

# Sumpor u ugljenu

KUI 29/2004

Prispjelo 28. studenog 2003.

Prihvaćeno 10. veljače 2004.

*A. Rađenović*Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet  
44000 Sisak, Aleja narodnih heroja 3

U protekla četiri desetljeća znanost o ugljenima razvijala se paralelno s napredovanjem saznanja o strukturi i svojstvima ugljena. Istraživanja kemije sumpora u ugljenu posebno su intenzivirana u posljednjih 20 godina. Sumpor je jedan od glavnih nepoželjnih sastojaka ugljena; pridonosi onečišćenju zraka i poteškoćama pri uporabi uređaja izazivajući koroziju i njihovo trošenje.

U ugljenu se nalazi anorganski i organski sumpor. Pirit je glavni anorganski onečišćivač u većini ugljena. Organski sumpor je dio makromolekularne strukture ugljena i ne može se izdvojiti i analizirati bez njezinog narušavanja. Organski sumpor općenito se dijeli na alifatski, aromatski i heterociklički. Proliza je prvi stadij gotovo svih procesa konverzije ugljena (izgaranje, plinifikacija, likvefakcija, karbonizacija, itd.). Za vrijeme pirolize sumpor se djelomično izdvaja, a dio ostaje u katranu, smoli i plinskoj fazi. Metode za izdvajanje sumpora ovise o sadržaju i vrsti sumpornih spojeva. Alifatski spojevi su manje stabilni pri zagrijavanju ili pirolizi dajući H<sub>2</sub>S i stabilnije heterocikličke strukture. Najstabilniji su heterociklički spojevi koji imaju od jednog do šest prstena, a za njihovo izdvajanje potrebne su temperature iznad 1400 °C.

Odsumporavanje ugljena može bit fizikalno, kemijsko i biološko. Dok se fizikalnim metodama izdvaja anorganski sumpor, kemijske i biološke metode rabe se za uklanjanje i organskog sumpora od ugljena.

Gljučne riječi: *Ugljen, sumpor, reakcije, odsumporavanje*

## Uvod

Ugljen je heterogeni materijal sastavljen od brojnih organskih i anorganskih konstituenata. Preobražaj biljne tvari tijekom procesa humifikacije i karbonizacije doveo je do stvaranja produkata složene strukture. Mikrokomponente ugljena i njihove asocijacije nastale su iz visokomolekularnih spojeva. Mehanizam ugradnje sumpora u organsku osnovu ugljena još uvijek nije dovoljno poznat. Transformacije i izdvajanje sumpora ovise o složenoj strukturi ugljena. Sumpor se javlja u svim maceralima ugljena. Vitrit sadrži najviše organskog sumpora i metala. S obzirom na različitu raspodjelu sumpora u produktima pirolize poželjno je reducirati sumpor u ugljenu na količinu prihvatljivu za njegovu daljnju uporabu.

Ukupni maseni udjel sumpora u ugljenu je od 0,2 do 11 % iako je u većini slučajeva od 1 do 3 %. Ovisno o udjelu sumpora ugljeni mogu biti niskosumporni (<1 %), srednjesumporni (1–3 %) i visokosumporni (>3 %).

Poznato je da se sumpor u ugljenu javlja u obliku anorganskih i organskih spojeva. Anorganski sumpor je ionski vezan u obliku sulfida, disulfida i sulfata. U organskim spojevima sumpor je kovalentno vezan s najmanje jednim atomom ugljika za ugljikovodičnu osnovu ugljena. S povećanjem reda ugljena, povećava se udjel organskog sumpora koji može činiti od trećine do polovine udjela ukupnog sumpora.<sup>1-4</sup> Elementarni sumpor se rijetko nalazi u ugljenu, a njegov se udjel povećava s većim utjecajem oksidacijske atmosfere.<sup>5</sup>

U niskosumpornim ugljenima kemijski spojevi sumpora potječu od sumpornih komponenti biljne tvari od kojih su

ugljeni nastali. Npr. cistein i cistin (aminokiseline koje sadrže sumpor) nalaze se u biljkama i sudjeluju u procesu nastanka ugljena. Većina sumpornih spojeva u višesumpornim ugljenima nastala je za vrijeme ranog razdoblja diagenoze u kojem je treset pretvoren u humusni materijal. Mikrobiološki procesi izazvali su redukciju sulfata iz morske ili slane vode koje su preplavile treset tijekom geološkog razdoblja diagenoze. Pretpostavlja se da su H<sub>2</sub>S i elementarni sumpor reagirali s tresetom, pri čemu se sumpor ugradio u organsku tvar ugljena. Pirit je vjerojatno nastao reakcijom H<sub>2</sub>S (nastalog bakterijskom redukcijom sulfata) i iona željeza iz vode.<sup>6</sup>

## Anorganski sumpor

Iz literature su poznati podaci o anorganskim spojevima sumpora i drugih elemenata u ugljenu.<sup>7-12</sup> Najčešće je sumpor ionski vezan u obliku disulfida FeS<sub>2</sub> (kubični pirit i/ili rompski markazit). Pirit, koji je glavni mineral sumpora u ugljenu javlja se u obliku slobodnih kristala (od 10 do 40 μm do veličine agregata), dok je markazit ugrađen u organsku tvar.<sup>13</sup> Ostali sumporovi minerali koji se najčešće nalaze u ugljenu su sfalerit (ZnS), galenit (PbS), halkopirit (CuFeS<sub>2</sub>), pirhotin (Fe<sub>1-x</sub>S) i arsenopirit (FeAsS). Sulfatni minerali su najčešće barit (BaSO<sub>4</sub>), gips (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O), anhidrit (CaSO<sub>4</sub>) i sulfati željeza.

Maseni udjel sulfatnog sumpora uglavnom je ispod 0,1%, a povećava se ukoliko je ugljen izložen djelovanju zraka.

Elementarni sumpor u ugljenu postaje predmetom istraživanja 60-tih godina prošlog stoljeća. *Yurovski* 1960. godine

iznosi pretpostavku da je elementarni sumpor intermedijer između nastajanja piritita i organskih sumpornih struktura tijekom procesa geološke karbonizacije.<sup>14</sup> Postojanost elementarnog sumpora povezana je s oksidacijom piritita budući da nije identificiran u neoksidiranom ugljenu. Oksidaciju piritita pospješuje vlažna atmosfera, a pritom nastaju elementarni sumpor i željezov sulfat. Elementarni sumpor ili polusulfidi mogu biti izvor nekih tiofenskih struktura u ugljenu.<sup>15</sup>

