ترکیبات گوگردی استفاده می کنند، مزایای زیادی نسبت به روشهای متداول فیزیکی و شیمیایی دارند. این فرایندها تحت شرایطی مناسب و بدون محصولات مضر انجام می‌گیرند. در این مطالعه گوگرد زدایی بیولوژیکی از زغال سنگ معادن طبس توسط تیوباسیلوس فرواکسیدانها مورد بررسی قرار گرفت و تاثیر پارامترهای مختلفی از قبیل زمان واکنش، pH اولیه، غلظت دوغاب و نوع اسیدی که برای کاهش pH به کار می رود، مورد بررسی قرار گرفت . نتایج حاصله نشان می‌داد که میزان گوگرد زدایی رابطه‌ی مستقیم با زمان واکنش و رابطه‌ی عکس با غلظت دوغاب دارد. همچنین pH اولیه و نوع اسیدی که برای کاهش pH به کار می رود، از عوامل موثر در فرایند گوگرد زدایی بیولوژیک بودند.

کلمات کلیدی: زغال سنگ، گوگرد زدائی بیولوژیکی، تیوباسیلوس فرواکسیدانها

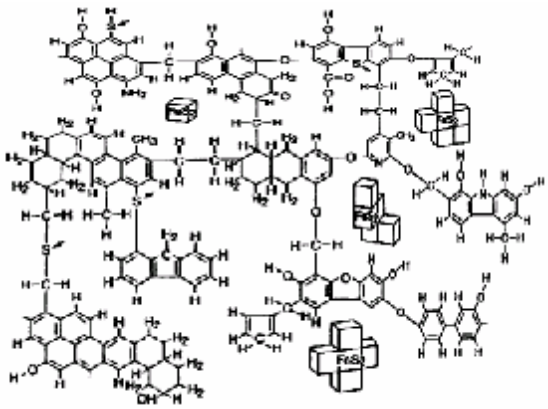
مقدمه

یکی از مهمترین ناخالصیهای موجود در زغال، گوگرد است که به اشکال مختلفی مشاهده می‌شود و میزان آن بین ۰/۵ تا ۱۱ درصد متغیر است. در واقع مواد اولیه زغال حاوی مقدار کمی گوگرد است (حدود ۰/۵ درصد) ولی پس از آنکه این مواد در طبیعت تحت تأثیر فعالیت میکرو ارگانیسمها قرار گرفتند، درصد گوگرد افزایش می‌یابد [۱].

به موازات توسعه روشهای فیزیکی و شیمیایی گوگردزدائی از زغال سنگ، تحقیقات وسیعی در ربع قرن اخیر برای حذف گوگرد از زغال سنگ به روشهای بیولوژیکی صورت گرفته است. در این تحقیقات گوگرد زدائی برای هر دو فرم گوگرد آلی و گوگرد پیریتی مدنظر بوده است. لیکن بطور خلاصه می‌توان بیان کرد که حذف گوگرد آلی چندان موفق نبوده است، در صورتیکه حذف گوگرد پیریتی موفقیت خوبی داشته و بخوبی با دیگر روشهای فیزیکی و شیمیائی رقابت می‌کند[۲].

گوگرد به دو صورت آلی و معدنی در زغال سنگ وجود دارد. مواد معدنی عمدتاً شامل سولفیدهای فلزی و بخار آب که از ساختمان شیمیایی زغال سنگ جدا می‌شوند، می‌باشند و یکی از ترکیبات عمدهٔ آن FeS_2 می‌باشد که بسته به ساختمان زغال سنگ به شکل پیریت و یا ماکروسیت ظاهر می‌شود. این ترکیبات معمولاً بصورت پیریت یا سولفید ساده وجود دارند که نظر به نوع زغال سنگ مقدار آن تقریباً از صفر تا بیش از ۱۰ درصد متغیر است. زغال سنگ بیتومینوس معمولاً دارای بالاترین مقدار پیریت می‌باشد. در مقایسه با این مقدار پیریت، گوگردی که بصورت سولفات وجود دارد، اندک است. بطوریکه معمولاً کمتر از ۰/۲٪ از گوگرد را تشکیل می‌دهد. اگرچه ممکن است این مقدار بعداً بعلت اکسیدشدن پیریت افزایش یابد. گوگردهای آلی وپیریتی فرم غالب گوگرد در زغال سنگ را تشکیل می‌دهند که در مجموع ۵ الی ۸ درصد از کل وزن زغال را شامل می‌شوند[۱].

