

Environmentálne aspekty chemickej úpravy slovenského hnedého uhlia kyselinou dusičnou

Zlatica Machajová¹, Ľudmila Turčániová¹, Ramon Alvarez Rodriquez², Jozef Lukáč³
a Eva Boldižárová¹

Environmental aspect of chemical pretreatment of slovak brown coal with nitric acid

With the aim to produce a low-sulphur coal by the nitric acid pretreatment, a research was undertaken on the influence of the different process parameters, such as temperature, time, acid concentration, particle size and physical pretreatment on the sulphur decrease, nitrification of the product and the variation in the ash composition for Slovak brown coal.

Key words: brown coal, nitric acid, desulphurization.

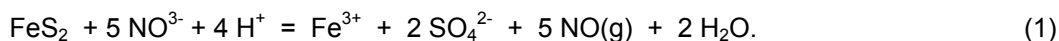
Úvod

Slovenské hnedé uhlie je charakterizované vysokým obsahom popola (41,47 %), síry (3,40 %) a arzénu (656 g.t^{-1}) (Baláž et al., 1996). Pri všeobecnej charakterizácii environmentálnych aspektov úpravy tohoto uhlia je potrebné žiaduci efekt definovať ako maximálne zníženie popolnatosti a znečisťujúcich škodlivín (hlavne As) v uhlí s premenlivým obsahom organickej a pyritickej síry.

V súčasnosti sú známe mnohé procesy chemického odsírovania uhlia. Postup odsírenia pyritickej síry kyselinou dusičnou (Alvarez et al., 1996) sa radí medzi oxidačné postupy Meyers (Meyers, 1979) a Ledgemont (Agarwal et al., 1975). Princiálne sú postupy oxidácie uhlia smerované do dvoch oblastí a to: miernejšia oxidácia vzduchom, alebo oxidácia silnými oxidačnými reagentami, napr. H_2O_2 , HNO_3 a pod. V poslednom období sa čoraz častejšie využíva nitračný postup zvýšenia obsahu humínových kyselín za vzniku nitrohumínových kyselín, alebo tzv. regenerované humínové kyseliny. Známe sú postupy optimalizácie nitrácie (Moliner et al., 1983), pričom veľký význam má koncentrácia kyseliny dusičnej (Schultz, 1978). Väčšina prác štúdia oxidácie uhlia kyselinou dusičnou je zameraná na tvorbu hodnotných organicko-minerálnych hnojív s obsahom fosfátov, hydroxidu amónneho, močoviny a pod. (Markgraf et al., 1977; Petrovič et al., 1977). Rovnako poznatky o odsírení slovenského hnedého uhlia získané v rámci spoločne publikovanej práce s Universidad Tecnica de Madrid (1987), naznačujú významné zmeny uhoľnej štruktúry, špeciálne v prípade uhlia z lokality Nováky.

Je potrebné uviesť, že zásadný význam v problematike odsírovania uhlia má práca Alvaréza a kol. (1996) a Eung Ha Cho a kol. (1983). V prvej práci sú prezentované výsledky rozsiahleho úpravničkeho výskumu, ktoré definujú význam materiálových charakteristík uhlia a koncentračných i teplotných podmienok lúhovania kyselinou dusičnou so zvláštnym zreteľom na výskyt pyritu v štruktúre uhlia. Práca Eung Ha Cho (1983) je zameraná na štúdium kinetiky a mechanizmu reakcie odsírovania kyselinou dusičnou, ktorá v podstate uprednostňuje lúhovanie zrnitých vzoriek uhlia bez priaznivého vplyvu mletia.

Reakcia lúhovania pyritu s kyselinou dusičnou vo vodnom prostredí môže byť popísaná rovnicou:



Pyrit je oxidovaný za vzniku iónov železitých a síranových /1/. Jeden z problémov spojený s odsírovaním uhlia kyselinou dusičnou je oxidácia organického uhoľného materiálu. Štúdium nitrácie voľnej síry v uhlí bolo sledované pri teplote od 368 do 373°K s 18-20 % kyselinou dusičnou, pričom bola navrhnutá nasledujúca reakcia

¹ Ing. Zlatica Machajová, Ing. Ľudmila Turčániová, CSc. a RNDr. Eva Boldižárová, CSc., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

² Ramon Alvarez Rodriquez, Universidad Politecnica de Madrid, Rios Rosas 21, 280 03 Madrid

³ Doc. Ing. Jozef Lukáč, CSc., F BERG Technickej univerzity, Park Komenského 19, 043 84 Košice
(Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)



Predkladaná práca je zameraná na účinnosť odsírenia a odaržénovania slovenského hnedého uhlia.

