

Biologicko-chemická regenerácia desulfurizačných sorbentov na báze feritu zinku

Mária Kušnierová¹, Helena Vašková¹, Eva Boldižárová¹, a Vladimír Šepelák¹

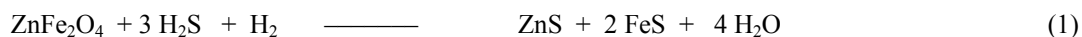
Biological – chemical regeneration of desulphurization sorbents based on zinc ferrite

One of the main sources of air pollution is the combustion of fuels by various thermal and power plants, transport facilities, and metallurgical plants. Main components of industrial gases that pollute air are carbon oxides, nitrogen oxides, sulphur oxides and hydrogen sulphide. Sulphur has received a more attention than any other contaminant, because the sulphur released into the atmosphere in the form of sulphur dioxide or hydrogen sulphide is a precursor of the "acid rain" formation. To meet environmental emission regulations, sulphur and other contaminant species released during the gasification of coal must be removed from the fuel gas stream. The removal of contaminant at high temperatures is referred to as hot-gas cleanup in general and hot-gas desulphurization in particular when sulphur species are the primary contaminants to be removed. In recent years, zinc ferrite is the leading candidate for hot-gas desulphurization, capable of removing sulphur-containing species from coal gas at gasifier exit temperatures. It can also be of being regenerated for a continuous use. The conventional methods of the regeneration of sulphurized sorbents are based on oxidizing pyrolysis of sulphides or on the pressure leaching of sulphides in the water environment at high temperatures. The first results of the experiments using the biological-chemical leaching, as a new way of regeneration of sulphurized sorbent based on zinc ferrite, are presented in this paper. The results show that the biological-chemical leaching leads to the removal of sulphides layers (α -ZnS, β -ZnS) from the surface of the sorbent at room temperature. The biological-chemical leaching process results in the increase of the active surface area of the regenerated sorbent.

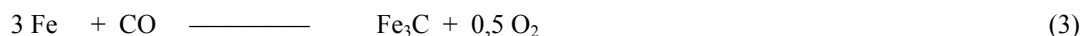
Key words: desulphurization, bioregeneration, *Thiobacillus ferrooxidans*, zinc ferrite.

Úvod

Energetické nároky ľudstva sú a budú ešte aj v budúcnosti, kryté z veľkej časti aj výrobou energie z fosilných palív, ktorá je sprevádzaná negatívnymi dopadmi na životné prostredie v podobe emisií sírnych a uhlíkových zlúčenín. Pre desulfurizáciu a dekarbonizáciu týchto emisií bolo vyvinutých viacero komerčných technologických postupov, ku ktorým patrí aj využívanie tuhých sorbentov (filtrov) na báze feritu zinku. Štúdie Krishnana (1985) a Grindleyho (1984) viedli k objasneniu procesu vysokoteplotnej desulfurizácie uhoľných spalín takýmito sorbentami, ktorý bol popísaný sumárnou rovnicou (1):

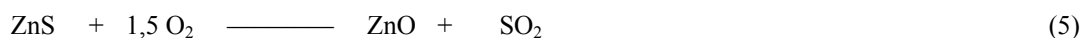
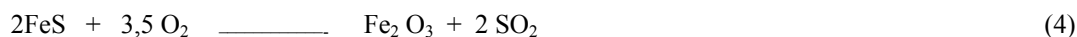


V závislosti od podmienok spaľovacieho procesu môže paralelne s desulfurizáciou spalín podľa Lamoreauxa (1986) dochádzať aj k reakciám železa (ktoré sa nachádza v tuhom sorbente) s plynými zlúčeninami uhlíka pričom vzniká karbid podľa rovníc (2) a (3):



Sulfurizáciou pasivované sorbenty, v ktorých fázovom zložení sa nachádzajú sulfidické a karbidové štruktúry situované zväčša na povrchu častíc feritu zinku (resp. ZnFe_2O_4 – mikropeliet), sa stávajú inaktívne a ich ďalšie využitie je podmienené regeneráciou. V súvislosti s čo najefektívnejším recyklačným (viacnásobným) využívaním sorbentov boli študované a vyvinuté viaceré postupy ich regenerácie.