### Organski sumpor

Obično je sadržaj organskog sumpora u ugljenu jednak sadržaju piritnog sumpora. Međutim, poznato je da neki ugljeni (npr. ugljen iz Raše, zatim neke vrste ugljena iz Španjolske, Indije i Novog Zelanda) sadrže vrlo malo piritnog, a puno organskog sumpora.<sup>16,17</sup> Organski sumpor u ugljenu dvovalentan je i rasprostranjen po čitavoj organskoj tvari ugljena.<sup>13</sup> U odnosu na anorganske sumporne spojeve, analiza organskih spojeva složenija je i često otežana budući da su oni dijelovi makromolekularnih struktura samih ugljena. Od primijenjenih metoda depolimerizacije ugljena najviše eksperimentalnih podataka o organskim spojevima dobiveno je primjenom postupaka pirolize i dehidrogenacije. Obje su vrlo drastične metode koje mogu mijenjati strukturu ugljena i sumpornih skupina.<sup>18-22</sup> Tiofeni i sulfidi su osnovni spojevi u kojima je sumpor prisutan u katranu, produktu pirolize ugljena. Vodikov sulfid, niži merkaptani i sulfidi nađeni su u isparljivim tvarima. Tiofeni i vodikov sulfid gotovo su jedini produkti nastali hidrogenacijom ugljena. Prema procjeni, 40–70 % organskog sumpora u bitumenoznom ugljenu u obliku je tiofena i njegovih derivata. Ostatak čine aril sulfidi, ciklički sulfidi i alifatski sulfidi u omjeru 3:2:1.<sup>4</sup> Smatra se da disulfidi i merkaptani neznatno pridonose ukupnom sumporu u bitumenoznim ugljenima. Veći udjeli tih sumpornih spojeva nalaze se u lignitima. Brojni aromatski i heterociklički spojevi identificirani u ugljenu sadrže sumpor, ali i druge heteroatome (O, N). Nakon pirolize bitumenoznog ugljena s približno 1,5 % organskog sumpora, pored heterocikličkih spojeva (tiofeni, tionafteni, dibenzotiofeni i dr.) identificirani su spojevi niske molarne mase, kao što su H<sub>2</sub>S, COS, CH<sub>3</sub>SH, SO<sub>2</sub> i CS<sub>2</sub>.<sup>23,24</sup> Smatra se da oni potječu od toplinski nestabilnih organskih sumpornih spojeva za razliku od stabilnih aromatskih i heterocikličkih spojeva, uglavnom, tipa tiofena. Alifatski merkaptani, sulfidi i disulfidi razlažu se dajući H<sub>2</sub>S pri mnogo nižim temperaturama nego što to čine aromatski sulfidi i tiofeni. Ustanovljeno je također da ugljeni nižeg reda sadrže veći udjel nestabilnih sumpornih spojeva. Za vrijeme karbonizacije ugljena nestabilni spojevi tipa R-SH prelaze, preko spojeva tipa R-S-R, u stabilne tiofene (reakcijama ciklizacije). Ugljeni višeg reda pretežito sadrže sumpor u obliku aromatskih i heterocikličkih spojeva zbog čega je otežano njegovo uklanjanje.<sup>25,26</sup>

### Određivanje sadržaja sumpora

Uobičajena metoda određivanja sadržaja ukupnog sumpora temelji se na oksidaciji ugljena u kalorimetru ili izgaranju sa smjesom magnezijevog oksida i natrijevog karbonata. Dobiveni produkt gravimetrijski se odredi kao barijev sulfat (metoda *Eschka*).<sup>27</sup> Druga mogućnost je uporaba metode

izgaranja ugljena u struji kisika, a dobiveni SO<sub>2</sub> određuje se infracrvenom spektrometrijom (metoda *Leco*).<sup>28</sup> *Mc Gowan* i *Markuszewski* ponudili su alternativnu metodu za određivanje sulfatnog, sulfidnog, piritnog i organskog sumpora koja se sastoji u selektivnoj oksidaciji pomoću perkloratne kiseline čija se koncentracija postupno povećava.<sup>29</sup> Većina sulfatnih spojeva može se ekstrahirati klorovodičnom kiselinom (za razliku od sulfida). Stoga se sadržaj sulfata najčešće određuje ekstrakcijom pomoću klorovodične kiseline, a zatim titracijom dobivenog ekstrakta ili prevođenjem u barijev sulfat za gravimetrijsko određivanje. Pirit i sulfidi mogu se ekstrahirati razrijeđenom nitratnom kiselinom. Stoga se piritni sumpor obično određuje prilikom analize željeza metodom ekstrakcije dušičnom kiselinom kao ekstraktantom.<sup>30</sup>

Elementarni sumpor također se može kemijskim putem izdvojiti iz ugljena. Najčešća otapala za ekstrakciju su etanol, aceton, heksan i benzen, a za identifikaciju elementarnog sumpora najčešće se primjenjuje plinska kromatografija.<sup>5,31</sup>

Maseni udjel organskog sumpora približno se odredi iz razlike udjela ukupnog sumpora u ugljenu i udjela piritnog i sulfatnog sumpora. Međutim, primjenjuju se i neke metode direktnog određivanja organskog sumpora u ugljenu. *Raymond* je razvio metodu kojom se na površinu poliranog uzorka ugljena usmjeri struja elektrona iz mikroanalizatora, pri čemu dolazi do emisije rendgenskog zračenja karakterističnog za svaki element prisutan u uzorku uključujući i sumpor.<sup>32</sup> Ta metoda je preciznija za ugljen s većim udjelom sumpora, a primjenjuje se za određivanje masenog udjela organskog sumpora od 0,4–2,12 %. Isti autor je uočio razlike u udjelima organskog sumpora u pojedinim maceralima ugljena. U egzinitu visokosumpornih ugljena nalazi se više sumpora nego u vitrinitu i inertinitu. Primijećene su male razlike u udjelima sumpora u pojedinim maceralima niskosumpornih ugljena.

*Wert* i suradnici razvili su metodu izravnog određivanja organskog sumpora primjenom transmisivne elektronske mikroskopije - TEM.<sup>33</sup> Također su dobiveni različiti udjeli organskog sumpora određenog u pojedinim maceralima. Npr. u sporinitu je određen najveći udjel organskog sumpora, što su potvrdili rezultati ispitivanja sumpora u separiranim maceralima.<sup>34,35</sup>

*Timmner* i *van der Burgh* rabili su automatiziranu pretražnu elektronsku mikroskopiju kombiniranu s rendgenskom mikroanalizom za određivanje organskog sumpora u ugljenu.<sup>36</sup> Dobiveni rezultati pokazali su sasvim dobru podudarnost s onima dobivenim kemijskim metodama. Ta metoda, temeljena na izravnim mjerenjima malih količina uzoraka vrlo je točna i pouzdana, ali zahtijeva skupu opremu, specijalnu pripremu uzoraka i velik broj uzoraka za dobivanje reprezentativnih rezultata.