پیریت، به شکل ذره و گاهی بصورت نوار در زغال‌سنگ وجود دارد و بعضی اوقات نیز به شکل گلوله یا کلوخه انباشته می‌شود اما اغلب بصورت ذرات بسیار ریز در زغال‌سنگ پخش شده است وهیچ پیوندی با ذرات زغال ندارد(شکل۱). گوگرد آلی موجود در زغال سنگ بصورت پیوند کووالانسی به ساختار بزرگ و پیچیده زغال اتصال یافته ودر نتیجه حذف ترکیبات آلی گوگرد در مقایسه با ترکیبات غیرآلی گوگرد مشکل‌تر است. ترکیبات آلی گوگردی موجود در زغال سنگ به دو صورت آلیفاتیک و حلقوی یافت می شوند[۳].



شکل۱- مدل ساختاری زغال سنگ

گوگردزدایی بیولوژیکی دارای جاذبهٔ خاصی است، زیرا این فرآیند دارای انرژی مصرفی پائینی بوده و در دمای پایین نیز صورت می‌گیرد و گوگرد بدون هدر رفتن زغال سنگ جدا می‌شود و در نتیجه در فرآیند تمیزسازی زغال سنگ با این روش اتلاف انرژی اضافی وجود ندارد. در واقع کلیه روشهای تمیزسازی شامل اتلاف انرژی است. زیرا مقدار زغال سنگ همراه با ذرات پیریت پراکنده در زغال سنگ حذف می‌شود. البته این اتلاف می‌تواند ذاتی باشد. مزیت اکسیداسیون بیولوژیکی مواد در این روش این است که گوگرد به شکل محلول می‌باشد و می‌تواند با رسوب دهی و یا جذب، حذف گردد و در نتیجه هیچگونه کربنی از دست نمی‌رود [۴].

براساس استاندارد تعیین شده در صنعت فولاد ایران، مقدار گوگرد در زغال‌سنگی که برای تولید کک متالورژی مصرف می‌گردد نباید بیش از ۱۵٪ باشد. در تجربیات کک‌سازی مشخص شده است که حدود ۸۰ تا ۹۵ درصد مقدار کل گوگرد زغال‌سنگ، در کک حاصله باقی می‌ماند و جنس و مرغوبیت آنرا تنزل می‌دهد. گوگرد باقیمانده در کک، در کوره بلند ذوب‌آهن وارد فلز گشته و آنرا ترد و شکننده ساخته و خاصیت چکش‌خواری و قابلیت تورق آنرا کاهش می‌دهد. علاوه بر این در حین تولید کک بخشی از گوگرد زغال بصورت گازهای SO_2 و SO_3 و سایر ترکیبات فرار گوگردی در می‌آیند که باعث آلودگی و مسمومیت محیط گشته و به محیط زیست صدمات جبران‌ناپذیری وارد می‌سازند. این مسئله در مورد نیروگاه‌های برق که از زغال سنگ بعنوان سوخت استفاده می‌نمایند اهمیت بیشتری می‌یابد. چون در حین احتراق زغال‌سنگ، بیشتر گوگرد به SO_2 و کمتر از هفت درصد آن به SO_3 اکسید می‌شود که باعث خوردگی تجهیزات و شبکه‌های انتقال گاز سوختی شده و همچنین معضل باران‌های اسیدی را می‌آفرینند [۵]. همچنین وجود گوگرد در زغال باعث افت حرارتی آن نیز می‌شود. مشخص شده است که وجود یک درصد گوگرد میتواند حدود ۶۰ کیلو کالری بر کیلوگرم حرارت سوختن زغال را پایین بیاورد [۶].