Materiál a experimentálne metódy

Pre štúdium boli zvolené tri vzorky slovenského hnedého uhlia zo závodu Hornonitrianskych baní a.s., ktorých chemická a granulometrická charakteristika je uvedená v tab. 1 a 2. Chemické analýzy uhlia boli urobené štandardnými postupmi podľa STN noriem. Granulometrická analýza bola urobená na normalizovaných sítach za sucha.

Skúmané vzorky hnedého uhlia (zrניות' -3 mm) boli fyzikálne predupravené na Humpreyho špirále podľa literatúry (Lukáč et al., 1993) a po homogenizácii boli analyzované.

Proces chemickej úpravy uhlia kyselinou dusičnou bol študovaný v podmienkach uvedených v práci (Eun Ha Cho, 1983). V reakčnej nádobe bol sledovaný proces lúhovania uhlia (50 g), v koncentračnom rozmedzí lúhovacieho činidla (10-20 %), a teplotná citlivosť efektu odsírovania. Uhlie s kyselinou dusičnou o hustote 50 g.l⁻¹ bolo temperované a premiešavané mechanickým miešadlom pri konštantných teplotách (60 °C, 90 °C). V rôznych časových intervaloch bol hodnotený proces chemickej úpravy analýzou lúženca a výluhu, pre ktoré bol stanovený obsah popola, celkovej a pyritickej síry, železa a arzenu.

Tab. 1. Chemická charakteristika hodnoteného uhlia (obsah celkovej síry $S_{\text{celk.}}$, pyritickej síry $S_{\text{pyr.}}$, železa $Fe_{\text{celk.}}$, popola A^d , arzenu As a obsah vody W^a).

Vzorka - Energetické uhlie	$S_{\text{celk.}}$ [%]	$S_{\text{pyr.}}$ [%]	$Fe_{\text{celk.}}$ [%]	$Fe_{\text{pyr.}}$ [%]	As [%]	A^d [%]	W^a [%]	Humínové kyseliny [%]	
								voľné	viazané
Nováky	3,08	2,02	1,30	1,14	0,0722	23,08	8,63	8,66	12,54
Handlová	1,55	1,24	1,46	1,18	0,0144	38,43	6,21	1,49	1,74
Cígeľ	1,72	1,12	1,44	1,19	0,0145	34,54	7,59	2,00	8,65

Tab. 2. Granulometrické zloženie hodnoteného uhlia.

Vzorka - Energetické uhlie	Hmotnostný výnos [%] v zrnitostných triedach [mm]				
	- 0,040	0,040 - 0,071	0,071 - 0,100	0,100 - 0,160	+ 0,160
Nováky	9,56	21,59	18,51	21,85	8,48
Handlová	42,62	19,08	15,87	16,03	6,41
Cígeľ	42,44	17,08	13,99	15,23	11,26

Výsledky a diskusia

Vhodnosť fyzikálnej predúpravy slovenského hnedého uhlia na Humpreyho špirále bola popísaná v práci (Lukáč et al., 1993). Fyzikálnou úpravou došlo k odplaveniu najjemnejších produktov - 0,1 mm v odpade, pričom však nenastali žiaduce zmeny obsahu pyritickej síry, hoci pokles popolovín bol zaznamenaný (13 %). Zvýšenie kvality koncentráta sa prejavuje nárastom spalného tepla upravenej vzorky, t. j. 18,11 KJ kg (oproti 15,62 KJ kg pri fyzikálne neupravenej vzorky) a nabahatím huminových kyselín (cca 2 %) v koncentráte.