### Reakcije spojeva sumpora u ugljenu

Za vrijeme procesa pirolize ugljena zbivaju se reakcije u kojima sudjeluju anorganski i organski spojevi sumpora. Za vrijeme pirolize pri 500 °C, oko 60 % sumpora iz ugljena prelazi u čvrstu fazu (karbonizat), oko 30 % u plinovitu, a najmanje u tekuću fazu. Pritom se čvrste tvari razlažu, a njihova površina može reagirati s plinom koji u reakcijskom

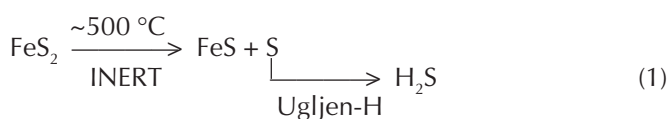
sustavu čini medij za odvijanje kemijskih reakcija. Najvažniji sudionici tih reakcija su  $\text{FeS}_2$ , razni organski spojevi koji sadrže sumporne skupine te mineralne komponente ugljena.

### Reakcije anorganskih sumpornih spojeva

#### Reakcije željezovog (II) disulfida

U tim reakcijama sudjeluje  $\text{FeS}_2$  (pirit i markazit) i  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  (pirhotin).

$\text{FeS}_2$  se razlaže na sulfid  $\text{FeS}$  i sumpor koji s ugljikovodičnom osnovom ugljena daje  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>37,38</sup>



Ta transformacija počinje pri 450–500 °C i završava pri 850 °C ukoliko je zagrijavanje dovoljno sporo. Međutim, promjene do kojih dolazi ne mogu se opisati jednostavno tumačeći samo gornju jednadžbu. Naime, na kinetiku reakcije, pored temperature i tlaka, utječu i drugi čimbenici koji prate razlaganje  $\text{FeS}_2$ . To su sljedeći čimbenici:

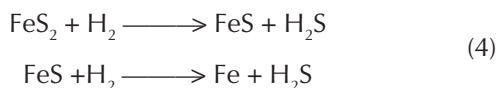
– reakcije polimerizacije sumpora:



– reakcije difuzije nestabilnih, nestehiometrijskih spojeva ( $\text{Fe}_{2-x}$  i  $\text{Fe}_{1-y}$ );

(3)

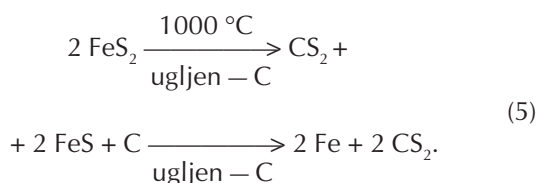
– reakcije  $\text{FeS}_2$  i  $\text{FeS}$  s plinom koji ih okružuje:



Reakcija (4) je spora čak i pri 800 °C.

Iz navedenih jednadžbi vidljivo je da sumpor koji nastaje toplinskim razlaganjem  $\text{FeS}_2$  teži ka polimerizaciji dajući molekule  $\text{S}_n$ . Pri nižim temperaturama molekule sumpora uglavnom su u obliku  $\text{S}_8$  i  $\text{S}_6$  za razliku od viših temperatura pri kojima prevladavaju molekule  $\text{S}_4$  i  $\text{S}_2$ . Polimerni sumpor sporo reagira s ugljikovodicima. Stoga, najvjerojatnije plinoviti ugljikovodici reagiraju s nascentnim sumporom prije njegove polimerizacije na površini kristala piritu s obzirom da elementarni sumpor nije identificiran u isparljivim produktima pirolize.<sup>39</sup>

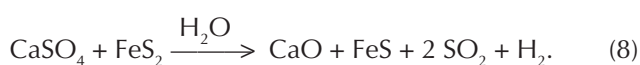
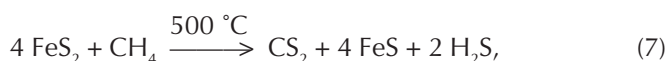
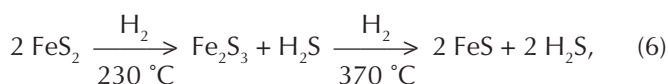
Pri visokim temperaturama  $\text{FeS}_2$  može se reducirati s ugljikom prema reakciji:



Redukcija  $\text{FeS}_2$  do sulfida spora je do 800 °C, dok je temperatura od 1000 °C dovoljna za redukciju do metalnog željeza.

U temperaturnom području od 250–300 °C pirit se u djelokrugu mnogih organskih spojeva reducira do sulfida. Istraživanja materijalne bilance sumpora u ugljenu i koksu pokazala su da se dio piritu reducira do metalnog željeza pri temperaturama nižim od 700 °C. Prema tome, ugljikovodične tvari iz ugljena veoma su reaktivne jer reduciraju pirit prije vodika ili njegovih radikala.<sup>25, 38, 40</sup>

Primjeri reakcija između  $\text{FeS}_2$  i vodika (iz ugljena),  $\text{CH}_4$  i  $\text{CaSO}_4$  prikazani su sljedećim jednadžbama:



$\text{FeS}_2$  reagira s ugljikovodicima (npr.  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ) dajući  $\text{CS}_2$ , tiofene i druge spojeve. Reakcija između  $\text{C}_2\text{H}_2$  i  $\text{FeS}_2$  pri 300–500 °C komercijalno se rabi za dobivanje tiofena.

Kinetika i termodinamika reakcija  $\text{FeS}_2$  intenzivno su proučavane u prošlosti. Podaci iz tablice 1 upućuju na odabranu literaturu koja sadrži rezultate ispitivanja reakcija u kojima sudjeluje  $\text{FeS}_2$  (temperature, vrste produkata, gubitak mase, utjecaj vrste plina, brzine zagrijavanja i obim čestica, konstante ravnoteže, energije aktivacije itd.).

### Reakcije organskih sumpornih spojeva

Za razliku od anorganskog, u literaturi se nalazi manje podataka o organskom sumporu. Ali poznato je da su najvažnije grupe sumpornih organskih spojeva sljedeće:

- tiofeni, heterociklički spojevi sa sumporom kao dijelom prstena;
- aril-sulfidi, spojevi u kojima je sumpor vezan na aromatski prsten;
- ciklički sulfidi, spojevi u kojima je sumpor dio nearomatskog prstena;
- alifatski sulfidi;
- aril i alifatski merkaptani (tioli).

*Attar*<sup>4</sup> je proučavao reakcije organskog sumpora na model sustavima pretpostavljajući slično ponašanje u uvjetima pirolize ugljena. Pri tome su, osim reakcija organskih sumpornih spojeva (tiofeni, sulfidi, disulfidi, merkaptani) s vodikom, vodikovim sulfidom i polimernim sumporom, moguće i reakcije spojeva nastalih njihovim toplinskim razlaganjem.

