

CAPTO metóda a jej uplatnenie v procesoch hodnotenia kvality slovenského hnedého uhlia

Peter Baláž¹, Robert LaCount², David Kern² a Ľudmila Turčániová¹

CAPTO method application to the quality assessment of Slovak brown coal

This paper describes the principle and application of CAPTO (Controlled - atmosphere programmed - temperature oxidation) method for the sulphur content valuation in coal. The principle of CAPTO consists in mixing the coal with an inert material (WO_3) and oxidation of the sample by a linear increase of temperature to 1000°C . The evolved gases (CO_2 , H_2O , SO_2 and NO_2) are analyzed by infrared sensors. The method enables the determination of different sulphur forms (sulphidic, elemental, sulphate, organic aromatic and organic non-aromatic), hydrogen, carbon and humidity. The results on Americal coal Illinois No. 6 and Slovakian brown coal Nováky serve as an illustration of the CAPTO method possibility.

Key words: CAPTO, coal, sulphur.

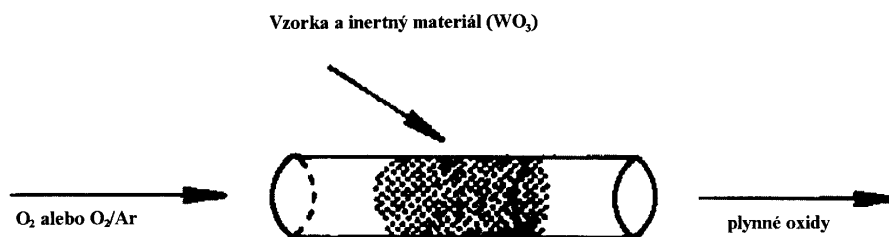
Úvod

Súčasný rozvoj metód čistenia uhlia navodzuje potrebu vhodných analytických techník pre hodnotenie ich účinnosti. Klasická chemická analýza síry, ako jednej z nežiaducich zložiek uhlia, je založená na stanovení celkovej, sulfidickej a sulfátovej síry. Organická síra sa dopočítava z rozdielu celkovej síry a súčtu síry sulfidickej a sulfátovej. Toto nepriame stanovenie organickej síry vnáša do analýzy nepresnosť. Problém sa zvyrazňuje pri hodnotení niektorých druhov upravovaných uhlí, ktoré sú pri chemickej analýze čiastočne nerozpustné v HCl a HNO_3 , v dôsledku čoho je vypočítaný obsah organickej síry vyšší (LaCount, Kern et al., 1993). Potreba hľadania nových metód stanovenia foriem síry (Baláž, 1998) je preto z hľadiska analytiky plne opodstatnená a zvyrazňuje ju aj skutočnosť, že súčasné trendy chemického čistenia uhlia sa koncentrujú na totálnu desulfurizáciu, t.j. na odstránenie aj organicky viazaných foriem síry.

Cieľom tejto práce je poukázať na možnosti metódy oxidácie programovaným ohrevom v kontrolovanej oxidačnej atmosfére CAPTO (Controlled - atmosphere programmed - temperature oxidation) pri stanovení rôznych foriem síry v uhlí.

Princíp metódy

Metodika práce podľa CAPTO metódy spočíva v príprave zmesi uhlia s anorganickou látkou a aplikácii programového ohrevu tejto vzorky v dynamickej oxidačnej atmosfére. Princíp metódy ilustruje obr. 1.



Obr. 1. Princíp metódy CAPTO.

Typický experiment (LaCount, Anderson et al., 1987) pozostáva z nasledovného postupu: 200 mg uhlia (sušeného pri 105°C) zrnitosti pod $75\ \mu\text{m}$ sa zmieša s 6 g oxidu volfrámu WO_3 , umiestni

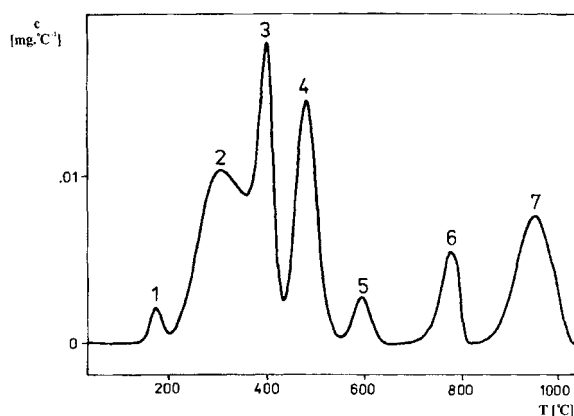
¹ RNDr. Peter Baláž, DrSc. a Ing. Ľudmila Turčániová, CSc., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

² Dr. Robert LaCount a Dr. David Kern, