

گوگردزدایی از نمونه زغال سنگ معدن مزینوی طبس با ترکیبی از فلوتاسیون و لیچینگ با پتاس/متانول

عبدالصمد زرین قلم مقدم
دانشیار
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی،
دانشگاه تربیت مدرس

خرامان رامی
دانشجوی کارشناسی ارشد
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه
تربیت مدرس

محمود عبداللهی
استادیار

گروه مهندسی فراوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

چکیده

زغال سنگ مزینو دارای خاکستر بالا و دو نوع گوگرد آلی و غیر آلی است که می توان با روش های فیزیکی- شیمیایی و شیمیایی، گوگرد و خاکستر آن را کاهش داد. فلوتاسیون، روش فیزیکی- شیمیایی است که قادر به حذف گوگرد غیر آلی و خاکستر زغال در حد بالایی است. در این پروژه با استفاده روش فلوتاسیون، در pH های قلیایی و در حضور یون مس، حدود ۸۳٪ از خاکستر، ۷۲٪ از گوگرد غیر آلی و ۶۳٪ از گوگرد کل نمونه زغال سنگ مزینو کاهش یافت. بازیابی زغال در این مرحله حدود ۷۳٪ بود. سپس با مخلوط پتاس و متانول، نمونه، فلوته شده زغال سنگ مزینو لیچ گردید که حدود ۳۳٪ از گوگرد کل و ۸٪ از خاکستر نمونه فلوته شده در این مرحله حذف شد. با این دو روش مجموعاً ۸۲،۵۰٪ گوگرد و ۸۲،۳۴٪ خاکستر زغال حذف شده است که در مقایسه با تحقیقات صورت گرفته توسط سایرین نتایج به دست آمده، منحصر به فرد است.

کلمات کلیدی

گوگرد زدایی، لیچینگ، فلوتاسیون، زغال سنگ مزینو، پتاس، یون مس

Desulphurization of Mezino Coal Using Combination of 'Flotation' and 'Leaching with KOH/Methanol'

A. Zarringhalam Moghaddam
Associate Professor
Chemical Engineering Department,
Tarbiat Modarres University

K. Rami
M.Sc Student
Chemical Engineering Department,
Tarbiat Modarres University

M. Abdollahy
Assistant Professor
Mineral Processing Engineering Department,
Tarbiat Modarres University

Abstract

Mezino coal contains a high percentage of ash and both organic and inorganic sulfur. The ash and sulfur contents can be reduced using physical-chemical and chemical methods. 'Flotation' is a physical-chemical method which is quite capable of reducing inorganic sulfur and ash content of coal. In this research, reducing the ash content of Mezino coal by 83%, inorganic sulfur by 72% and its total sulfur content by 63% using flotation in an alkaline pH and in the presence of copper ion as an activator was successful. The coal recovery was 73%. The coal concentrate obtained from flotation was leached using KOH/Methanol mixture and its total sulfur and ash contents were reduced by approximately 33% and 8%, respectively. Hence, using combination of the two mentioned methods, the total sulfur and ash contents of coal were reduced by 82.50% and 82.34%, respectively. It is an unprecedented results compared to the previous work.

Key Words

Desulphurization, Leaching, Flotation, Mezino Coal, Potassium Hydroxide, Copper Ion

مقدمه

زغال سنگ به عنوان منبع انرژی بدون آلاینده و جایگزین نفت و گاز در بیشتر کشورها مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است. این سوخت به دلیل دارا بودن ارزش حرارتی بالا می‌تواند به عنوان یک مولد حرارتی در صنعت مورد استفاده قرار گیرد. هم‌اکنون نیز در بیشتر کشورهای جهان که فاقد ذخایر گاز و نفت می‌باشند، از زغال سنگ در صنایع ذوب آهن و نیروگاه‌ها و نیز در سوخت خانگی به صورت بریکت استفاده می‌شود.

زغال سنگ حاوی مقادیر قابل توجهی ناخالصی است که گاهی باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی و فرایندی در چرخه استفاده می‌شود. از این رو مطالعات مختلفی در باره کاهش این آلاینده‌ها (خاکستر، گوگرد، ترکیبات سیلیس و...) به انجام رسیده است. از مهم‌ترین این آلاینده‌ها گوگرد است که می‌تواند در حین احتراق به صورت گاز SO_2 و H_2S آزاد شود و تولید باران‌های اسیدی کند. همچنین باعث صدمه زدن به محصولات کشاورزی، بر هم زدن تعادل لایه ازن، خوردگی تأسیسات و تجهیزات فلزی و نیز مسمومیت‌های تنفسی می‌شود.

گوگرد زغال سنگ به دو شکل آلی و غیرآلی وجود دارد که می‌توان با روش‌های مختلفی آنها را کاهش داد. گوگرد غیر ارگانیک معمولاً به صورت سولفات و سولفید است که با روش شناورسازی می‌توان آن را جدا نمود. گوگرد آلی در ساختمان زغال درگیر است که با روش‌های شیمیایی حداکثر تا ۵۰ درصد جدا می‌گردد.

با روش‌های فیزیکی - شیمیایی و شیمیایی می‌توان مقدار خاکستر و گوگرد زغال سنگ را تا حد قابل قبولی کاهش داد. یکی از روش‌های متداول گوگرد زدایی لیچینگ است. زغال را با اسید یا باز مخلوط و در حرارت یا اختلاط، گوگرد آن را حذف می‌کنند. نوع حلال بستگی به نوع گوگرد درون زغال دارد. برای کاهش گوگرد پیریتی (سولفید آهن) معمولاً از روش لیچینگ مستقیم با اسید استفاده می‌کنند. این روش قوی‌ترین و موثرترین روش در حذف ترکیبات فلزی زغال است [۱] که از اسید نیتریک به عنوان حلال استفاده می‌شود. به این منظور زغال با اسید در غلظت‌های مختلف و در دمای‌های مختلف همزده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط اسید ۵٪، دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳۰ دقیقه، ۷۸٪ از گوگرد حذف می‌شود. در صورتی که اگر نمونه با اسید کلریدریک لیچ شود، حذف گوگرد در مدت ۵ دقیقه به ۸۸٪ نیز می‌رسد. افزون بر این با کاهش اندازه ذرات، مقدار حذف گوگرد نیز افزایش می‌یابد. در دمای ۹۰ درجه و شرایط بهینه آزمایش، غلظت اسید نیتریک ۲۰٪ و مقدار حذف ۷۵٪ است. در عملیات لیچینگ با اسید کلریدریک مقدار حذف در مدت ۵ دقیقه به ۷۷٪ می‌رسد [۲]. Semra Karaca [۳] فرایند لیچینگ با اسید نیتریک را برای نمونه زغال سنگ معدن Ashkal ترکیه انجام داد. در این آزمایش نمونه‌های زغال با اسید نیتریک مخلوط و در دماهای ۲۵ تا ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت صفر تا ۳ ساعت همزده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین مقدار حذف در دمای جوش اسید (۱۰۳ درجه سانتی‌گراد) و غلظت ۲۵٪ صورت می‌گیرد که تقریباً تمام گوگرد پیریتی و سولفات‌های موجود در زغال را حذف می‌کند. R. Alvarez و همکارانش [۴] مشاهده کردند که اسید نیتریک باعث کاهش سریع گوگرد پیریتی و سولفات‌های می‌شود اما نتایج FT-IR در باره زغال‌های فراوری شده با این اسید نشان می‌دهد که در دماهای بالا ظرفیت اکسیژن‌گیری زغال بالا می‌رود و اکسیژن‌گروه نیتراتی به