V nadväznosti na tieto výsledky je možné na podklade údajov z tab. 3 potvrdiť, že fyzikálnou úpravou sa zvýši efekt odsírenia o 12 % (porovnaj vstupnú vzorku a koncentrát) a odaržénovania o 20 %. V tabuľke 3. sú prezentované aj odsírovacie testy koncentráta pri zmene teploty, koncentrácie lúhovacieho činidla a vplyvu neaktivačného mletia na zrnitosť cca 70 % frakcie - 100 μm, podľa tab. 2. Tieto výsledky potvrdzujú výraznú závislosť lúhovania arzenu na teplote, s priaznivejším efektom u mletých vzoriek. Zvýšením koncentrácie lúhovacieho činidla (HNO₃ - 20 %) sa zvýši aj účinnosť demineralizácie a odaržénovania. Pri zvýšených teplotách lúhovania pyritickej síry dochádza však aj k nežiaducej degradácii organickej štruktúry uhlia a k poklesu obsahu huminových kyselín. Znížením teploty lúhovacieho činidla na hodnoty 60 °C a nižšie nedochádza k degradácii organickej štruktúry (obsah huminových kyselín v lúženci je 22,9 %). Účinnosť odsírenia je vyššia ako 90 %, obsah toxických látok, prezentovaných arzénom (v tejto tabuľke) je však vyšší pri vyššej experimentálnej teplote.

Tab. 3. Účinnosť zníženia obsahu populovín η_{Ad} , pyritickej síry η_{S^2} , arzénu η_{As} v chemicky upravennom uhlí z Novák.

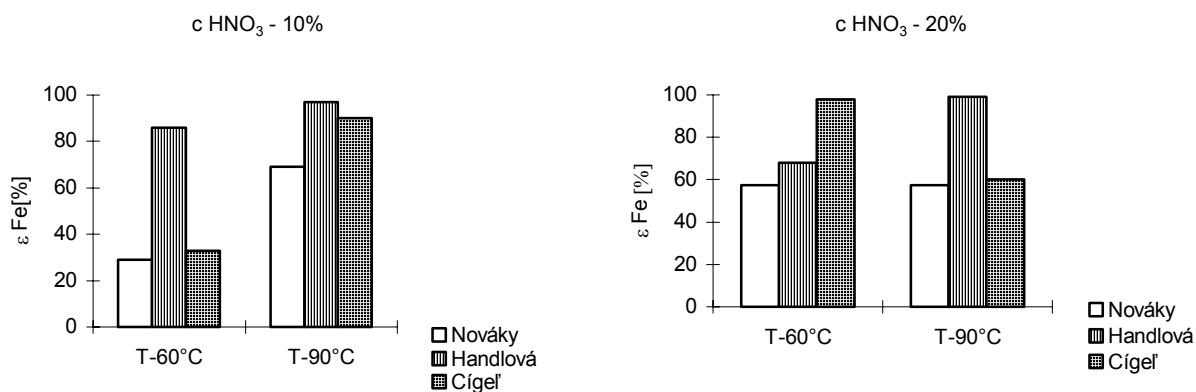
Vzorka	Úprava vzorky	Podmienky chemickej úpravy		η_{A^d} [%]	η_{S^2} [%]	η_{As} [%]
		T [°C]	c HNO ₃ [%]			
vstupná	nemletá	90	10	30,30	71,12	50,00
koncentrát	nemletá	90	10	30,10	83,21	70,00
koncentrát	nemletá	90	20	46,21	83,49	72,20
koncentrát	mletá	90	20	50,38	86,93	92,25
koncentrát	mletá	60	20	47,44	91,07	66,46

Kvalitatívne parametre uhlia po chemickej úprave sú prezentované v tab. 4, ktorá sumarizuje chemickú charakteristiku produktov lúhovania. Z tejto tabuľky je vidieť, že úpravou v kyslom prostredí je možné pri handlovskom uhlí dosiahnuť limit obsahu celkovej síry pod 1 % v plnom rozsahu experimentu a v prípade cígeľského uhlia lúhovaním s vyššou koncentráciou kyseliny dusičnej, resp. pri vyššej teplote lúhovania s 10 % kyselinou dusičnou. Obsah arzénu v produktoch úpravy sa pohybuje na úrovni 40 ppm. Je však potrebné poznamenať, že v daných podmienkach je účinnosť demineralizácie veľmi nízka (pokles obsahu popola max. o 4 %).

Tab.4. Obsah celkovej síry $S_{celk.}$, pyritickej síry $S_{pyr.}$, železa $Fe_{celk.}$, popola A^d a arzénu As v produktoch uhlia po chemickej úprave.