معادن زغال‌سنگ طبس از بزرگترین معادن زغال‌سنگ کشور می‌باشد که زغال آن دارای خاصیت کک‌شوندگی بالایی می‌باشد ولی این زغال‌سنگ بطور متوسط دارای درصد بالائی از گوگرد است و به همین دلیل است که میزان استفاده از این زغال در صنایع کشور محدود است و باید قبل از استفاده از این زغال میزان گوگرد موجود در آن را تا حد استاندارد کاهش داد. بعنوان مثال این مقدار باید به کمتر از ۱٪ کاهش یابد تا پس از احتراق در کوره بلند ذوب‌آهن اصفهان، دی اکسیدگوگرد تولید شده به کمتر از حد مجاز استاندارد برسد. سالانه مقدار زیادی کک جهت استفاده‌ی صنایع مربوطه به کشور وارد می‌شود که این امر خروج مقادیر زیادی ارز را به دنبال دارد و همین امر نشان دهنده‌ی لزوم استفاده از یک روش جهت کاهش میزان گوگرد موجود در زغال‌سنگ طبس و استفاده از آن در صنایع کشور است. در این مقاله استفاده از روش بیولوژیکی جهت کاهش میزان گوگرد موجود در زغال‌سنگ طبس مورد بررسی قرار گرفته است و تاثیر

پارامترهای مختلف از قبیل زمان واکنش، pH اولیه، غلظت دوغاب و نوع اسیدی که برای کاهش pH به کار می رود، بر این فرآیند مطالعه گردید.

مکانیزم بازیافت گوگرد معدنی

فرآیند اکسیداسیون سولفیدهای معدنی را می‌توان به صورت خلاصه با واکنش زیر نشان داد [۷]:

$$MeS + ۲\ O_۲ \longrightarrow MeSO_۴$$

در مکانیزم بازیافت پیریت از زغال سنگ فرآیند فوق با واکنشهای زیر جایگزین می‌شود.

۱-باکتریها پیریت را اکسیده می‌کنند.

$$۲\ FeS_۲ + ۷\ O_۲ + ۲\ H_۲O \xrightarrow{\text{میکرو ارگانیسمها}} ۲\ FeSO_۴ + ۲\ H_۲SO_۴$$

۲-سپس سولفات آهن تشکیل شده در حضور باکتریها به سولفات آهن اکسید می‌شود:

$$۲\ FeSO_۴ + \frac{1}{2}O_۲ + H_۲SO_۲ \xrightarrow{\text{میکرو ارگانیسمها}} Fe_۲(SO_۴)_۳ + H_۲O$$

۳-سپس سولفات آهن تشکیل شده ، سبب اکسیداسیون شیمیایی گوگرد موجود در پیریت می‌شود.

$$FeS_۲ + Fe_۲(SO_۴)_۳ \xrightarrow{\text{میکرو ارگانیسمها}} ۳\ FeSO_۴ + ۲\ S$$

۴-گوگرد عنصری حاصله توسط باکتریها اکسید می‌شود.

$$S + \frac{3}{2}O_۲ + H_۲O \xrightarrow{\text{میکرو ارگانیسمها}} H_۲SO_۴$$

واکنش اکسیداسیون کلی را می‌توان بصورت زیر بیان نمود [۴].

$$۴\ FeS_2 + ۱۵\ O_2 + ۲\ H_۲O \xrightarrow{\text{میکرو ارگانیسمها}} ۲\ Fe_۲(SO_۲)_۳ + ۲\ H_۲SO_۴$$

مواد و روشها

نمونه های زغال سنگ

در این تحقیق از زغال سنگ پر گوگرد معادن پروده ی طبس که میزان گوگرد کل آن درحدود ٪۳/۲ و میزان گوگرد پیریتی آن بین ٪۷۵-٪۷۰ می باشد، استفاده گردید. توضیح اینکه نمونه‌های زغال مصرفی فاقد گوگرد سولفاته بود. اندازه ی زغال مورد استفاده جهت فرآیند میکروبی کمتر از ۰/۵ mm بود.

میکروارگانیسمهای مورد استفاده

در این مطالعه thiobacillus ferrooxidans (PTCC 1647) جهت گوگرد زدایی از زغال سنگمورد استفاده قرار گرفت. کشت این باکتریها در دمای ۳۰°C و در محیط 9K با ترکیبی مطابق با جدول (۱) که pH آن توسط اسیدسولفوریک به مقدار ۲ رسانده شده بود، صورت پذیرفت.