صورت گروه کربونیل در ساختمان زغال ظاهر می شود. نیتروژن نیز جانشین دو هیدروژن مجاور غیر پیوندی زغال می شود و به صورت نیتروژن آروماتیکی باعث نیتراشه شدن زغال می گردد. برای این در مواقعی که حفظ خواص مطلوب زغال و ساختمان ظاهری آن اهمیت دارد؛ از لیچینگ با اسیدنیتریک احتراز می گردد. روش دیگری که توسط گروه Peter K.K.Louie [5] اجرا شد جداسازی گوگرد سولفاتی زغال با اسید فرمیک است. در این فرایند چهار نوع زغال با اسید کلریدریک تحت فشار هوا و نیتروژن در دماهای محیط، 95°C و دمای جوش لیچ شد. راندمان حذف گوگرد در این شرایط 83% بود. همین آزمایش برای اسید فرمیک نیز اجرا شد. نتایج تقریباً برای هر دو اسید یکسان، ولی سرعت واکنش اسید فرمیک کمتر از اسید کلریدریک بود. افزون بر این اسیدفرمیک در حذف گوگرد سولفاتی انتخابی تر عمل می کند. در فرایند لیچینگ زغال سنگ، علاوه بر اسید از بازها نیز به عنوان حلال استفاده می شود. نتایج مطالعات نشان داده است که می توان بوسیله $\text{NaOH } 10\%$ و در دماهای 250°C و فشارهای بالا ($0/6$ تا $2/5$ مگاپاسکال)، خاکستر زغال را از 98% تا $0/7$ درصد کاهش داد. حالت دیگر پاک سازی زغال، استفاده از مخلوط سود با پتاس تحت فشار جو و دماهای بالا حدود 400°C است. در دماهای بالای 150°C گوگرد آلی شروع به خارج شدن از ساختمان زغال می کند. S.Mokhreji [6] این کار را با سود 16% و اسید 10% در دمای 95°C و مدت زمان ۸ ساعت اجرا کرد. نتیجه کار حذف کامل گوگردهای سولفاتی و پیریتی و 10 تا 15% از گوگرد آلی بود. در ایران مزدا بیگلری [7] کار مشابهی برای گوگرد زدایی زغال کرده است. در این کار، زغال با سود 35% پالپ 20% را تشکیل داده است و در دمای 120°C به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. در نتیجه حدود 15% از گوگرد کل و 38% از خاکسترکاسته شد. با افزایش دما مقدار گوگرد زدایی افزایش می یابد. Lolja و Saimir A. [8] از پتاس برای گوگرد زدایی زغال های کم ارزش استفاده کردند. در این روش نمونه زغال را با پتاس ۱ مولار به مدت ۲ ساعت و در شرایط محیط مخلوط کردند. با استفاده از این روش در نهایت حدود 50% از گوگرد از زغال خارج شد. چنانچه مشاهده می شود که بازها قادر به حذف گوگرد آلی زغال نیز هستند. کار مشابهی در دماهای 95°C تا 150°C توسط Samit Mukherie و همکارانش [10,9] صورت گرفت که 26 تا 53% حذف گوگرد در این محدوده دمایی حاصل شد. حدود 37% از گوگرد آلی در این روش حذف می شود. مخلوط پتاس و متانول نیز به عنوان حلال گوگرد در فرایند لیچینگ مورد استفاده قرار می گیرد.

Charutawai Krittka [11] نمونه های زغال سنگ را به یک راکتور انتقال می دهد و فرایند تحت گاز نیتروژن به انجام می رسد. گاز اتانول در شرایط دمای 350°C ، فشار $8/27$ مگاپاسکال و مقدار 120 میلی لیتر به ازای هر کیلوگرم زغال و 5 گرم پتاس به ازای هر لیتر محلول به راکتور تزریق می شود. زغال به مدت ۱ ساعت همزده می شود و سپس فیلتر و خشک می شود. با تغییر دما مقدار حذف گوگرد تغییر می کند؛ به گونه ای با افزایش دما از 350°C به 400°C مقدار حذف از 30 تا 59 درصد تغییر می کند.

روش دیگری نیز مشابه روش بالا وجود دارد؛ با این تفاوت که از متانول به جای اتانول استفاده می شود. در این حالت مقدار حذف گوگرد از 33 تا 53 درصد با تغییر دما از 400°C تا 450°C تغییر می کند. S.Ratanakandilok [12] نیز روشی مشابه به کار گرفت که در آن از پتاس و متانول برای گوگرد زدایی زغال استفاده کرد. مقدار متانول 2 درصد و مقدار پتاس $0/25$ گرم به ازای هر گرم زغال است. مخلوط یک ساعت در دمای 150°C همزده می شود و در نهایت پس از فیلتر کردن خشک می شود. مقدار حذف گوگرد در این روش 58 درصد است. با اینکه مواد و روش کار مانند دو روش بالا است ولی به دلیل پایین بودن شرایط دما و فشار؛ از نظر اقتصادی قابل قبول تر است. همین آزمایش توسط مخلوط آب و متانول نیز اجرا می شود. زمانی که فرایند در دمای 150°C و با مقدار متانول 5% صورت می گیرد، در مدت 60 دقیقه مقدار حذف گوگرد به 33% و در مدت 90 دقیقه به 45% می رسد. در صورتی که غلظت متانول 10% باشد؛ در همین دما و زمان مقدار حذف به 31 و 27% کاهش می یابد. برای حذف گوگرد از مخلوط پراکسید هیدروژن و اسید سولفوریک نیز استفاده شده است [13].

به دلیل گران بودن روش شیمیایی، در این تحقیق از ترکیب روش های فلوتاسیون و لیچینگ برای گوگرد زدایی زغال سنگ معدن مزینوی طبس استفاده شده است.

۱- مواد، روش ها و تجهیزات مورد استفاده

۱-۱- مواد اولیه مورد استفاده

- ۱-۱-۱- زغال سنگ: برای این آزمایش نمونه زغال سنگ از لایه کیلومتر ۱۱ معدن مزینوی طیس انتخاب شد.
- ۱-۱-۲- روغن کاج به عنوان کف ساز، گازوئیل به عنوان کمک کلکتور و بهبود دهنده خواص سطحی زغال و سولفات مس ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) ساخت شرکت مرک آلمان به عنوان فعال کننده پیریت در فلوتاسیون زغال استفاده شد.
- ۱-۱-۳- کلرید باریم، کربنات سدیم، هیدروکسید منیزیم، اسید کلریدریک، متیل اورنج، آمونیاک، برم، اتانول و اسیدنیتریک، ساخت شرکت مرک آلمان، برای اندازه گیری انواع گوگرد موجود در زغال با روش ASTM مورد استفاده قرار گرفتند.
- ۱-۱-۴- پتاس و متانول، ساخت شرکت مرک آلمان، در فرایند لیچینگ برای حذف گوگرد از این مواد استفاده شد.

۲-۱- تجهیزات مورد استفاده

۱-۲-۱- سنگ شکن فکی

در این کار از سنگ شکن ساخت شرکت دانش فراوران استفاده شد که از جنس فولاد است. ظرفیت این دستگاه ۳۰۰-۲۰۰ کیلوگرم بر ساعت است. اندازه ذرات ورودی کمتر از ۹۰ میلی متر است و قابلیت خرد کردن ذرات را تا ۱۵ الی ۲ میلی متر را دارد.

۲-۲-۱- آسیای گلوله ای - میله ای

دستگاه از جنس فولاد و به شکل استوانه است. اندازه آسیای گلوله ای ۲۰۰ میلی متر قطر \times ۲۱۰ میلی متر ارتفاع و آسیای میله ای به قطر ۱۵۷ میلی متر \times ۳۵۰ میلی متر ارتفاع هستند.