Većina alifatskih sumpornih spojeva razlaže se pri temperaturama od oko 500 °C. Dietil-sulfidi se počinju razlagati pri temperaturi od približno 400 °C dajući  $\text{H}_2\text{S}$  i merkaptane. Alifatski i benzosulfidi, merkaptani i disulfidi gube  $\text{H}_2\text{O}$  između 700 i 800 °C. Aromatski sulfidi i merkaptani stabilni su i daju  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{CS}_2$  samo pri relativno visokim temperaturama (800 °C).<sup>47, 48</sup>

#### Reakcije tiofena

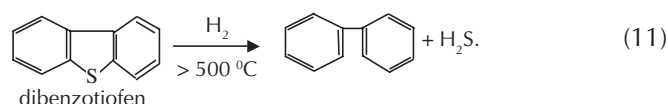
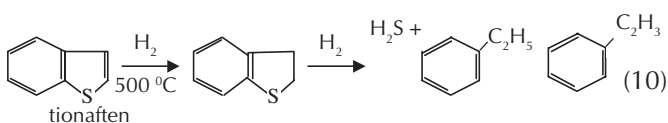
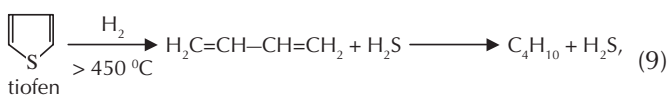
Tiofeni su vrlo stabilni spojevi koji se pri povišenim temperaturama razlažu na produkte u obliku molekula malih mo-

Tablica 1 – Ispitivanje kinetike reakcija  $FeS_2$ <sup>37, 41-46</sup>  
 Table 1 – Investigation of the kinetic of  $FeS_2$  reactions<sup>37, 41-46</sup>

Vrsta reakcije Type of data	Metoda Method	Temperatura, °C Temperature, °C	Plin Gas
Fazni prijelaz Phase transition	DTA	320 – 600	Sa i bez zraka, H <sub>2</sub> O With and without air, H <sub>2</sub> O
Fazni prijelaz Phase transition Konverzija Conversion Isparavanje Vapourisation	Reaktor Fixed bed flow reactor	400 – 1200	Zrak, vodena para, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Air, steam ugljen - plin coal - gas
Isparavanje Vapourisation Konverzija Conversion	Reaktor Fixed bed, closed reactor	500 – 800	CO <sub>2</sub>
Gubitak mase Mass loss	TGA	100 – 1100	
Fazni dijagram Phase diagram	DTA	800 – 1200	Inertni Inert
Konstante ravnoteže Equilibrium constants		630 – 1030	H <sub>2</sub>
Kinetika Kinetics	TGA	400 – 700	O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>

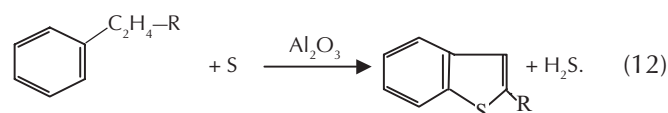
larnih masa kao što su sumpor, vodikov sulfid, ugljik, eten i dr.<sup>48</sup>

Reakcijom s vodikom sumpor iz tiofena prelazi u H<sub>2</sub>S prema jednadžbama 9, 10 i 11.<sup>4, 38</sup>



Tiofeni mogu nastati reakcijom sumpora ili vodikovog sulfida s organskim molekulama kao i reakcijom organskih molekula (npr. acetilena) s piritom.

Mineralne tvari u ugljenu (npr. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub>) mogu katalizirati reakcije nastajanja tiofena prema jednadžbi 12.



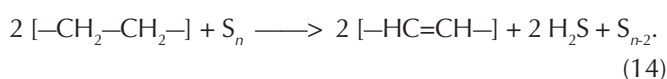
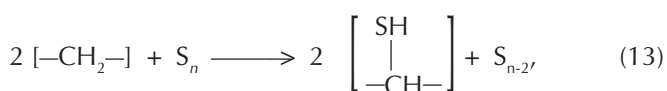
### Reakcije merkaptana, sulfida i disulfida

Merkaptani su ugljikovodični spojevi koji sadrže karakterističnu -SH skupinu, i mogu biti alifatskog, arilnog i mješovitog tipa. Disulfidi i merkaptani nestabilni su i sporo se razlažu na H<sub>2</sub>S i nezasićene spojeve, s tim da je razgradnja disulfida reverzibilna reakcija. Merkaptani se mogu reducirati s vodikom u H<sub>2</sub>S i ugljikovodike, a kisik ih zatim oksidira do disulfida. Kisik može oksidirati disulfide sve do sulfonske kiseline.

U ugljenu se nalaze aril, ciklički i alifatski sulfidi te mješoviti sulfidi, a iskazuju stabilniji oblik sumpornih spojeva u odnosu na merkaptane. Aril-sulfidi su uglavnom vrlo stabilni zbog blizine sumpora aromatskom prstenu. Alifatski sulfidi su nestabilni i razgrađuju se na nezasićene spojeve i H<sub>2</sub>S. Većina alifatskih sumpornih spojeva razlaže se pri temperaturi od oko 500 °C. Ciklički sulfidi su stabilniji od alifatskih, ali manje stabilni od aromatskih sulfida.<sup>19, 31</sup>

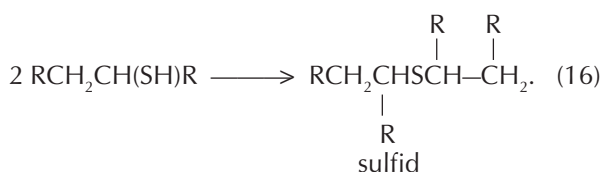
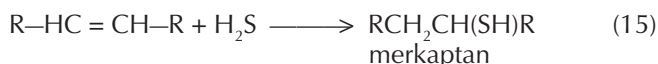
### Reakcije organskih spojeva, S i H<sub>2</sub>S

Pri temperaturama ispod 200 °C sumpor reagira s ugljikovodicima stvarajući C–S veze. Kod viših temperatura prevladavaju reakcije dehidrogenacije.<sup>49</sup> Sljedećim jednadžbama prikazane su reakcije između elementarnog sumpora i ugljena:





H<sub>2</sub>S može reagirati s nezasićenim ugljikovodicima dajući merkaptane i sulfide prema jednadžbi:



H<sub>2</sub>S također može zamijeniti hidroksilnu skupinu u ugljikovodičnoj tvari ugljena prema reakciji:



Važna reakcija u plinskoj fazi je reakcija između H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub>, a nastali plin CS<sub>2</sub> jedan je od glavnih produkata pirolize ugljena koji sadrže sumpor.<sup>38</sup> Mehanizam nastajanja CS<sub>2</sub> nije dovoljno objašnjen. Jedan od mogućih načina nastajanja CS<sub>2</sub> je preko slobodnih radikala CS<sup>•</sup> koji nastaju reakcijom ugljika iz same ugljene tvari i elementarnog sumpora (reakcija 18). Prema drugim pretpostavkama, CS<sub>2</sub> je produkt sekundarne reakcije između COS i H<sub>2</sub>S (reakcija 20) ili razgradnje COS (reakcija 21).