جدول ۱ - مواد ومیزان آنها در محیط 9K

ترکیب	$FeSO_4.7H_2O$	$(NH_4)_2SO_4$	$MgSO_4.7H_2O$	K_2HPO_4	KCl
مقدار(gr/l)	۴۴/۲	۳/۰	۰/۵	۰/۵	۰/۱

روش آزمایش

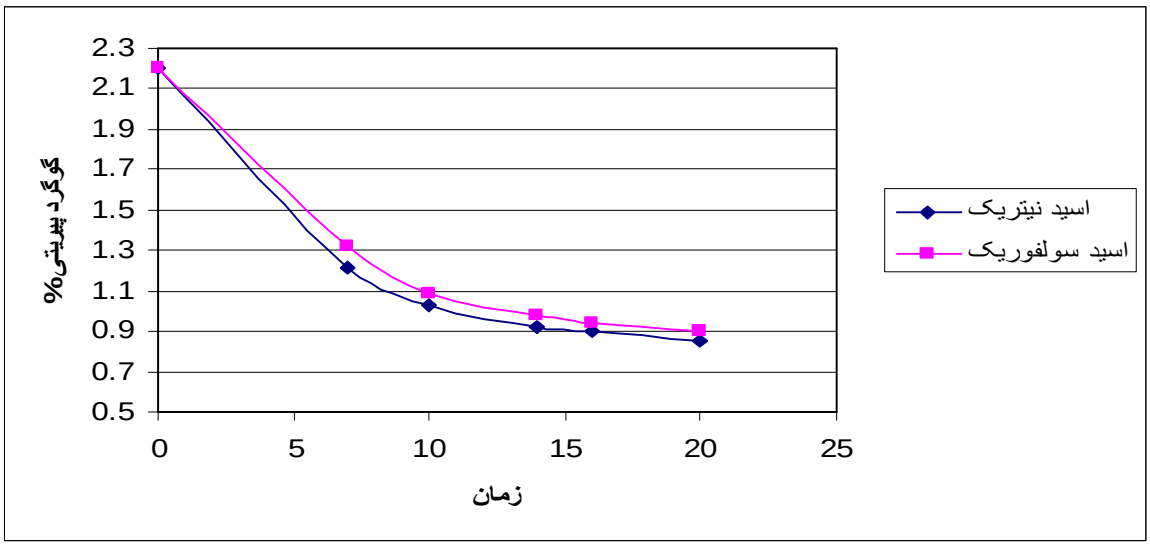
در ابتدا باکتریها در یک ارلن ۲۵۰ cc حاوی محلول 9K ،در یک دستگاه انکوباتور شیکر با دمای ۳۰ °C و سرعت گردش ۱۳۰ دور در دقیقه ،رشد و پرورش داده می شوند تا پس از مدتی یک محیط کشت غنی از باکتری (10^8 cell/ml) حاصل شود. سپس ۱۰cc از این محیط کشت به ۹۰cc سوسپانسیون زغال سنگ که دارای غلظتهای متفاوتی می‌باشند و pH آن توسط اسید کاهش یافته، اضافه می شود و این نمونه‌ها در یک دستگاه انکوباتور شیکر با دمای ۳۰ °C و سرعت گردش ۱۳۰ دور در دقیقه قرار می‌گیرند تا عمل گوگرد زدایی صورت پذیرد . نمونه‌ها پس از زمان معین فیلتر شده و چند مرتبه با آب مقطر شسته می‌شوند و پس از خشک شدن میزان گوگرد آنها اندازه‌گیری می‌شود.

میزان گوگرد کل و ترکیبات گوگردی موجود در نمونه‌های زغال سنگ قبل و بعد از فرآیند گوگرد زدایی بوسیله تستهای استاندارد ASTM D2492 انجام گرفت.