۳-۲-۱- سرنده

برای این کار از سرندهای استاندارد ASTM استفاده شد.

۴-۲-۱- دستگاه فلوتاسیون

این دستگاه از جنس فولاد است و ظرفیت آن ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ گرم است. دارای همزن فولادی در دو اندازه با سرعت ۳۰۰-۰ دور در دقیقه، کنترل سرعت الکترونیکی و سلول فلوتاسیون در ۴ حجم است.

۵-۲-۱- گرمکن مگنت دار

دستگاه قادر به گرمایش مواد تا $100^{\circ}C$ است. در آزمایشگاه از گرمکن ساخت شرکت شیمی فن استفاده شد.

۶-۲-۱- کوره الکتریکی

برای احتراق نمونه زغال تا دمای $950^{\circ}C$ (در آنالیزهای زغال) از این دستگاه استفاده شد. این دستگاه ساخت شرکت آذرکوره، با ظرفیت دو لیتر و ماکزیمم دمای $1200^{\circ}C$ است.

۷-۲-۱- گرمخانه (اون) الکتریکی

دستگاه مورد نظر ساخت شرکت Laboven و دارای تنظیم زمان ۱۲۰ دقیقه ای و ماکزیمم دمای $250^{\circ}C$ است. دستگاه قابلیت تنظیم دما و زمان را دارد.

۸-۲-۱- راکتور COD

برای اجرای آزمایش های لیچینگ و تأمین درجه حرارت بالای $100^{\circ}C$ برای محلولهای آبی به کار برده شد. این دستگاه ساخت شرکت HACH بوده و ماکزیمم دمای آن $150^{\circ}C$ است. قابلیت تنظیم دما و زمان را نیز دارد.

۹-۲-۱- دستگاه جذب اتمی

برای تعیین پیریت موجود در زغال، مقدار آهن موجود در نمونه، از دستگاه جذب اتمی مدل PU1100X ساخت شرکت PHILIPS استفاده شد.

۱۰-۲-۱- دستگاه pH متر

برای نشان دادن pH مخلوط داخل سلول فلوتاسیون و تنظیم آن به مقدار دلخواه استفاده می شود.

۱-۲-۱- صافی تحت خلاء

با استفاده از این دستگاه بعد از عمل فلوتاسیون، محصولات، آب‌گیری و خشک می‌شود. حجم دستگاه مورد استفاده ۲۴/۶ لیتر، قطر آن ۳۰/۴ سانتی متر و سطح فیلتراسیون آن ۷۲۵/۸ سانتی متر مربع است. جنس آن از فولاد ضد زنگ است.

۱-۲-۱- تقسیم کننده مخروطی

از این دستگاه برای تقسیم تصادفی نمونه‌ها و تهیه نمونه معرف استفاده شد. به این صورت که در هر مرحله نمونه به دو قسمت یکسان و مساوی تقسیم می‌شود و با ادامه دادن این فرایند مقدار نمونه مورد نیاز به دست می‌آید.

۱-۳-۱- آنالیزهای مورد نیاز

۱-۳-۱- اندازه گیری رطوبت

$$S_p = \frac{F * A * V * C * P * (T - B)}{W} = \frac{1.48 * 20 * 100 * 10^{-6} * 100 * (5 - 0)}{2} = 0.74\% \quad (3)$$

S_p : درصد گوگرد پیریتی

F: ضریب بدون بعد ۱/۴۸. نسبت استوکیومتری گوگرد به آهن در FeS_2

A: ضریب بدون بعد ۲۰. ضریب رقیق کردن محلول لازم برای جذب اتمی

V: ۱۰۰ میلی لیتر. حجم محلول جذب اتمی

C: 10^{-6} تبدیل واحد گرم به میکروگرم

P: ضریب بدون بعد ۱۰۰. برای تبدیل ارقام به درصد

T: غلظت آهن در نمونه زغال بر حسب $\mu g/ml$

B: غلظت آهن در نمونه بلنک بر حسب $\mu g/ml$

W: وزن نمونه اولیه زغال (گرم)

۲-۳-۱- گوگرد آلی

گوگرد آلی را از تفاضل گوگرد پیریتی و سولفاتی از گوگرد کل به دست می‌آورند. مقدار گوگرد آلی موجود در نمونه مزینو در جدول ۱ ارائه شده است.

$$S_o = S_t - (S_s + S_p) = 2.36 - (0.33 + 0.74) = 1.29\% \quad (4)$$

۲- تهیه و شناسایی نمونه

نمونه مورد آزمایش از کیلومتر ۱۱ معدن زغال سنگ مزینوی طبس تهیه شد و پس از انتقال به آزمایشگاه به مدت چند روز در دمای آزمایشگاه خشک شد. زغال سنگ خشک شده با دستگاه سنگ شکن فکی به اندازه‌های ریز خرد شد. پس از این مرحله در هر کدام از آزمایش‌ها و آنالیزها، ذرات زغال در آسیای میله‌ای به اندازه‌های دلخواه آسیا و با تقسیم‌کننده مخروطی به مقادیر مورد نیاز تقسیم شدند. جدول ۱ و ۲ حاوی نتایج آنالیز نمونه زغال سنگ مزینو می‌باشد.

جدول (۱) آنالیز تقریبی نمونه زغال سنگ مزینو.

اجزای اصلی	درصد (%)
خاکستر	۳۳/۵۷
مواد فرار	۱۶/۲۰
رطوبت	۰/۹۱
کربن ثابت	۴۹/۳۲
جمع	۱۰۰

جدول (۲) آنالیز عنصری نمونه زغال سنگ مزینو.

اجزای اصلی		درصد وزنی
C		۵۲/۳
N		۱/۴
H		۳
S	آلی	۱/۲۹
	پیریتی	۰/۷۴
	سولفاتی	۰/۳۳
O		۶/۳۷
خاکستر		۳۲/۵۷
جمع		۱۰۰
ارزش حرارتی (kcal/kg)		۵۲۶۴

۳- آزمایش ها

برای حذف گوگرد از زغال سنگ معدن مزینوی طبس از ترکیب روشهای فلوتاسیون و لیچینگ استفاده شد. ابتدا گوگرد نمونه تا حد امکان با روش فلوتاسیون کاهش داده شد و سپس نمونه بدست آمده از این مرحله، مورد لیچینگ قرار گرفت تا گوگرد بیشتری از نمونه‌ها حذف شود که ذیلاً به شرح این روش ها پرداخته می‌شود:

۳-۱- فلوتاسیون

[۱۴] T.K.Dichmann و J.A.Finch برای حذف پیریت موجود در کانه‌ها از یون سولفات مس استفاده کردند. در این تحقیق سعی شده است تا از روش جدیدی برای پیریت زدایی زغال استفاده شود. به همین دلیل هنگام فلوتاسیون، سولفات مس نیز به پالپ فلوتاسیون اضافه شد تا تأثیر آن بر حذف پیریت مورد بررسی شود. برای اجرای فلوتاسیون نمونه مورد نیاز با استفاده از استاندارد ASTM D-2234 تهیه شد و آرایه L9 به کمک روش تاگوچی تعریف شد. تاثیر متغیرهای pH و غلظت یون مس در این آزمایش بررسی شد.

جدول (۳) تعریف و تغییرات پارامترها در روش تاگوچی برای فلوتاسیون زغال سنگ مزینوی ۲.