Na osnovi termodinamičkih podataka za reakcije sumpornih organskih spojeva slijedi: a) da entalpija reakcija hidrodesulfurizacije ovisi o vrsti organskih grupa na koje se veže sumpor; b) da je proces hidrodesulfurizacije povoljan za reakcije u kojima sumpor nije vezan s aromatskim prstenom; c) da su povratne reakcije između nastalog H<sub>2</sub>S i organskih skupina (reakcije kod kojih dolazi do tzv. "hvatanja sumpora") umjereno povoljne osim reakcija kod kojih alifatski alkoholi prelaze u merkaptane. Iako su navedene reakcije termodinamički povoljne, do potpunije hidrodesulfurizacije organskog sumpora dolazi tek pri temperaturi od oko 1400 °C.<sup>50, 51</sup>

#### Reakcije sumpornih spojeva s mineralnim tvarima

U tablici 2 prikazani su najčešći mineralni sastojci u ugljenu. S obzirom na reaktivnost prema sumpornim spojevima minerali u ugljenu mogu biti sljedeći:

- inertni (rutil TiO<sub>2</sub>, kvarc SiO<sub>2</sub>);
- minerali koji djeluju kao katalizatori u promatranim reakcijama (minerali glina)
- minerali koji aktivno sudjeluju u reakcijama sa sumpornim spojevima (pirit, FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>1-x</sub>S, troilit FeS, anhidrit i siderit, kalcit CaCO<sub>3</sub>, gips CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, aragonit CaCO<sub>3</sub>).

Minerali glina (kaolinit, ilit, montmorilonit, muskovit) kataliziraju razgradnju organskih sulfida i merkaptana zbog čega se primjenjuju za odsumporavanje naftnih produkata. Montmorilonit također reagira s H<sub>2</sub>S pri 570 °C i 700 °C dajući magnezijev sulfid. Treba posebno istaknuti da Fe<sub>1-x</sub>S, koji nastaje iz FeS<sub>2</sub>, katalitički djeluje na procese hidrodesulfurizacije i razgradnju organskih sumpornih spojeva u ugljenu.<sup>53</sup>

Oksidi i karbonati metala u ugljenu reagiraju lako s H<sub>2</sub>S dajući odgovarajuće sulfide koji ostaju u čvrstoj fazi i čine dio ukupnog sumpora u karbonizatu. Smatra se da je relativno velika reaktivnost osnovnih minerala prema H<sub>2</sub>S jedan od glavnih uzroka zadržavanja sumpora u koksu.<sup>25</sup>

Reakcije osnovnih minerala ugljena s vodikovim sulfidom mogu se prikazati jednadžbama:



gdje M označuje dvovalentni kation kao što su Ca<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> i dr. Rezultati ispitivanja<sup>4</sup> pokazali su da se te reakcije zbivaju na granici plin-krutina. Pri razgradnji karbonata na površini čvrste faze nastaje CO<sub>2</sub>. Razlaganje FeCO<sub>3</sub> gotovo je potpuno pri temperaturi od oko 500 °C, MgCO<sub>3</sub> se razlaže pri 700 °C, dok CaCO<sub>3</sub> otpušta CO<sub>2</sub> pri temperaturi od oko 800 °C.

Toplinsko razlaganje pirita ovisi o plinskoj fazi koja ga okružuje. Rezultati ispitivanja u vakuumu pokazali su da se pri 350 °C pirit razgradi na FeS<sub>2-x</sub> (gdje je 0,1 < x < 0,3), a tek pri temperaturi od 640-670 °C na FeS. U prisutnosti CO<sub>2</sub> razlaganje pirita zaustavlja se ispod 600 °C nakon što se oko 30 % materijala razgradi. U atmosferi vodika redukcija pirita do sulfida zaustavlja se ispod 550 °C nakon što se 24 % materijala razgradilo. Budući da je difuzija vodika kroz čvrstu fazu polagana, reakcije hidrodesulfurizacije su spore.

#### Uklanjanje sumpora iz ugljena

Sumpor je jedan od glavnih nepoželjnih sastojaka ugljena; pridonosi onečišćenju okoliša i izaziva koroziju uređaja i opreme. Štoviše, emisija SO<sub>2</sub> u atmosferu za vrijeme procesa izgaranja ugljena ozbiljan je ekološki problem. Može se umanjiti pripremom ugljena prije uporabe (oplemenjivanjem), uklanjanjem SO<sub>2</sub> za vrijeme procesa izgaranja i pročišćavanjem produkata.

Prema procjeni, jedna trećina od ukupnog sumpora u atmosferi posljedica je izgaranja fosilnih goriva, od čega je najveći doprinos sumpora iz ugljena. Oksidi sumpora (uz okside dušika) najvažniji su atmosferski onečišćivači antropogenog porijekla.

Spojevi sumpora iz atmosfere dolaze na zemlju suhim i mokrim taloženjem. Pri suhom taloženju vrijeme zadržavanja SO<sub>2</sub> u atmosferi je od 0,5–2 dana, što odgovara prosječnom kretanju od nekoliko stotina kilometara. Sulfati se zadržavaju 3–5 dana, a dolaze na zemlju mokrim taloženjem (transport od 1000 km). Mokro taloženje ("kisele kiše")

Tablica 2 – Minerali u ugljenu<sup>47,52</sup>  
 Table 2 – Minerals in coal<sup>47,52</sup>

Mineral Mineral	Formula Formula	Reaktivnost prema H <sub>2</sub> S i OSG Reactivity toward H <sub>2</sub> S i OSG
Rutil Rutile	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S – IN
Kvarc Quartz	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S – IN
Kaolinit Kaolinite	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S – IN, Sulfidi – KAT. RAS. H <sub>2</sub> S – IN, Sulphides – KAT. RAS.
Ilit Illite	K <sub>1-1,5</sub> Al <sub>4</sub> [Si <sub>0,57</sub> Al <sub>1-1,5</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S – IN, Sulfidi – KAT. RAS. H <sub>2</sub> S – IN, Sulphides – KAT. RAS.
Montmorilonit Montmorillonite	(Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S-R-NP, Sulfidi – KAT. RAS. H <sub>2</sub> S – R-NP, Sulphides – KAT. RAS.
Muskovit Muscovite	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S-IN(?), Sulfidi – KAT. RAS. H <sub>2</sub> S – IN (?), Sulphides – KAT. RAS.
Pirit Pyrite	FeS <sub>2</sub>	
Pirhotin Pyrrhotite	Fe <sub>1-x</sub> S	
Troilit Troilite	FeS	mogu katalizirati RAS. OSG. may catalyse RAS of OSG
Gips Gypsum	CaSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	
Anhidrit Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>	
Kalcit Calcite	CaCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S-R-NP (ispod 600°C) H <sub>2</sub> S-R-NP (below 600°C)
Aragonit Aragonite	CaCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S-R (?)
Dolomit Dolomite	CaCO <sub>3</sub> · MgCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S-R-PP
Siderit Siderite	FeCO <sub>3</sub>	RAS<400°C, H <sub>2</sub> S-R-PP Sulfidi-KAT.RAS. RAS<400°C, H <sub>2</sub> S-R-PP Sulphides-KAT.RAS.
Kalcinirani siderit Calcined siderite	FeO	H <sub>2</sub> S-R-PP sulfidi-KAT.RAS. (?) H <sub>2</sub> S-R-PP sulphides-KAT.RAS. (?)
Hematit Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S-R (?)
Kalcinirani kalcit Calcined calcite	CaO	H <sub>2</sub> S-R-PP
Kalcinirani dolomit Calcined dolomite	CaO · MgO	H <sub>2</sub> S-R-PP