V literatúre sa uvádzajú dva spôsoby regenerácie desulfurizačných sorbentov na báze feritu zinku. Prvým komerčne využívaným procesom regenerácie je oxidačná pyrolýza sulfidov (Krishnan, 1985). V tomto procese sú sulfidické štruktúry, v závislosti na teplote oxidačného praženia, postupne transformované v prvej fáze na sírany a v druhej fáze, odpovedajúcej teplotám rozkladu síranov (v teplotnom intervale 480- 600°C), na oxidy, podľa rovníc (4) a (5):



¹Doc.Ing. Mária Kušnierová PhD., Helena Vašková, RNDr. Eva Boldižárová, PhD., RNDr. Vladimír Šepelák, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice
(Recenzované, revidovaná verzia dodaná do 10.12.2001)

Druhý postup regenerácie desulfurizačných sorbentov, ktorý uvádza Sasaoka (2000), je založený na princípe tlakového lúhovania ZnS vo vodnom prostredí pri teplote nad 550° C. Tento postup prebieha podľa reakcie (5)

V komerčných technológiách úpravy a spracovania sulfidov (ako surovinových zdrojov radu neželezných a drahých kovov) sa v súčasnosti stále vo väčšej miere využívajú biologicko-chemické procesy, ktorých chemická podstata degradácie sulfidických štruktúr je zhodná s uvádzanými postupmi regenerácie desulfurizačných sorbentov.

Vo všetkých troch vyššie uvedených postupoch ide v podstate o proces oxidácie sulfidov s využitím rôznych princípov katalýzy. V procese termickej regenerácie je oxidačný proces urýchlňovaný tepelnou energiou, pri tlakovom lúhovaní tlakom a teplotou.

Biologicko-chemický proces, ktorého overenie ako principiálne nového postupu regenerácie sorbentov je cieľom našej práce, využíva katalytický účinok metabolizmu baktérii *Acidi thiobacillus ferrooxidans*, oxidujúcich síru a železo (Bergy's, 1974).

Experimentálna časť

Materiál

Ferit zinku

Pre testy biologicko-chemickej regenerácie bol použitý pasivovaný ferit zinku. Pôvodný prášok ferit zinku, obsahujúci 90 % feritu zinku a 10 % bentonitu bol speletizovaný do cylindrických peliet a kalcinovaný pri teplote 970 ° K. Následným rozpojovaním a triedením bola pripravená frakcia o zrnitosti 1,6-2 mm. Proces pasivácie takto upraveného sorbentu bol realizovaný na 25 g vzorkách sorbciou plynu so simulovaným zložením uhoľných spalín s nasledovným zložením: 30 % CO, 50 % N₂, 19,5 % H₂, a 0,5 % H₂S. Prietok plynu počas sorpcie bol 5000 cm³ .min⁻¹. Proces sorpcie (desulfurizácie spalín) prebiehal až do poklesu koncentrácie H₂S pod 50 ppm (Wutzer, 1993).

Baktérie

V experimentoch boli využívané baktérie *Acidi thiobacillus ferrooxidans*, vyizolované z banských drenážnych vôd sulfidného ložiska, dlhodobo kultivované na sfaleritovom (ZnS) substráte. Lúhovací roztok bol tvorený živnou pôdou podľa Silvermana a Lundgren (Bergy's, 1974), časti A, v ktorom boli rozptýlené bunky baktérií. Hodnota pH lúhovacieho roztoku na začiatku experimentu bola 1,6.

Metódy

Biologicko-chemická regenerácia

Experimenty biologicko-chemickej regenerácie boli realizované formou vsádzkových lúhovacích testov pri 5 % hustote suspenzie, teplote 30 °C, za stáleho miešania, po dobu 19 dní.