Level 3	Level 2	Level 1	متغیر	
۹	۸	۷	pH	A
۱۵/۸	۶/۴	۰	غلظت یون مس (گرم بر کیلوگرم زغال)	B

جدول (۴) طراحی آزمایش به روش تاگوچی برای فلوتاسیون زغال سنگ مزینوی ۲.

شماره آزمایش	A = pH	غلظت یون مس (گرم بر کیلوگرم زغال) = B
۱	۷	۰
۲	۷	۶/۴
۳	۷	۱۵/۸
۴	۸	۰
۵	۸	۶/۴
۶	۸	۱۵/۸
۷	۹	۰
۸	۹	۶/۴
۹	۹	۱۵/۸

طبق جدول ۳ و ۴، تعداد ۹ آزمایش با جایگشت های مختلف متغیرهای pH و غلظت یون مس صورت گرفت. در هر مرحله با ۱۰۰ گرم از نمونه زغال سنگ، پالپ ۱۰٪ آماده شد و پس از تنظیم pH برای هر مرحله، به مدت ۱۰ دقیقه آماده سازی شد. یون مس مورد نظر در هر مرحله اضافه شده و مجدداً به مدت ۱۰ دقیقه آماده سازی شد. در طول مدت آزمایش، pH توسط دستگاه pH متر کنترل می شد. گازوئیل به مقدار ۰/۸ گرم بر تن و کف ساز (روغن کاج) به میزان ۱۴۰ گرم بر تن [۱۰] به پالپ اضافه شد که این دو پارامتر در کلیه آزمایش ها ثابت بودند. پس از هوادهی و جمع آوری کف حاصله، کنسانتره بدست آمده آب گیری و خشک شد. گوگرد و خاکستر هر کنسانتره اندازه گیری شد که نتایج آن در جدول ۷ ارائه شده است.

برای محاسبه مقدار بازیابی زغال و گوگرد از رابطه زیر استفاده می شود:

$$\text{Recovery}(\%) = \frac{cC}{fF} * 100 \quad (5)$$

که در آن:

c = درصد گوگرد یا خاکستر موجود در کنسانتره

C = وزن کنسانتره (گرم)

f = درصد گوگرد یا خاکستر در خوراک

F = وزن خوراک (گرم)

مقدار حذف با استفاده از رابطه زیر قابل دستیابی است:

$$\text{Removal}(\%) = 100 - \text{Recovery}$$

با توجه به اینکه هدف، رسیدن به بیشترین مقدار کاهش گوگرد است و در فرایند فلوتاسیون، بالا بودن مقدار کنسانتره نیز از نظر اقتصادی اهمیت به سزایی دارد؛ برای این شرایط آزمایش pH = ۷ و غلظت یون مس ۱/۵۸ به عنوان حالت بهینه برای بقیه آزمایش ها انتخاب شد. زیرا هم دارای کمترین مقدار گوگرد کل (۰/۱۴۳٪) و هم دارای بالاترین مقدار کنسانتره (۵۵/۴۴٪) است. علاوه بر این کاهش گوگرد غیرآلی نیز بیشترین مقدار موجود بود.

۳-۲- لیچینگ

در عملیات لیچینگ از حلال پتاس و متانول استفاده و سعی شد تا تأثیر غلظت پتاس، متانول، دما و زمان در حذف گوگرد آلی و پیریتهی بررسی شود. به این منظور آرایه L9 با استفاده از روش تاگوچی با متغیرهای غلظت متانول، غلظت پتاس، دما و زمان تهیه شد. جدول ۵ و ۶ متغیرها و طراحی آزمایش تاگوچی را برای عملیات لیچینگ نشان می دهد.

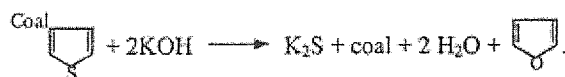
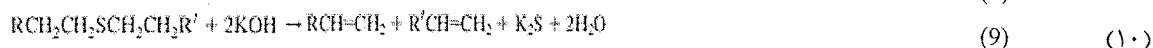
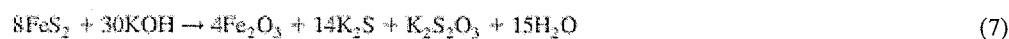
جدول (۵) عوامل و سطوح آنها در روش تاگوچی برای لیچینگ زغال سنگ مزینوی ۲.

Level 3	Level 2	Level 1	متغیر	
۲۰	۱۰	۰	غلظت متانول %	A
۰/۲	۰/۱	۰/۰۲	میزان پتاس (گرم بر گرم زغال)	B
۱۵۰	۱۲۰	۱۰۰	دما (درجه سانتیگراد)	C
۹۰	۶۰	۳۰	زمان (دقیقه)	D

جدول (۶) طراحی آزمایش به روش تاگوجی برای لیچینگ زغال سنگ مزینوی ۲.

شماره آزمایش	A = غلظت پتاس (گرم بر گرم زغال)	B = غلظت متانول %	C = دما (سانتیگراد)	D = زمان (دقیقه)
۱	۰/۰۲	۰	۱۰۰	۳۰
۲	۰/۰۲	۱۰	۱۲۰	۶۰
۳	۰/۰۲	۲۰	۱۵۰	۹۰
۴	۰/۱	۰	۱۲۰	۹۰
۵	۰/۱	۱۰	۱۵۰	۳۰
۶	۰/۱	۲۰	۱۰۰	۶۰
۷	۰/۲	۰	۱۵۰	۶۰
۸	۰/۲	۱۰	۱۰۰	۹۰
۹	۰/۲	۲۰	۱۲۰	۳۰

در هر آزمایش با ۲ گرم از نمونه زغال فلوته شده و مقادیر تعیین شده متانول، پالپ ۲۰٪ تهیه شد. پتاس مورد نظر برای هر مرحله، به آن اضافه و راکتور COD قرار داده شد. در سه مرحله راکتور در دماهای ۱۰۰°C، ۱۲۰°C و ۱۵۰°C درجه تنظیم شد. نمونه‌ها درون لوله‌های آزمایش تفلونی ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد و در زمانهای تعیین شده تحت حرارت‌دهی قرار گرفت. واکنش‌های انجام گرفته در این آزمایش به صورت زیر هستند:



متانول/پتاس حلال قطبی است که به دلیل داشتن پیوندهای هیدروژن و نیروهای جاذبه دو قطبی، حلالیت بالایی برای مولکولهای آلی قطبی موجود در زغال دارد. پتاس در شکستن پیوندها و زنجیرهای جانبی زغال بهتر عمل می‌کند و قادر به شکستن پیوند S-C است. پس از خارج کردن لوله‌ها، محتویات با یک کاغذ صافی، فیلتر و زغال روی کاغذ صافی، چندین بار با آب شستشو داده شد. سولفیدهای پتاس و اکسیدهای آهن کاملاً شسته و از زغال خارج می‌شود. در نهایت زغال باقی مانده در دمای آزمایشگاه خشک و سپس توزین شدند. مقدار گوگرد و خاکستر باقیمانده نمونه‌ها پس از عملیات لیچینگ اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۸ ارائه شده است. مقدار کاهش گوگرد و خاکستر از رابطه زیر قابل محاسبه است [۳]:

$$\% \text{ Sulfur reduction} = 100[x_1 - x_2(m_2/m_1)]/x_1 \quad (11)$$

$$\% \text{ Ash reduction} = 100[y_1 - y_2(m_2/m_1)]/y_1 \quad (12)$$

که:

m_1 : وزن نمونه خشک اولیه

m_2 : وزن نمونه خشک پس از لیچینگ

x_1 : درصد گوگرد در نمونه اولیه

x_2 : درصد گوگرد در زغال باقیمانده از لیچینگ

Y₁: درصد خاکستر در نمونه اولیه

Y₂: درصد خاکستر در زغال باقیمانده از لیچینگ

برای محاسبه حذف کلی از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$(13) \quad \text{درصد حذف در فرایند لیچینگ} \times (\text{درصد حذف در فرایند فلوتاسیون} - 1) + \text{درصد حذف در فرایند فلوتاسیون} = \text{درصد حذف کلی}$$

۴- نتایج و بحث

۴-۱- فلوتاسیون

نتایج مربوط به حذف گوگرد و خاکستر به روش فلوتاسیون در جدول ۷ ارائه شده است.