نتایج وبحث

تاثیر زمان واکنش

همانطور که انتظار می‌رود ،افزایش زمان باعث افزایش میزان گوگرد زدایی می‌شود ولی همانطور که در شکل ۲ نیز مشاهده می‌شود، پس از مدتی سرعت واکنش کاهش می‌یابد.

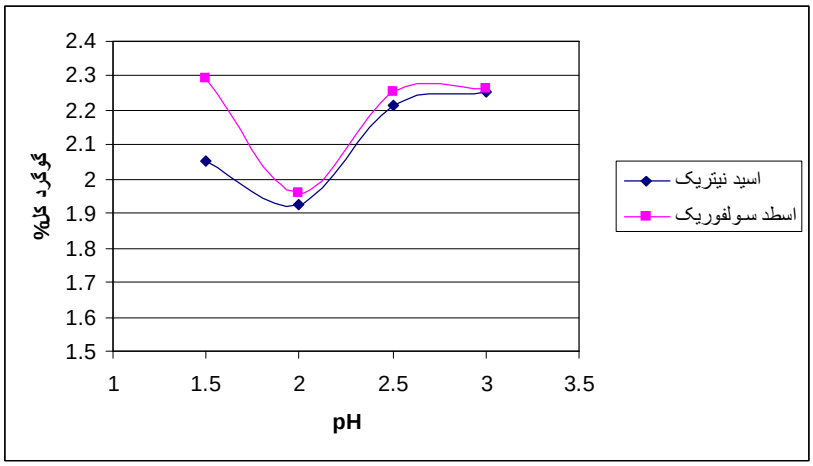


شکل ۲- تاثیر زمان واکنش بر گوگردزدایی

تاثیر pH اولیه

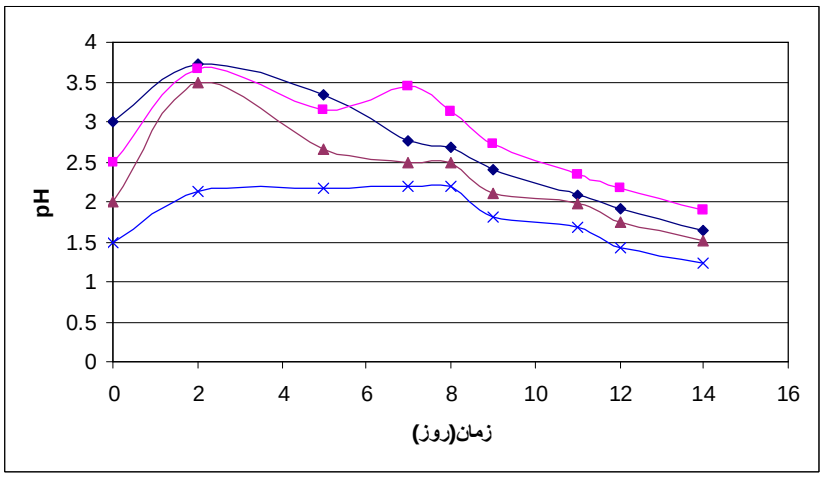
pH اولیه تاثیر زیادی در روند این واکنش دارد. همانطور که گفته شد در فرآیند گوگردزدایی بیولوژیک، زغال سنگ در تماس مستقیم با یک محیط اسیدی حاوی نمکهای معدنی قرار دارد. pH اولیه بین ۱/۵ تا ۲/۵ نه تنها فاز تاخیر باکتریها را کاهش می دهد بلکه مانع رسوب ژاروسیتها و دیگر کانیهای آهن (II) که از عوامل بازدارنده ی اکسیداسیون پیریت موجود در زغال هستند، روی سطح زغال می شود. تشکیل رسوب بر سطح زغال مانع حمله ی باکتریها به ذرات پیریت همراه با زغال می شود[۸].

در شکل ۳ میزان گوگرد کل موجود در نمونه‌ها بر حسب pH اولیه پس از ۱۴ روز نشان داده شده است. همانطور که در شکل نیز مشاهده می‌شود، بهترین pH اولیه برای فرآیند گوگردزدایی میکروبی در حدود ۲ می‌باشد و در این حالت بیشترین بازیافت گوگرد را خواهیم داشت.