Hodnotenie zmien fyzikálnych a chemických vlastností

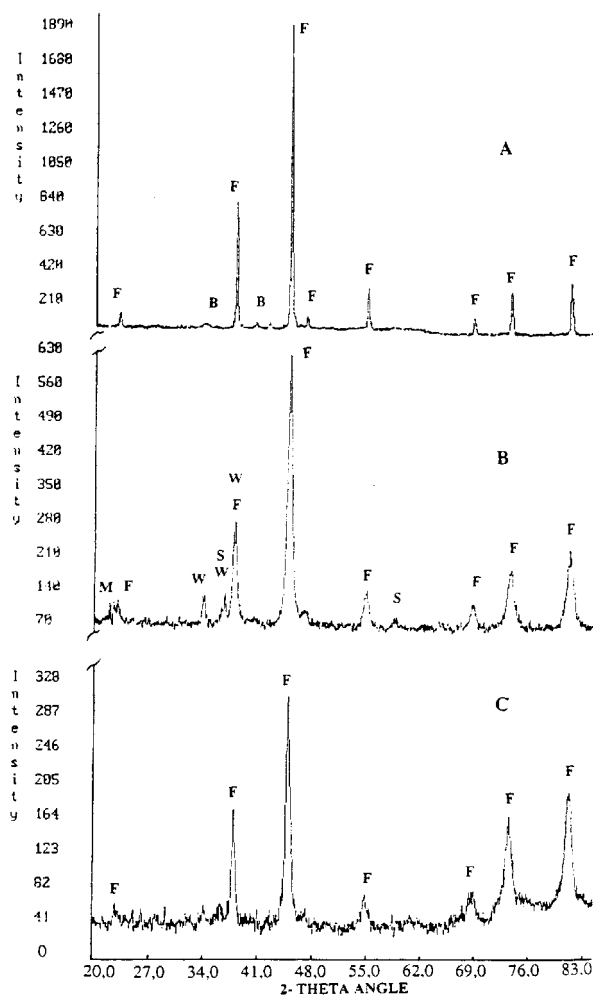
Kvalitatívne zmeny skúmaného pasivovaného feritu zinku v procese biologicko-chemickej regenerácie boli hodnotené:

- RTG analýzou (difraktometer DRON 2,0 - Technsabexport, Rusko, CuK α žiarenie).
- zrnitostnou analýzou (laserový granulometer Helos Rodos - Sympatec GmbH, Nemecko).
- meraním špecifického povrchu metódou nízko-teplotnej adsorpcie dusíka (prístroj Gemini 2360, Micromeritics, USA),
- chemickou analýzou obsahu Zn a Fe vo výluhu (atómová absorpčná spektrometria na prístroji Spectr AA-30, Varian, Austrália).

Výsledky a diskusia

RTG fázová analýza pasivovaného sorbentu odhalila okrem zostatkového feritu zinku (franklinitu, ZnFe₂O₄) ktorý predstavuje pravdepodobne nezreagované jadrá mikropeliet, aj prítomnosť desulfurizáciou vzniknutých sulfidických, síranových, oxidických a karbidových zlúčenín: sfaleritu (β -ZnS), wurzitu (α -ZnS s prímiesou Fe), pyritu (FeS₂), melanteritu (FeSO₄ · 9H₂O), elementárnej síry (S), magnetitu (Fe₃O₄), hematitu (α -Fe₂O₃) a cohenitu (Fe₃C).

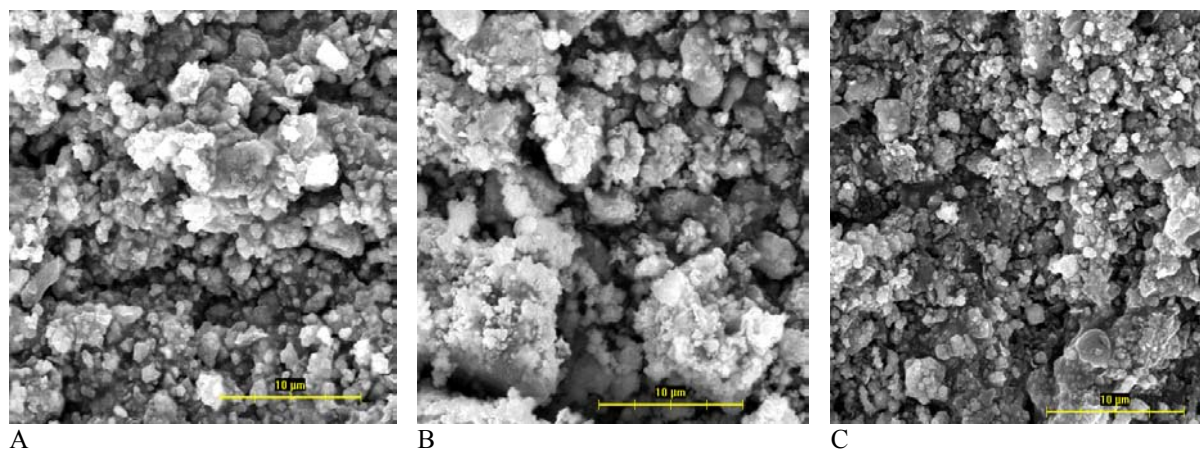
Biolúhovaním tohto produktu dochádzalo k postupnej biologicko-chemickej degradácii povrchových pasivovaných vrstiev, ktorá bola sprevádzaná extrakciou Zn a Fe do výluhu. Zmeny koncentrácie uvedených prvkov vo výluhu v závislosti od doby lúhovania sú uvedené v tabuľke č.1.