جدول (۷) نتایج فلوتاسیون زغال سنگ مزینوی ۲ با استفاده از فعال کننده یون مس.

	coal(gr)	Cu ⁺⁺ اضافه شده (گرم)	S _i (%)	ash(%)	Sulfur _i removal (%)	Sulfur _{io} removal (%)	Ash removal (%)
feed	۱۰۰		۲/۳۶	۳۳/۵۷			
pH=7							
Conc.	۵۰/۵۰	۰	۲/۰۴	۱۵/۲۴	۵۶/۳۵	۵۹/۸	۷۷/۰۷
Conc.	۴۷/۴۳	۰/۶۴	۱/۸۲	۱۰/۲۶	۶۳/۴۲	۷۴/۷۴	۸۵/۵۰
Conc.	۵۵/۴۴	۱/۵۸	۱/۴۳	۱۲/۴۰	۶۶/۴۱	۹۷/۷۱	۷۹/۵۲
pH=8							
Conc.	۴۸/۱۱	۰	۱/۷۱	۱۰/۷۶	۶۵/۱۴	۷۹/۵۴	۸۴/۵۸
Conc.	۴۷/۹۰	۰/۶۴	۲/۱۱	۱۱/۰۸	۵۷/۱۷	۶۱/۰۵	۸۴/۱۹
Conc.	۴۸/۷۶	۱/۵۸	۱/۸۵	۱۱/۳۷	۶۱/۷۸	۷۲/۹۱	۸۲/۴۹
pH=9							
Conc.	۴۷/۸۲	۰	۱/۷۱	۱۱/۲۶	۶۵/۳۵	۷۸/۶۵	۸۳/۹۶
Conc.	۴۳/۷۶	۰/۶۴	۱/۶۹	۱۰/۹۵	۶۸/۶۶	۷۶/۴۹	۸۵/۷۳
Conc.	۵۵/۲۶	۱/۵۸	۱/۶۵	۱۲/۷۵	۶۱/۳۶	۸۵/۶۱	۷۹/۰۱

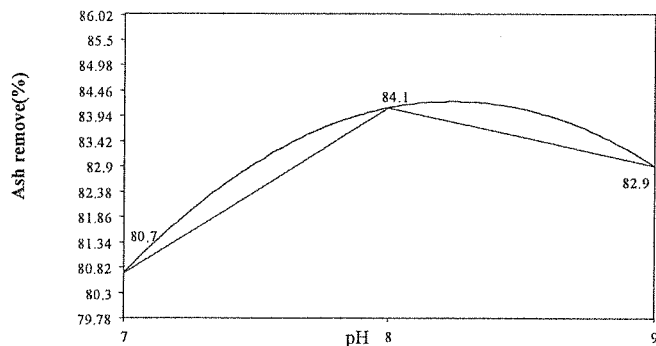
در جدول ۷ مقادیر حذف گوگرد کلی، غیر آلی و خاکستر در هر مرحله از فلوتاسیون ارائه شده است. بررسی نتایج آرایه L9 با نرم افزار Qualitek انجام شد که مقادیر تأثیر هریک از این متغیرها و نیز مقادیر پارامترها برای حذف حداکثر خاکستر و گوگرد در جداول ۸ و ۹ ارائه شده است.

۴-۱-۱- حذف خاکستر

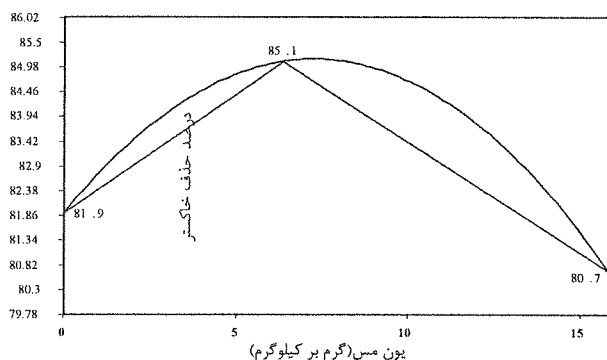
جدول (۸) شرایط بهینه فلوتاسیون در کاهش حداکثر خاکستر زغال سنگ مزینوی ۲.

متغیر	مقادیر بهینه	درصد تاثیر
pH	۸	۳۵/۶۳
Cu ⁺⁺	۰/۶۴	۶۴/۳۷
۸۲/۵۶ = میانگین مقدار حذف خاکستر برای ۹ آزمایش		

نمودارهای ۱ و ۲ تاثیر pH و غلظت یون مس را بر حذف خاکستر نشان می‌دهند.



نمودار ۱- تاثیر pH بر حذف خاکستر در شرایط مختلف



نمودار (۲) تاثیر غلظت یون مس بر حذف خاکستر در شرایط مختلف.

در بررسی نمودار ۱ مشاهده می‌شود که با بالا رفتن pH تا مقدار ۸، حذف خاکستر افزایش می‌یابد و بیشترین مقدار حذف در همین pH به دست می‌آید. اما پس از آن روند حذف، نزولی می‌شود. در pH های قلیایی، مقدار بازیابی زغال کاهش و میزان خاکستر آن افزایش می‌یابد.

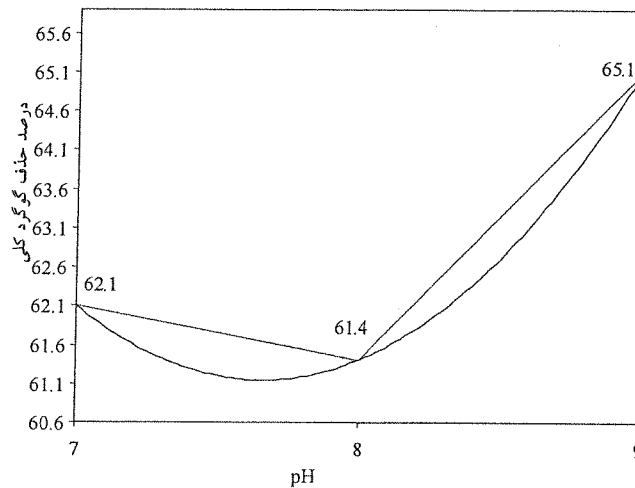
نمودار ۲ نشان می‌دهد که در مقادیر اندک یون مس با افزایش یون مس، خاکستر، کمتر ولی با زیاد شدن غلظت یون مس مقدار حذف خاکستر کمتر می‌شود. سولفات مس به عنوان فعال کننده نیز در فرایندهای فلوتاسیون معکوس به کار می‌رود [۱۰].