OSG – organske sumporne grupe, R – reaktivan, IN – inertan, KAT – kataliza, RAS – raspad,

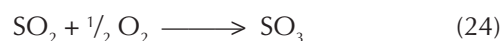
OSG – organic sulphur group, R – reactive, IN – inert, KAT – catalyse, RAS – decomposition

NP – produkt daje nepropusnu prevlaku na površini minerala, PP – produkt daje propusnu prevlaku na površini minerala

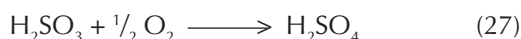
NP – product form impermeable layer on the mineral surface, PP – product form permeable layer on the mineral surface

javlja se u slučaju kada se spojevi sumpora pojavljuju u obliku sumporne kiseline.<sup>54, 55</sup> Glavnina SO<sub>2</sub> oksidira se u SO<sub>3</sub> premda se povremeno može reducirati u H<sub>2</sub>S. U "čistom" je zraku oksidacija SO<sub>2</sub> u SO<sub>3</sub> kao izravna reakcija

spora. Utjecaj nekih katalizatora (sunčevo zračenje, metalne soli) ubrzava reakciju.



SO<sub>2</sub> s vodom iz zraka brzo stvara H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koja također nastaje i reakcijom između SO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O uz metalne soli kao katalizatore.



Proces oksidacije SO<sub>2</sub> u SO<sub>3</sub> je egzoterman, a reakcijska entropija je negativna, tako da se afinitet reakcije smanjuje pri povišenju temperature. Međutim, brzina reakcije se povećava povišenjem temperature i između 450–550 °C najveći je stupanj pretvorbe SO<sub>2</sub> u SO<sub>3</sub>. Rosište sumporne kiseline određeno je parcijalnim tlakovima SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O i O<sub>2</sub> u smjesi produkata izgaranja i izrazito se povisuje s povećanjem parcijalnog tlaka SO<sub>3</sub>, koji s H<sub>2</sub>O stvara sumpornu kiselinu. Kod kiselinskog rosišta kondenzira se sumporna kiselina visoke koncentracije (80–90 %), a pri daljnjem hlađenju snizuje se koncentracija kondenzata. Ta pojava je u skladu s činjenicom da je prema metalima najagresivnija sumporna kiselina srednje koncentracije. U vodenoj otopini kiselina je disocirana na vodikove ione i sulfat-ion. U takvom mediju visoke koncentracije vodikovih iona, neplemeniti metali korodiraju uz vodikovu depolarizaciju.<sup>56</sup> Dio negorivog sumpora iz ugljena ostaje u pepelu, što dovodi do tzv. visokotemperaturne korozije.

Razina uspješnosti smanjivanja udjela sumpora u ugljenu ovisi o fizičko-kemijskim svojstvima ugljena (sadržaju sumpora, obimu čestica i o masenom omjeru piritni/organski sumpor).

Postupci odsumporavanja ugljena prije njegove upotrebe mogu biti fizikalni, kemijski i biološki. Fizikalnim postupcima uklanja se anorganski sumpor, a kemijskim i biološkim postupcima uklanja se i organski sumpor iz ugljena.<sup>57-59</sup>

Fizikalne metode temelje se na fizikalnim svojstvima tvari kao što su gustoća, površinska svojstva čestica, električna vodljivost, magnetski susceptibilitet, a najčešće se primjenjuju usitnjavanje i prosijavanje te flotacija i aglomeracija.

Kemijski postupci odsumporavanja temelje se na kemijskim reakcijama, a najčešće su to oksidacija i redukcija. Sredstva za obradbu su lužine: NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, soli metala (najčešće željeza, kalcija i natrija) i kiseline (HNO<sub>3</sub>, HCl).<sup>60, 61</sup>

Postupak odsumporavanja može se provoditi u smjesi inertnih plinova, a također i uz CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, vodenu paru i amonijak kao reducense, te kisik iz zraka kao oksidans. Jednostavan je način uklanjanja dijela sumpora izlaganje praškastog ugljena atmosferskoj oksidaciji, pri čemu se najviše smanji sadržaj piritnog sumpora, dok se udjel sulfatnog sumpora povećava. Maseni udjel ukupnog i organskog sumpora također opada s vremenom, ali zahtijeva dugotrajno izlaganje atmosferskoj oksidaciji.<sup>62</sup>

Kemijsko odsumporavanje ima dva osnovna nedostatka: često je skupo i utječe na promjenu svojstava ugljena (npr. nepovoljno djeluje na sposobnost koksiranja ugljena).

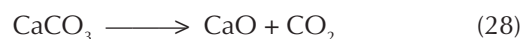
U novije vrijeme detaljnije se proučavaju biološki postupci odsumporavanja ugljena. Njihovom primjenom uklanja se

najveći dio anorganskog (piritnog) i dio organskog sumpora.<sup>63, 64</sup> Pritom se ne utječe na uporabna svojstva ugljena, a taj način odsumporavanja je jeftiniji od kemijskog odsumporavanja. Za uklanjanje sumpora upotrebljavaju se dvije grupe mikroorganizama.

Tako npr. za uklanjanje piritnog sumpora služe mikroorganizmi postojani pri sobnoj temperaturi (kao što su *Thiobacillus ferrooxidans* i *Thiobacillus thiooxidans*). Te su se bakterije pokazale uspješnima i za oksidaciju sulfida u mineralima ugljena, za uklanjanje elementarnog sumpora i Fe<sup>+2</sup> iona. Npr. djelovanjem bakterije tipa *Thiobacillus ferrooxidans* na FeS<sub>2</sub> nastaju topljivi FeSO<sub>4</sub> ili H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dok je *Thiobacillus thiooxidans* sposoban oksidirati reducirane oblike sumpora kao što su S<sup>-2</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>, S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>-2</sup> i elementarni sumpor.

*Brock* i sur. prvi put su izolirali i ispitali djelovanje termofilnih bakterija (*Sulfolobus acidocaldarius*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Sulfolobus sulfataricus*).<sup>65</sup> Termofilne bakterije ubrzavaju reakciju oksidacije Fe<sup>+2</sup> iona. Nastali Fe<sup>+3</sup> ioni u kiselim otopinama snažni su oksidansi koji izravno oksidiraju pirit i druge spojeve sumpora u ugljenu.

Sljedeći način odsumporavanja je smanjenje udjela sumpora u dimnim plinovima za vrijeme izgaranja ugljena. Pomiješaju li se usitnjeni CaCO<sub>3</sub> i ugljen u ložištu, pri visokim temperaturama karbonat se razlaže u CaO koji sa SO<sub>2</sub> (kao produktom izgaranja sumpora iz ugljena) daje sulfite i sulfate. Čestice CaSO<sub>3</sub> i CaSO<sub>4</sub> u dimnim plinovima uklanjaju se propuštanjem plina kroz otopinu Ca(OH)<sub>2</sub> koji nastaje reakcijom CaO s viškom vode (reakcije 28-32).