Obr.1. Porovnanie fázového zloženia vzoriek sorbentu na báze feritu zinku A - pôvodný, B - pasivovaný, C - biologicko-chemicky regenerovaný.

Fig.1. Comparison of X-ray phase analysis of zinc ferrite sorbent A - primary, B - passivated, C - biological and chemical regenerated.

Legenda (legend): W - wurtzit (wurtzite), F - franklinit (francinite), S - sfalerit (sphalerite)



Obr.2. Morfológia povrchu vzoriek sorbentu na báze feritu zinku A - pôvodný, B - pasivovaný, C - biologicko-chemicky regenerovaný

Fig.2. Morphology of surface of the zinc ferrite sorbent A - primary, B - passivated, C - biological and chemical regenerated.

Tab.1. Zmena koncentrácie Zn a Fe vo výluhu v závislosti na čase biologicko-chemickej regenerácie pasivovaného sorbentu na báze feritu zinku.

Tab.1. The time dependence of the concentration of Zn and Fe in the leach during the biological-chemical regeneration of passivated sorbent based on zinc ferrite.

Doba lúhovania [dni] Time of leaching [day]	Koncentrácia Fe [g.l ⁻¹] Fe Concentration [g.l ⁻¹]	Koncentrácia Zn [g.l ⁻¹] Zn Concentration [g.l ⁻¹]
0	0,37	0,62
3	0,37	1,21
5	1,48	1,56
7	1,50	1,73
10	1,39	2,68
14	0,52	2,81
17	0,55	2,97
19	0,61	3,19

Koncentrácia Zn vo výluhu v sledovanom časovom intervale vykazovala stúpajúcu tendenciu, pričom v koncentračnej závislosti pre Fe sa po 7 dňoch objavilo maximum a v ďalších dňoch až do 14 dochádzalo k poklesu koncentrácie vylúhovaného železa. Potom bol zaznamenaný opäť mierny nárast koncentrácie. Keďže v realizovaných experimentoch išlo o spontánny neriadený proces biologicko-chemickej oxidácie, je možné predpokladať, že pokles Fe-koncentrácie bol spôsobený precipitáciou sekundárnych oxidických zlúčenín železa, čo bolo potvrdené aj RTG analýzou lúženca, v ktorom bola zistená prítomnosť melanteritu). Po ukončení biologicko-chemického lúhovania pasivovaného sorbentu bol metódou RTG difrakcie zaznamenaný zánik väčšiny sekundárnych štruktúr vzniknutých sorpciou sírnych zlúčenín (obr.1, A,B,C). Regenerovaná vzorka obsahovala franklinit, prímies magnetitu, kovového zinku a zvyšok wurzitu, ktorý sa v sledovanom časovom intervale biolúhovania nerozložil a na jeho deštrukciu by bol zrejme potrebný dlhší lúhovací čas, alebo zmena elektrochemických pomerov lúhovania (Baláž, 1994).

Vzhľadom na skutočnosť, že sorpčná kapacita sorbentov priamo súvisí s veľkosťou ich povrchu a nepriamo aj s veľkosťou častíc, pri experimentoch boli sledované aj zmeny týchto dvoch parametrov, ktoré sú uvedené v tab.č.2.

Tab.2. Porovnanie vybraných fyzikálnych vlastností sorbentov na báze feritu zinku pred a po biologicko-chemickej regenerácii.

Tab.2. Comparison of the selected physical and chemical characteristics of the zinc ferrite sorbents before and after biological and chemical regeneration.