۴-۱-۲- حذف گوگرد:

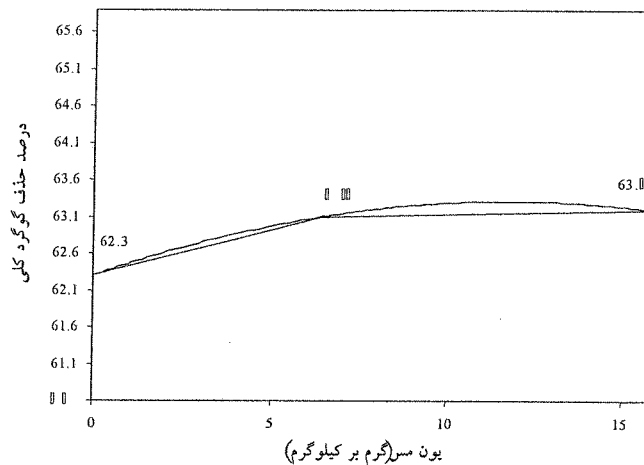
جدول (۹) شرایط بهینه فلوتاسیون در کاهش گوگرد کلی زغال سنگ مزینوی ۲.

متغیر	مقادیر بهینه	درصد تاثیر
pH	۹	۹۳/۲۳
Cu ⁺⁺	۱/۵۸	۶/۷۷
میانگین مقدار حذف گوگرد کلی		=۶۲/۸۵
میانگین مقدار حذف گوگرد غیر آلی		=۷۲/۲۸

نمودارهای ۳ و ۴ تاثیر متغیرهای pH و یون مس را در کاهش گوگرد کلی نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود طبق جداول Qualitek نتایج بهینه برای حذف گوگرد در pH=۹ با غلظت یون ۱/۵۸ گرم حاصل می‌شود. این فرایند قادر به حذف مقدار بالایی از گوگرد غیر آلی زغال است.



نمودار (۳) تاثیر pH بر حذف گوگرد کلی.



نمودار (۴) تاثیر غلظت یون مس در حذف گوگرد کلی.

بررسی نمودارهای ۳ و ۴ نشان می‌دهد که افزایش pH تاثیر مطلوبی بر حذف گوگرد زغال سنگ دارد. تا pH=۸ حذف گوگرد کاهش ناچیزی دارد و پس از آن با افزایش pH مقدار حذف گوگرد نیز در فرایند افزایش پیدا می‌کند. در pH های قلیایی حذف گوگرد افزایش پیدا می‌کند ولی مقدار حذف خاکستر کاهش پیدا می‌کند و بازیابی زغال پایین می‌آید. مشاهده می‌شود که یون مس در این فرایند تاثیر ناچیز و مثبت در حذف گوگرد دارد. در مقادیر بالای یون مس حذف گوگرد نیز افزایش می‌یابد [۱۴].

۴-۲- لیچینگ

نتایج فرایند لیچینگ با مقادیر مختلف متغیرها در جدول ۱۰ ارائه شده است.

جدول (۱۰) میزان حذف گوگرد و خاکستر ناشی از لیچینگ نمونه فلوت شده زغال سنگ مزینو با متانول و پتاس.

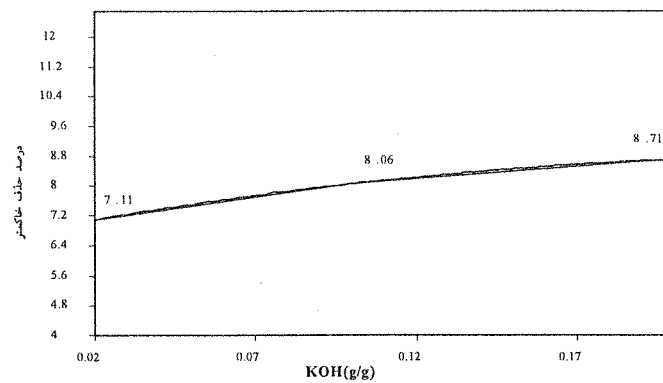
شماره آزمایش	Feed(g)	Sulfur _t (%)	Ash(%)	Sulfur reduction (%)	Ash reduction (%)	Weight of residue(g)
۱	۲,۰۹	۰,۹۲	۱۱,۰۱	۳۷,۵۱	۱۳,۷۶	۲,۰۳
۲	۲	۰,۸۹	۱۱,۷۲	۳۸,۳۸	۶,۴۳	۱,۹۸
۳	۲	۱,۱۷	۱۲,۳۲	۱۸,۵۹	۱,۱۴	۱,۹۹
۴	۲,۳۷	۱,۰۳	۱۱,۳۹	۲۹,۱۹	۹,۷۰	۲,۳۳
۵	۲	۱,۰۹	۱۱,۳۰	۲۴,۹۲	۱۰,۲۴	۱,۹۷
۶	۲,۰۵	۱,۰۰	۱۱,۹۹	۳۰,۷۵	۴,۲۵	۲,۰۳
۷	۲	۰,۹۹	۱۱,۳۳	۳۱,۱۲	۹,۰۹	۱,۹۹
۸	۲,۴۵	۰,۹۱	۱۱,۸۱	۳۷,۶۶	۶,۷۰	۲,۴۰
۹	۲	۰,۷۸	۱۱,۶۴	۴۷,۹۱	۱۰,۳۵	۱,۹۱

۴-۲-۱- خاکستر

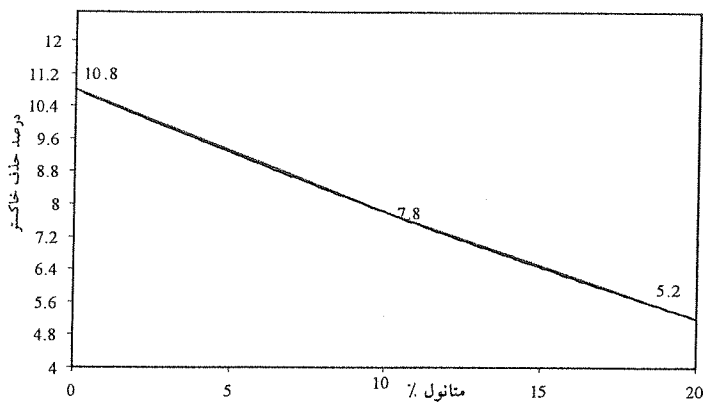
جدول ۱۱ که از نتایج آرایه L9 توسط نرم افزار Qualitek به دست آمده است، نشان می‌دهد که در حذف خاکستر بیشترین تأثیر را زمان و متانول و کمترین اثر را پتاس دارد. نمودارهای ۵، ۶، ۷ و ۸ تأثیر این متغیرها را بر کاهش خاکستر نشان می‌دهد.

جدول (۱۱) شرایط بهینه لیچینگ در کاهش خاکستر زغال سنگ مزینو.

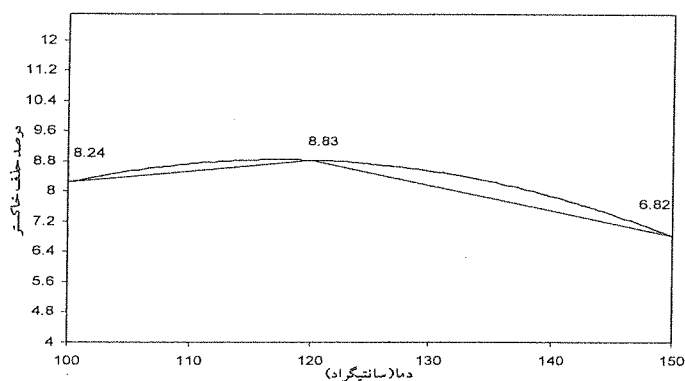
متغیر	مقادیر بهینه	درصد تأثیر
پتاس	۰/۲	۳/۴۵
متانول	۰	۴۱/۷۷
دما	۱۲۰	۵/۶۲
زمان	۳۰	۴۹/۱۵
میانگین مقدار حذف خاکستر = ۷/۹۶		



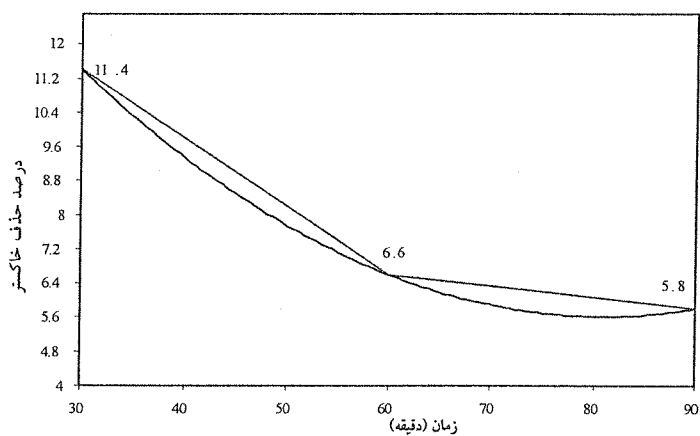
نمودار (۵) تأثیر پتاس بر حذف خاکستر.