Prema dosadašnjim iskustvima približno 80 % sumpora ukloni se pri molarnom omjeru Ca/S = 1 primjenom postupaka FBC (Fluid Bed Combustion), a još bolji rezultati postizu se primjenom CFB postupaka (Circulating fluidized - bed).<sup>66, 67</sup>

Na kraju, plinoviti produkti mogu se ukloniti u pročišćivačima i taložnicima nakon procesa izgaranja ugljena. Razvijeno je više postupaka od kojih se najčešće primjenjuje FGD (Flue Gas Desulfurization) obični i skuplji, regenerativni. Za odsumporavanje se uglavnom rabi MgO, koji apsorbira SO<sub>2</sub>, te NH<sub>3</sub>, koji sa SO<sub>3</sub> daje (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Proces NOXSO istodobno uklanja 90 % SO<sub>2</sub> i 70–90 % NO<sub>x</sub> iz plinovitih produkata nakon izgaranja ugljena.<sup>57</sup>

## Zaključak

Kao najstarije fosilno gorivo, ugljen se rabi u cijelom svijetu u različite svrhe. U protekla dva desetljeća intenzivno se analizira utjecaj sumpora iz ugljena u onečišćenju okoliša. Za vrijeme pirolize (ključnog koraka svih procesa konverzije ugljena) dolazi do fizikalnih promjena i kemijskih reakcija anorganskih i organskih spojeva sumpora. Intenzitet tih

promjena ovisi o temperaturi, brzini zagrijavanja, atmosferi i vrsti sumpornih spojeva. Anorganski sumpor javlja se u obliku raznih minerala. Neki od njih pokazuju veliku reaktivnost prema produktima pirolize (npr. H<sub>2</sub>S) zbog čega dio sumpora ostaje u produktima koji nastaju uporabom ugljena. Elementarni sumpor nije prirodni konstituent ugljena već nastaje njegovom oksidacijom. Organski sumporni spojevi su manje istraživani, a čine ih tri velike skupine: alifatski, aromatski i heterociklički ugljikovodici. Najstabilniji su heterociklički spojevi (osobito tiofeni) za čije izdvajanje su potrebne visoke temperature (iznad 1400 °C). Uklanjanje organskog sumpora iz ugljena često je otežano i skupo. Za odsumporavanje ugljena primjenjuju se različite metode (fizikalne, kemijske, biološke) ili njihova kombinacija. Uspješnost praktične provedbe postupaka odsumporavanja ugljena temelji se na teorijskim osnovama iznesenim i u ovom radu.

## Literatura References

1. *W. I. Kasatoczkina*, Strukturnaja khimija ugljeroda i uglej, Nauka, Moskva, 1969., 13-50.
2. *S. Jasienko*, *Fuel* **57** (1978) 131.
3. Stach's Textbook of Coal Petrology, Sec. Edition Gebruder, Borntraeger, Berlin - Stuttgart, 1975., pp. 54-67.
4. *A. Atarr*, *Fuel* **57** (1978) 201.
5. *J. E. Duran*, *S. R. Mahasay*, *L. M. Stock*, *Fuel* **65** (1986) 1167.
6. *C. L. Chou*, in "Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels", American Chemical Society, 1989., pp. 30 - 52.
7. *A. P. Egorov*, *L. K. Petrowskaja*, *N. V. Laktionova*, *Koks Khim* **6** (1987) 22.
8. *J. V. Dubrawski*, *S. J. Warne*, *Fuel* **66** (1987) 1733.
9. *R. N. White*, *J. V. Smith*, *D. Alan Spears*, *M. L. Rivers*, *S. R. Sutton*, *Fuel* **68** (1989) 1480.
10. *K. Bexley*, *P. D. Green*, *M. Thomas*, *Fuel* **65** (1986) 47.
11. *M. Legin - Kolar*, *A. Rađenović*, *G. Barać*, *Metalurgija* **32** (1993) 141.
12. *H. S. Gluskoter*, *N. F. Shimp*, *R. R. Ruch*, *Chemistry of Coal Utilization*, Wiley, New York, 1981., pp. 410 - 418.
13. *D. A. Boateng*, *C. R. Philips*, *Fuel* **55** (1976) 318.
14. *A. Z. Yurovskii*, *Sulfur in Coals*, English Translation, US Dept. of the Interior, 1974., pp. 92.
15. *K. C. Hackley*, *D. H. Buchanan*, *K. Coombs*, *C. Chaven*, *C. W. Kruse*, *Fuel Process. Technol.* **24** (1990) 431.
16. *C. M. White*, *L. J. Douglas*, *R. R. Anderson*, *C. E. Schmidt*, *R. J. Gray*, in "Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels", American Chemical Society, 1989., pp. 261 - 286.
17. *R. J. Torres-Ordonez*, *W. H. Calkins*, *M. T. Klein*, in "Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels", American Chemical Society, 1989., pp. 287 - 295.
18. *L. Horton*, *R. B. Randall*, *Fuel* **26** (1947) 127.
19. *C. Karr*, in "Chemistry of Coal Utilization", Wiley, New York, 1963., pp. 539.
20. *R. Hayatsu*, *R. G. Scott*, *L. P. Moore*, *M. H. Studier*, *Nature* **257** (1975) 378.
21. *R. Hayatsu*, *R. E. Winans*, *R. G. Scott*, *L. P. Moore*, *M. H. Studier*, *Fuel* **57** (1978) 541.
22. *J. Robinson*, *Fuel* **55** (1976) 193.
23. *W. H. Calkins*, *Energy Fuels* **1** (1987) 59.
24. *W. H. Calkins*, *Fuel* **73** (1994) 475.
25. *S. Černić - Simić*, *Fuel* **41** (1962) 141.
26. *K. Chatterjee*, *L. M. Stock*, *M. L. Gorbaty*, *G. N. George*, *S. R. Kelemen*, *Energy Fuels* **5** (1991) 771.
27. ASTM D 3177, ISO 334 - 1992.
28. *D. Lawrenz*, *G. Sitek*, 3rd Coal Testing Conference, Proceedings, Lexington, 1983., pp. 16-18.
29. *C. W. Mc Gowan*, *R. Markuszewski*, *Fuel Process. Technol.* **17** (1987) 29.
30. ASTM D 2492; ISO 157 - 1975.
31. *D. H. Buchanan*, *K. Coombs*, *C. W. Kruse*, *K. C. Hackley*, in "Processing and Utilization of High Sulfur Coals", Elsevier, Amsterdam, 1990., pp. 79 - 87.
32. *R. Raymond*, Int. Conf. on Coal Science, Proceedings, Düsseldorf, 1981., 857 - 862.
33. *C. A. Wert*, *K. C. Hsieh*, *B. H. Tseng*, *Y. P. Ge*, *Fuel* **66** (1987) 914.
34. *G. R. Dyrkacz*, *E. P. Horwitz*, *Fuel* **63** (1984) 1125.
35. *B. H. Tseng*, *M. Buckentin*, *K. C. Hsieh*, *C. A. Wert*, *G. R. Dyrkacz*, *Fuel* **65** (1986) 385.
36. *J. M. Timmner*, *N. van der Burgh*, *Fuel* **63** (1984) 1645.
37. *M. Khundkar*, *Indian J. Chem.* **24** (1947) 407.
38. *M. R. Khan*, *Fuel* **68** (1989) 1439.
39. *J. W. von Korn*, *H. W. Prinzler*, *D. Pope*, *Erdöl Kohle Erdgas - Petrochemie* **19** (1966) 651.
40. *K. H. van Heek*, *Fuel* **79** (2000) 1.
41. *N. M. Karavaev*, *V. N. Amagaeva*, *Khim. Klass. Iskop. Uglei*, Akad. Nauk SSSR, 1966, 164 - 176, prema Chem. Abstr. **66** - 117743-y.
42. *O. C. Kopp*, *P. F. Kerr*, *Am. Miner.* **43** (1958) 1079.
43. *V. C. Vdintreva*, *G. I. Tchuparoff*, *Zh. Prikl. Khim.* **14** (1941) 1, 3.
44. *P. S. Maa*, *C. R. Lewis*, *C. E. Hamrin Jr.*, *Fuel* **54** (1975) 62.
45. *G. M. Schwab*, *J. J. Philinis*, *Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2588.
46. *A. Attar*, *F. Dupuis*, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **24** (1979) 1, 166.
47. *A. Attar*, *W. H. Corcoran*, *G. Gibson*, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **21** (1976) 7, 106.
48. *Y. P. Boudou*, *J. Boulegue*, *L. Malechaux*, *M. Nip*, *J. W. de Leeuw*, *J. J. Boon*, *Fuel* **66** (1987) 1558.
49. *M. S. Iyengar*, *S. N. Dutta*, *D. D. Banrjee*, *D. K. Banrjee*, *S. K. Rai*, *Fuel* **39** (1960) 184.
50. *S. W. Benson*, *Termochemical Kinetics*, John Wiley, New York, 1968., pp. 53-60.
51. *N. El-Kaddah*, *S. Y. Ezz*, *Fuel* **52** (1973) 128.
52. *A. M. Squires*, *Int. J. Sulfur Chem.* **7** (1972) 85.
53. *M. J. Trawhela*, *A. Grint*, *Fuel* **66** (1987) 1315.
54. *D. Tuhtar*, *Zagađenje zraka i vode*, Svjetlost, Sarajevo 1984., str. 66-78.