VZORKA SAMPLE	Špecifický povrch „S _A “ Specific surface „S _A “ [m ² g ⁻¹]	Povrchový faktor „f“ Surfaces factor „f“	Priemer častíc Average of particles d ₅₀ [μm]
Pôvodný sorbent Primary sorbent	2,6	1,022	4,77
Pasivovaný sorbent Pasivated sorbent	2,8	1,478	9,10
Regenerovaný sorbent Regenerated sorbent	6,2	1,797	2,19

Povrchový faktor „f“ (Surfaces factor „f“): $f = S_{Ads.} / S_{Geom.}$

Proces biologicko-chemickej regenerácie spôsobil prudké zmeny povrchu sorbentu, ktorý sa zvýšil z 2,6 m².g⁻¹ u amortizovanej vzorky na 6,2 m².g⁻¹ u regenerovanej vzorky.

U povrchového faktoru, ktorý v podstate informuje o členitosti povrchu, došlo k zvýšeniu hodnoty z 1,022 u pôvodného sorbentu na 1,797 u regenerovaného sorbentu.

Výrazná zmena bola zaznamenaná aj u zrnitosti vyjadrenej priemerom zrna skúmanej disperzie. Hodnota tohto parametra sa znížila zo 4,77 μm u pôvodného sorbentu, resp. 9 μm u amortizovaného sorbentu na 2,19 μm u regenerovaného sorbentu.

S týmito zmenami korešpondujú aj výsledky mikroskopického štúdia morfológie povrchu, ktoré sú uvedené na obrázku č.2 a,b,c.

Záver

Prezentované výsledky dokumentujú možnosť využitia biologicko-chemického lúhovania ako principiálne nového regeneračného procesu desulfurizačných sorbentov na báze feritu zinku. Nespornou výhodou tohto procesu v porovnaní s konvenčnými regeneračnými postupmi je zníženie teplot regenerácie z cca 500 °C na 30 °C. Nevýhodou je doba trvania procesu regenerácie, ktorej zníženie si žiada výskum zameraný na kontinuálnu optimalizáciu podmienok biologicko-chemickej regenerácie.

Prezentovaná práca vznikla v rámci riešenia projektu 2/6103/21, podporovaného grantovou agentúrou VEGA.

Literatúra

- BALÁŽ, P., KUŠNIEROVÁ, M., VARENCOVA, V. I., MIŠURA, B. 1994: Mineral properties and Bacterial leaching of intensively ground sphalerite and sphalerite-pyrite mixture., *Int. J. Mineral Processing*, 40, p. 273-285.
- BARRET, J., HUGHES, M. N., KARAVAJKO, G. I., SPENCER, P. A. 1996: Metal extraction by bacterial oxidation of minerals., *Eols Horwood*, New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, p. 187.
- Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, 1974, 8th ed. R. E. Buchanan and N. E. Bigons, Baltimore.
- GRINDLEY, T., STEINFELD, G., 1984: Testing of Hydrogen Sulfide Absorbent in a Coal Gasifier Siderstream In.: *Proceedings. Fourt Annual Contractor 's Meeting on Contaminant Control*. In: *Hot Coal-Derived Gas Streams*, U.S. Department of Energy/METC: Morgantown, WV, DOE/ METC ,85-3, p. 314-446.
- KRISHAN, G. N., TONG, G. T., LAMOREAUX, R. H., BRITTAIN, R. D., WOOD, B. J., 1985: A Study of sulfate formation During Regeneration of Zinc Ferrite Sorbents. *Proceedings. Fifth Annual Contractor 's Meeting on Contaminant Control in Hot Coal-Derived Gas Streams*, U.S. Department of Energy/METC: Morgantown, WV, DOE/ METC-85/6025, p. 6-18.
- LAMOREAUX, R. M., BRITTAIN, R. D., ZIEGER, J., LEACH, S. C., 1986: Determination of Solid Phase Boundaries in Coal Gas Desulfurization by Zinc Ferrite, *Technical Report DOE/MC 21096-2192*, U.S. Department of Energy/METC: Morgantown, WV, p. 23-26.
- SASAKA, E., HATORI, M., SADA, N., UDDIN, A., 2000: Role of H₂O in Oxidative Regeneration of ZnS Formed from High - Temperature Desulfurization ZnO Sorbent, *Energy/METC: Morgantown, WV, Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, p. 3844-3848.
- ŠEPELÁK, V., ROGACHEV, Yu., STEINKE, U., UECKER, D. Ch., KRUMEICH, F., WISSMAN, S., BECKER, K. D., 1997. *Materials Science Forum*, 139, p. 235-238.
- WUTZER, R., STEINKE, U., LORENZ, P., ROSSAHL, B. 1993. *Brennstoff-Wärme-Kraft* 45, p. 477.