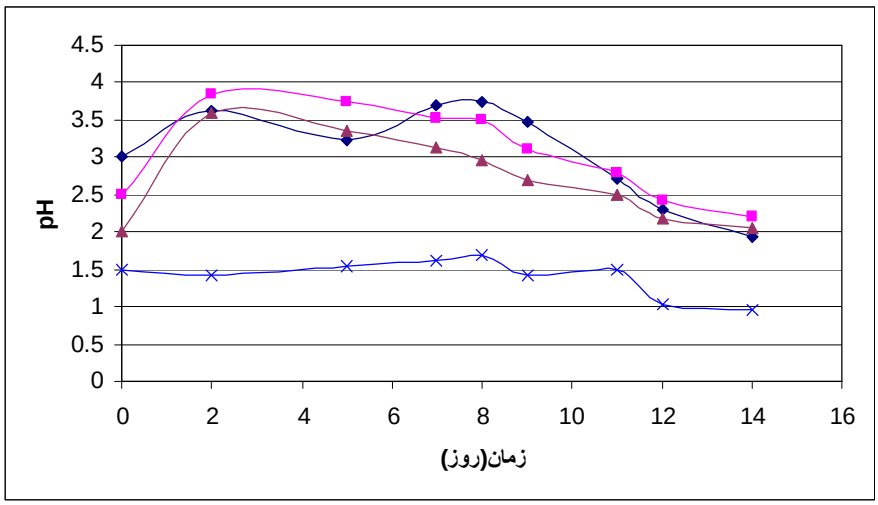


شکل ۳- تاثیر pH اولیه بر گوگردزدایی

روند تغییرات pH ، در شکلهای ۴ و ۵ نشان داده شده است. افزایش اولیه‌ی pH بدلیل خواص بازی زغال می‌باشد[۹] و کاهش pH نیز بدلیل تشکیل اسید سولفوریک است که قبلا به آن اشاره شد.



شکل ۴- روند تغییرات pH (استفاده از اسید سولفوریک جهت کاهش pH)



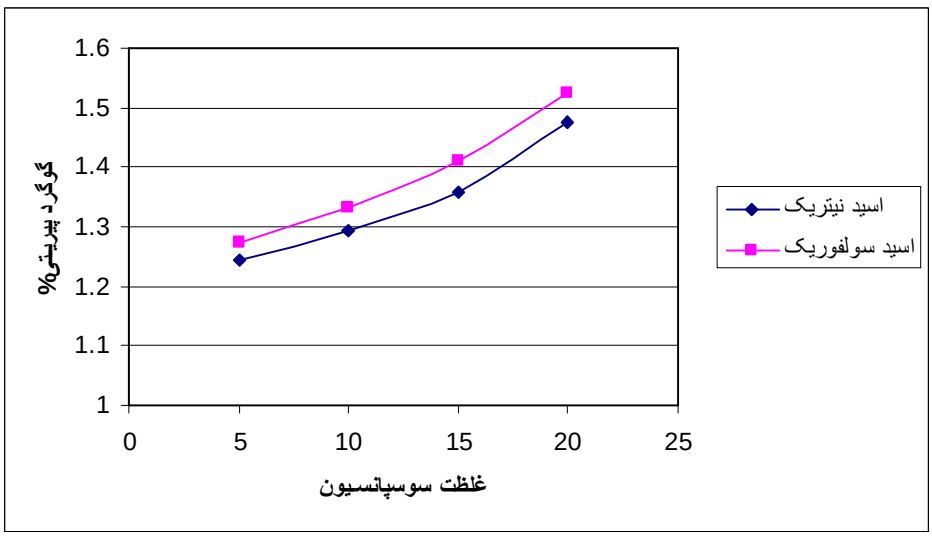
شکل ۵ - روند تغییرات pH (استفاده از اسید نیتریک جهت کاهش pH)

تاثیر غلظت دوغاب

برای ارزیابی جنبه ی اقتصادی فرآیند لازم است که غلظت زغال در محلول نیز مورد بررسی قرار گیرد. غلظتهای بالای زغال میزان اکسیداسیون را کاهش می دهد و غلظتهای بیشتر از ٪۲۰ بعنوان یک عامل بازدارنده ی رشد میکرو ارگانیسمها گزارش شده اند [۱۰].