55. B. Udovičić, *Energetika*, Školska knjiga, Zagreb, 1993., str. 301-307.
56. I. Esih, Z. Dugi, *Tehnologija zaštite od korozije*, Školska knjiga, Zagreb, 1990., str. 42-56.
57. O. Kural, *Coal*, Istanbul Technical University, Istanbul, 1994., pp. 253-271.
58. T. D. Wheelock, R. Markuszewski, in "Chemistry and Physics of Coal Utilization", American Institute of Physics, New York, 1981., pp. 357-358.
59. F. F. Aplan, *Mining Engineering* **1993** 1, 83.
60. K. Laban, B. P. Atkin, *Fuel* **79** (2000) 173.
61. J. Van Aelst, R. Alvarez Rodriguez, J. Yperman, C. Clemente Jul, D. V. Franko, J. Mullens, L. C. Van Poucke, *Feul* **79** (2000) 537.
62. D. Chandra, J. N. Chakrabarti, Y. V. Swamy, *Fuel* **61** (1982) 204.
63. C. A. Eligwe, *Fuel* **67** (1988) 451.
64. A. Moran, J. Cara, N. Miles, C. Shah, *Fuel* **81** (2002) 299.
65. T. D. Brock, K. M. Brock, R. T. Belly, R. L. Weiss, *Arch. Microbiology* **84** (1972) 54.
66. M. Sadakata, *Handbook for Global Environmental Engineering*, Ohmska Comp. Ltd., Tokyo, 1991., pp. 678 - 685.
67. L. Armesto, J. L. Merino, *Fuel* **78** (1999) 613.

## SUMMARY

### Sulphur in Coal

A. Rađenović

The presence of sulphur in coal possesses important environmental problems in its usage. The sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) emissions produced during coal combustion account for a significant proportion of the total global output of anthropogenic SO<sub>2</sub>. The extent of sulphur separation depends on several variables such as the form of sulphur in coal, intimacy of contact between minerals and the products of devolatilization.

The total sulphur in coal varies in the range of 0.2–11 wt %, although in most cases it is between 1 and 3 wt %.

Sulphur occurs in a variety of both inorganic and organic forms. Inorganic sulphur is found mainly as iron pyrite, marcasite, pyrrhotite, sphalerite, galena, chalcopirite and as sulphates (rarely exceeds  $w = 0,1$  %). Organic sulphur is found in aromatic rings and aliphatic functionalities usually as mercaptans, aliphatic and aryl sulfides, disulfides and thiophenes. Organic and pyritic sulphur quantities depend on coal rank. Higher rank coals tend to have a high proportion of labile sulphur. All the organic sulphur is bivalent and it is spread throughout the organic coal matrix.

Sulphur occurs in all the macerals and most minerals. Vitrinite contains the major part of organic sulphur and metals. Elemental sulphur is produced during coal weathering.

The depolymerization methods as pyrolysis and hydrogenation are very drastic methods which change the structure of the coal and the sulphur groups. In the case of pyrolysis, high levels of desulphurization, in chars and additional production of liquid hydrocarbon can be achieved. Thiophenes and sulphides were the major sulphur components of tars from coal pyrolysis. Hydrogen sulphide and the lower mercaptans and sulphides were found in the volatile matters. Hydrogen sulphide and thiophenes are practically the only sulphur products of coal hydrogenation. H<sub>2</sub>S is produced in char hydrodesulphurization.

A number of options are available for reducing sulphur emissions including the utilisation of coals with low sulphur concentrations (typically < 1 wt %), the removal of cleaning prior to utilisation. The methods for the removal of sulphur from coal can be divided into: physical, chemical and microbiological. The mineral sulphur components can be removed or reduced by commercial methods of coal washing, flotation and agglomeration. A number of chemical desulphurization for the removal of, both, pyritic and organic sulphur have been advocated. The chemical desulphurization methods however, have two major drawbacks. Namely, they are often expensive and they destroy the caking properties of coal. Certain microorganisms have been used to consume or convert selectively most of the pyritic sulphur as well as some of the organic sulphur in coal. The process is also cheaper than chemical desulphurization and does not affect the caking properties of coking coal.

University of Zagreb, Faculty of Metallurgy  
Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak, Croatia

Received November 28, 2003  
Accepted February 10, 2004