Vzorka - Energetické uhlie	Chemická úprava		$S_{celk.}$ [%]	$S_{pyr.}$ [%]	$Fe_{celk.}$ [%]	A^d [%]	As [ppm]
	teplota [°C]	koncentrácia [%]					
Nováky	60	10	2,76	1,68	0,83	18,06	350
	90	10	1,36	0,82	0,30	21,54	138
	60	20	1,66	0,72	0,33	16,44	132
	90	20	1,39	0,42	0,44	21,96	165
Handlová	60	10	0,64	0,08	0,49	36,82	39
	90	10	0,56	0,08	0,50	41,15	33
	60	20	0,69	0,11	0,53	37,76	38
	90	20	0,44	0,09	0,47	39,52	29
Cígeľ	60	10	1,66	1,02	1,10	31,85	51
	90	10	0,69	0,17	0,55	40,23	41
	60	20	0,80	0,32	0,50	32,36	37
	90	20	0,43	0,13	0,56	36,76	33

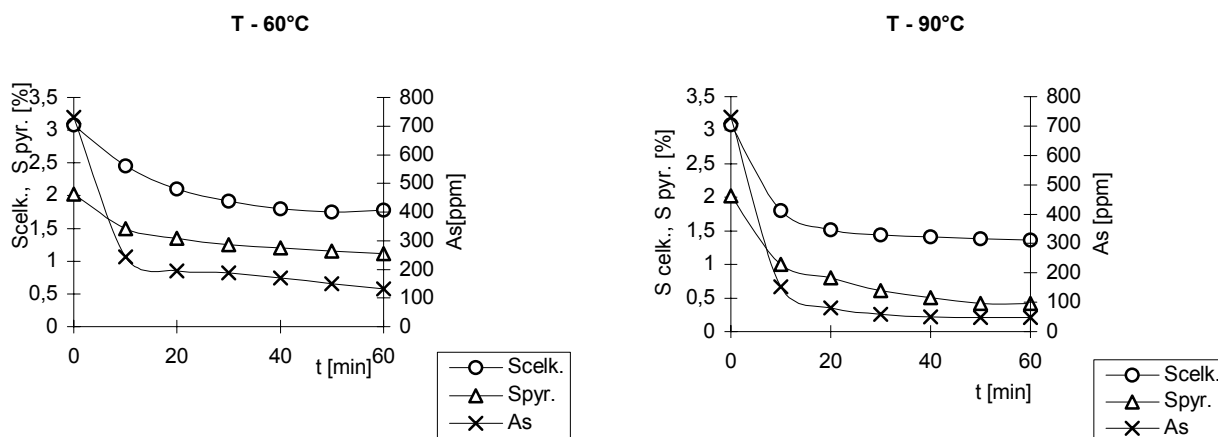
Výsledky odsírovacích testov troch hodnotených vzoriek uhlia z lokalít Nováky, Handlová a Cígeľ sú ilustrované stĺpcovým diagramom (obr.1). Výťažnosť lúhovania pyritického železa z uhlia sa pohybuje v rozmedzí 30-100 % v závislosti od typu uhlia. V prípade nováckeho uhlia s vysokým obsahom síry je výťažnosť Fe v rozmedzí 30-70 %. Pri vzorkách s nižším obsahom pyritického železa (Handlová 1,24 % a Cígeľ 1,12 %) sa dosahujú kvalitatívne rozdielne výsledky lúhovania pyritického železa (97-100 %) v oboch koncentračných rozmedziach lúhovacieho činidla.



Obr.1. Výťažnosť lúhovania pyritického železa z uhlia (Nováky, Handlová, Cígeľ) pri rôznych teplotách a koncentráciách lúhovacieho činidla.

S cieľom získať rozsiahlejšie poznatky o kvalite odsíreného produktu bola študovaná kinetika demineralizácie, odsírovania a detoxikácie (vzorka Nováky).

Na obr. 2 sú zobrazené sledované veličiny celkovej síry, síry pyritickej a obsahu arzénu v rôznych časových intervaloch lúhovacieho experimentu. Obsah popola sa v celom časovom intervale výrazne nemenil, poklesol cca o 4 %. Porovnaním týchto výsledkov s tab. 4 vidíme, že úpravou nováckeho uhlia s vysokým obsahom pyritu nie je možné dosiahnuť kvalitu odsíreného produktu pod 1 % S. Zaujímavý je však detoxikačný účinok lúhovania nováckeho uhlia, kedy pri vysokých teplotách ($T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) dochádza k postupnému odlúhovaniu arzénových zlúčenín v uhlí až na hranicu koncentrácie 50 ppm.