البته ساختار و توزیع پیریت در زغال ، نقش عمده ای را در گوگرد زدایی بیولوژیکی بازی می کند. این یافته ها ممکن است در انتخاب نوع زغال جهت فرآیند گوگرد زدایی میکروبی اهمیت داشته باشند. البته، نمی توان تشخیص داد که یک زغال جهت فرآیند میکروبی نسبت به زغال دیگر برتری دارد[۱۱].

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، کاهش غلظت دوغاب باعث افزایش میزان گوگرد زدایی می‌شود. دلیل این امر افزایش سطح تماس میکروارگانیسمها با ذرات زغال در غلظتهای پایین می‌باشد.



شکل۶- تاثیر غلظت دوغاب

تاثیر نوع اسید مصرفی جهت کاهش pH

همانطور که در شکلهای ۲، ۳ و ۶ مشاهده می‌شود، در مواردی که از اسید نیتریک برای کاهش pH استفاده شده است، میزان گوگردزدایی تاحدودی بیشتر بوده است

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان بصورت زیر دسته‌بندی نمود:

۱. میکروارگانیسمهای مربوطه فقط گوگرد پیریتی را تحت تاثیر خود قرار می‌دهند.

۲. با افزایش زمان واکنش، میزان گوگردزدایی افزایش یافته ولی سرعت انجام واکنش به تدریج کاهش می‌یابد

۳. بهترین pH اولیه که منجر به بیشترین میزان گوگردزدایی می‌شود، برابر با ۲ است.

۴. در ابتدای فرآیند بدلیل خواص بازی زغال‌سنگ، pH محلول افزایش می‌یابد و پس از آن بدلیل تشکیل اسید سولفوریک، pH محلول کاهش می‌یابد.

۵. کاهش غلظت دوغاب سبب افزایش میزان گوگردزدایی می‌شود.

۶. استفاده از اسید نیتریک جهت کاهش pH تاثیر بهتری بر میزان گوگردزدایی نسبت به اسید سولفوریک دارد.

۷. با استفاده از روش بیولوژیکی و پس از ۲۰ روز میزان گوگرد کل و گوگرد پیریتی به ترتیب در حدود ٪۵۰ و٪۶۵ کاهش یافت.

منابع و مراجع

۱. تکنولوژی زغال شویی – دکتر بهرام رضایی

2. Schippers A., Rohwerder T., Sand W.;" Intermediary sulfur compounds in pyrite oxidation: implications for bioleaching and biodepyritization of coal"; Appl. Microbiol. Biotechnol; 1999; 52; 104-110.

3. Prayuenyong P.; "Coal biodesulfurization processes"; Songklanakarin J. Sci. Technol 2002, 24(3); 493-507.

۴. زغال سنگ و بیوتکنولوژی – دکتر قاسم نجف پور –دانشگاه هرمزگان

5. Ely F.G. and Banhart D.H.;"Coal ash-its effect on Boiler availability"; chapter 19, John wiley and sons Inc.; New york; 1963.

۶. کبیر زاده اسداله، "کیفیت زغال‌سنگ، وزارت معادن و فلزات، اسفند ۱۳۷۰.

7. Fabianska M.J., Lewinska-Preis L., Galimska-Stypa R., "Microbial alternation organic matter of coal during biological desulphurization "; Fuel; 2002; 82.

8. Acharya C., Kar C.N., Sukla L.B.; " Bacterial removal of sulphur from three different coals "; Fuel 2001;80;2207-2216.

9. Moran A., Aller A., Cara J., Martinez O., Encinas J.P., Gomez E.; " Microbiological desulfurization of column-packed coal "; Fuel Processing tech.;1997; 52;155-164

10. Beyer M., Ebner H.G., klein J.; "Influence of pulp density and Bioreactor Design in Microbial Desulphurization of coal, Appl Microbial biotechnol ;1986; 24 ;342-344.

11. Olsson G,Holst O, Karlson HT, "Microbial Desulphurization of different coal type", Coal Sci.; 1995;1; 1741-4.