نمودار (۶) تأثیر متانول بر حذف خاکستر.



نمودار (۷) تأثیر دما بر حذف خاکستر.



نمودار (۸) تأثیر زمان بر حذف خاکستر.

۴-۲-۱-۱- بررسی اثر پتاس

نمودار ۵ نشان می‌دهد که با بالا رفتن غلظت پتاس موجود در حلال فرایند در عملیات لیچینگ، حذف خاکستر به طور خطی و به آرامی افزایش می‌یابد. اما به نظر می‌رسد که مقادیر بالای پتاس به دلیل تولید نمک‌های پتاس در حین واکنش می‌تواند خاکستر را در محصول لیچینگ افزایش بدهد و میزان خاکستر را بیشتر کند [۱۲].

۴-۲-۱-۲- اثر متانول

نتایج به دست آمده از نرم افزار Qualitek در نمودار ۶ نشان می‌دهد که متانول در حذف خاکستر، نقش منفی ایفا می‌کند و مقدار حذف خاکستر با افزایش درصد متانول به طور خطی کاهش می‌یابد. به همین دلیل در صورت لیچینگ با آب به جای متانول، خاکستر بیشتری حذف خواهد شد. این تأثیر در جدول ۶ کاملاً مشهود است. مشاهده می‌شود کاهش غلظت متانول در حلال باعث افزایش حذف خاکستر می‌شود.

۴-۲-۱-۳- اثر دما

در عملیات لیچینگ، دما، تأثیر مثبت بر حذف خاکستر دارد. همانگونه که در نمودار ۷ مشاهده می‌شود، با بالا رفتن دما خاکستر کاهش می‌یابد و ماکزیمم حذف در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد. اما در دماهای بالاتر، حذف خاکستر کاهش می‌یابد. می‌توان انتظار داشت که دماهای بالاتر باعث تجزیه متانول شود و نیز واکنش بین زغال و ناخالصی‌ها را افزایش دهد که همین امر مانع از جداسازی آنها می‌شود [۱۲].

۴-۲-۱-۴- بررسی اثر زمان

تأثیر زمان بر مقدار حذف خاکستر در عملیات لیچینگ نیز بررسی شد. در این فرایند، با افزایش مدت زمان لیچینگ مقدار حذف خاکستر به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت. بعد از ۶۰ دقیقه، کاهش، عملاً ناچیز و بدون تغییر است. به گونه‌ای که افزایش مدت زمان لیچینگ تأثیری بر حذف خاکستر ندارد. طبق نمودار ۸ بیشترین حذف در نیم ساعت اول صورت می‌گیرد.

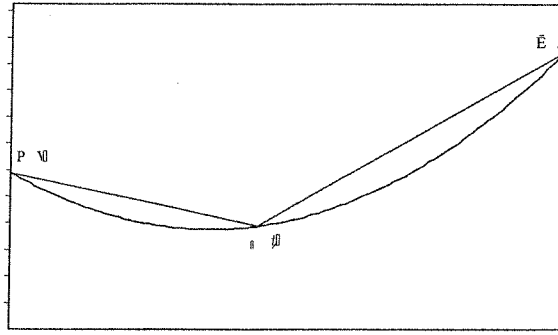
۴-۲-۲- گوگرد

جدول ۱۲ میزان تأثیر پارامترهای مختلف را بر حذف گوگرد در فرایند لیچینگ نشان می‌دهد.

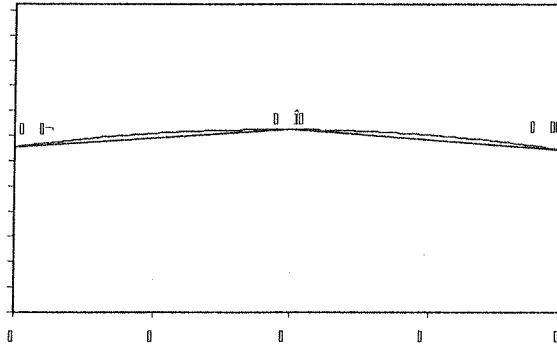
جدول (۱۲) شرایط بهینه لیچینگ در کاهش گوگرد کلی زغال سنگ مزینو.

متغیر	مقادیر بهینه	درصد تاثیر
پتاس	۰/۲	۳۰/۱۵
متانول	۱۰	۰/۴۵۱
دما	۱۲۰	۵۱/۶۵
زمان	۳۰	۱۷/۷۵
میانگین مقدار حذف گوگرد = ۳۲/۸۹		

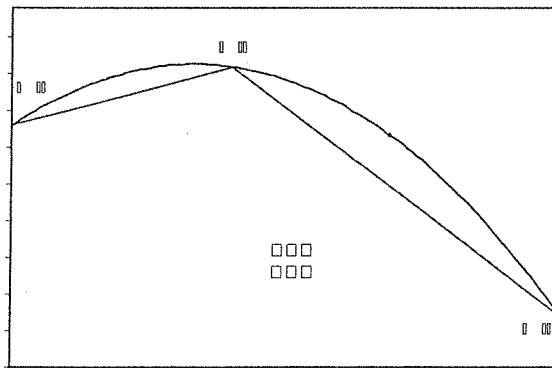
طبق جدول ۱۲ مشاهده می‌شود که کمترین تأثیر را در حذف گوگرد متانول و بیشترین تأثیر را دمای فرایند دارد. با بالا رفتن دما تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد میزان حذف گوگرد نیز افزایش می‌یابد. نمودارهای ۹، ۱۱، ۱۰ و ۱۲ تأثیر متغیرهای پتاس، متانول، دما و زمان را در کاهش گوگرد نشان می‌دهد.



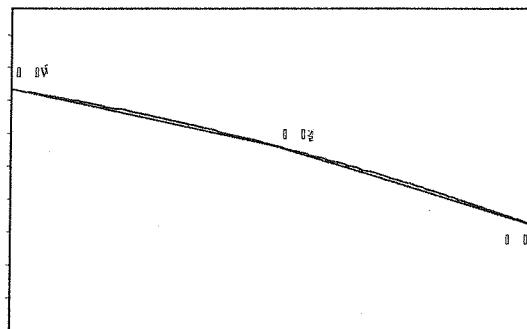
نمودار (۹) تأثیر پتاس بر حذف گویگرد کلی.



نمودار (۱۰) تأثیر متانول بر حذف گویگرد کلی.



نمودار (۱۱) تأثیر دما بر حذف گویگرد کلی.



نمودار (۱۲) تأثیر زمان بر حذف گویگرد کلی.