Obr.2. Zmena obsahu celkovej síry - 1, pyritickej síry - 2 a arzénu - 3 v závislosti na čase lúhovania pri rôznych teplotách vo vzorkách hnedého uhlia z lokality Nováky.

Záver

Efekt odsírovania pri vyššie popísaných podmienkach bol overený na vzorkách slovenského hnedého uhlia. Výsledky sumarizované v tab. 5 sú v súlade s nami prezentovanými poznatkami a potvrdzujú priaznivý vplyv odsírovania na tieto tri vzorky v závislosti od typu hodnoteného uhlia, v porovnaní s uhlím zo Španielska (Alvarez, 1996). V prípade uhlia s menším obsahom síry (Handlová, Cígeľ) je možné chemickou úpravou dosiahnuť zníženie celkovej síry pod 1 %. V prípade nováckeho hnedého uhlia nebol tento odsírovací efekt nedosiahnutý. Efekt odaržénovania je zvlášť významný u nováckeho hnedého uhlia, pričom touto úpravou poklesne obsah arzénu na hranicu uhlia s nízkym obsahom arzénu (cca 50 ppm).

Tab. 5. Parametre úpravy a analýza produktov po lúhovaní kyselinou dusičnou. (Alvarez, 1996).

Vzorka	Teplota [°C]	Doba lúhovania [min]	A ^d [%]	S _{celk.} [%]	Nitrogén [%]
Nováky	50	30	27,66	2,0	3,08
Nováky	90	30	36,99	1,27	3,25
Handlová	90	30	37,75	0,64	2,78
Cígeľ	90	30	51,89	0,56	2,04
Ciudad Real	90	30	31,05	0,49	3,22

Efektívnej úprave v kyslom prostredí napomáha aj fyzikálna predúprava hodnotených vzoriek. Chemický proces desulfurizácie kyselinou dusičnou fyzikálne predupraveného uhlia je perspektívnou cestou prípravy kvalitného uhlia pre špeciálne účely.

PodĎakovanie: Práca vznikla s podporou slovenskej agentúry VEGA, v rámci projektu č. 95/5305/561 a slovensko-amerického projektu ID 031/95.

Literatúra

- Agarwal, J.C., Giberti, R.A., Irminger P.F., Petrovic, L.F. and Sareen S.S.: *Mi..Cong. J.*, 61, 1975, 40-43.
- Alvarez, R.R., Clemente, C.J. and Gomez-Limon, D.: The influence of process parameters on coal desulfurization by nitric leaching. *Fuel*, 75, 1996, 606-612.
- Baláž, P., Bastl, Z., Boroška, F. a Lipka, J.: Charakteristika slovenského hnedého uhlia. *Uhlí - Rudy - Geologický průzkum* 10, 1996, 325-329.
- Empresa nacional de Fertilizantes: *Špan. pat.* 529 998, 1987.
- Eung Ha Cho, Chang, H.E. and Rollins, R.R.: A kinetic study of leaching of coal pyrite with nitric acid. *Metallurgical Transactions B*, 14 B, 1983, 317-324.
- Lukáč, J., Alvarez, R., Turčániová, Ľ, Clemence, C. and Goméz-Limón, D.: Ecological problems concerning the amelioration of slovak energetic coals. *Fuel Processing Technology*, 36, 1993, 277-278.
- Meyers, R. A.: Coal desulfurization. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1977.
- Moliner, R., Ruiz, C., Uliaque, C. and Gavilán, J.: *Fuel*, 62, 1983, 1369 - 71.
- Moliner, R., Ruiz, C., Uliaque, C. and Gavilán, J.: *Fuel*, 62, 1983, 1372-75.
- Margraf, G., Zietmann, H. and Schit, O.: *Acker-Pflamzenban Bodenkd.*, 7, 1977, 587-93.
- Schulz, J.: *US pat.* 4 137 418, *arch.*, 1978.
- Petrovič, P. i Vitorovič, D.: *Agrohémija*, 11-12, 1977.