ع-۲-۲-۱- بررسی اثر پتاس

پتاس قادر به حذف گوگرد آلی زغال است. پتاس در غلظت های ناچیز، تأثیر عکس بر حذف گوگرد دارد. طبق نمودار ۹ تا غلظت ۰/۱، مقدار حذف کاهش می یابد و پس از آن به طور قابل ملاحظه ای افزایش پیدا می کند. پتاس در غلظت های بالا عملیات گوگرد زدایی را تسریع می کند. می توان فرض کرد که هیدروژن موجود در پتاس نقش مثبتی در شکستن پیوندهای C-S و کاهش گوگرد ایفا می کند [۱۱]. واکنش های صورت گرفته بین پتاس و زغال نشان دهنده این موضوع است.

ع-۲-۲-۲- اثر متانول

نتایج به دست آمده از نرم افزار Qualitek نشان می دهد متانول، تأثیر چندانی بر حذف گوگرد نیز ندارد. نمودار ۱۰ نیز بیانگر آن است که تغییرات گوگرد در غلظت های مختلف متانول بسیار ناچیز است. می توان فرض کرد که چون متانول، یک حلال آلی است نمی تواند گوگرد غیرآلی را در خود حل و از زغال جدا کند.

ع-۲-۲-۳- اثر دما

در عملیات لیچینگ، دما تأثیر مثبت در گوگرد زدایی دارد. با بالا رفتن دما گوگرد غیرآلی کاهش می یابد و ماکزیمم حذف در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد صورت می گیرد. طبق نمودار ۱۱ افزایش دما، حذف گوگرد را کاهش می دهد. می توان انتظار داشت که دماهای بالاتر فعالیت زغال و گوگرد را افزایش داده و مانع از جداسدن گوگرد می شود [۱۲].

ع-۲-۲-۴- بررسی اثر زمان

تأثیر زمان بر روی مقدار حذف گوگرد در عملیات لیچینگ در نمودار ۱۲ مورد بررسی قرار گرفت. در این فرایند، با افزایش مدت زمان لیچینگ مقدار حذف گوگرد به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. به نظر می رسد که در ۳۰ دقیقه اول واکنش به مقدار بهینه خود رسیده است و پس از آن وجود پتاس و متانول در دمای بالا و واکنش گوگرد با زغال سبب می شود که حذف گوگرد کاهش یابد.

وضعیت حذف کلی گوگرد و خاکستر در مجموع دو فرایند در شرایط مختلف برای زغال سنگ با مقادیر اولیه گوگرد ۲/۳۶٪ و خاکستر ۲۳/۵۷٪ در جدول ۱۳ نشان داده شده است.

جدول ۱۳- حذف و بازیابی کلی گوگرد و خاکستر نمونه زغال سنگ مزینو

شماره آزمایش	total S reduction (%)	total Ash reduction (%)
۱	۷۹/۰۱	۸۲/۳۴
۲	۷۹/۳۰	۸۰/۸۴
۳	۷۲/۶۵	۷۹/۷۵
۴	۷۶/۲۱	۸۱/۵۱
۵	۷۴/۷۸	۸۱/۶۲
۶	۷۶/۷۴	۸۰/۳۹
۷	۷۶/۸۶	۸۱/۳۸
۸	۷۹/۰۶	۸۰/۸۹
۹	۸۲/۵۰	۸۱/۶۴

نتایج جدول ۱۳ نشان می دهد که این فرایند قادر به حذف ۸۲/۵٪ گوگرد کلی و ۸۲/۳۴٪ خاکستر نمونه زغال می باشد.

۶- نتیجه گیری

فرایند لیچینگ بر روی کنسانتره بدست آمده از فلوتاسیون انجام گرفت که در $pH=7$ و غلظت یون مس $15/8$ گرم بر کیلوگرم زغال فلوته شده بود و $66/41\%$ گوگرد کلی، $97/71\%$ گوگرد غیر آلی و $79/52\%$ خاکستر آن حذف شده بود. در مرحله لیچینگ، حذف بهینه گوگرد در غلظت پتاس $0/2$ گرم بر گرم زغال، متانول $10/1$ ، دمای 120 درجه سانتیگراد و مدت زمان گرمایش 30 دقیقه حاصل شد که مقدار آن در این شرایط $32/89\%$ می باشد. افزایش غلظت پتاس، مقدار حذف گوگرد و خاکستر را بالاتر خواهد برد. در این فرایند، حذف بهینه خاکستر در غلظت پتاس $0/2$ گرم بر گرم زغال، بدون حضور متانول، دمای 120 درجه سانتیگراد و مدت زمان گرمایش و همزدگی 30 دقیقه حاصل شد. مقدار حذف خاکستر در این شرایط، $7/96\%$ بود که افزایش متانول تاثیر منفی در کاهش آن خواهد داشت. بیشترین کاهش گوگرد و خاکستر زغال با استفاده از هر دو فرایند، به ترتیب $82/50\%$ و $82/34\%$ است.

۷- تشکر و قدردانی

بدینوسیله از دانشگاه تربیت مدرس، دانشگاه صنعتی امیرکبیر و پژوهشگاه صنعت نفت بعلت فراهم آوردن امکانات آزمایشگاهی تشکر و قدردانی می شود.

۸- منابع

- [1] Meryam Seferinoglu, Mehtap Paul, Selami Toprak, Acid leaching of coal and coal – ashes, Fuel, vol 82, 2003
- [2] S.Mokhreji, P. C. Borthakur, Chemical demineralization/desulfurization of high sulphur coal using sodium hydroxide and acid solutions, Fuel, vol 80, 2001,2037-2040
- [3] Semra Karaca, Muammer Akyurek, Samih Bayrakcheken, The removal of pyritic sulfur from Aşkal lignite in aqueous suspension by nitric acid, Fuel Processing Technology, vol 80, 2003,1-8
- [4] R. Alvarez, C. Clemente, D. Go'mez-Limo'n, The influence of nitric acid oxidation of low rank coal and its impact on coal structure, Fuel, vol 82, 2003, 2007–2015
- [5] Peter K.K.Louie, Simon H.Bottrell, Ronald C.Timpe, An improved method for extracting sulfate from bituminous coals using formic acid, Fuel, vol 74,1995, 1480-1484
- [6] Samit Mukherjee, Prakash Chandra Borthakur, Effect of leaching high sulfur sub bituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and sulfur, Fuel, vol 82, 2003, 783-788
- [7] مزدا بیگلری، محمد رضا احسانی، گوگرد زدایی زغال سنگ، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم و فنون مازندران، ۱۳۷۶
- [8] Saimir A. Lolja, A model for alkaline removal of sulfur from low-rank coal, Fuel Processing Technology, vol 60, 1999, 185-194
- [9] Samit Mukherjee, P.C. Borthakur, Effects of alkali treatment on ash and sulphur removal from Assam coal ,Fuel Processing Technology, 2003

[۱۰] رضایی. بهرام، تکنولوژی زغال شویی، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، چاپ اول ۱۳۸۰

- [11] Krittka Charutawai, Somkiat Ngamprasertsith, Supercritical desulfurization of low rank coal with ethanol/KOH, Fuel Processing Technology, 1667, 2003, 1-10
- [12] S.Ratanakandilok, S.Ngamprasertsith, P.Prasassarakich, Coal desulfurization with methanol/ water and methanol/KOH, Fuel, vol 80, 2001, 1937-1942
- [13] Hüseyin Karaca and Kadim Ceylan ,Chemical cleaning of Turkish lignites by leaching with aqueous hydrogen peroxide, Fuel Processing Technology, Volume 50, Issue 1, January 1997, Pages 19-33
- [14] T.K.Dichmann, J.A.Finch, The role of copper ions in sphalerite-pyrite flotation selectivity, Mineral Engineering, 2001, vol 14, No.2, 217-225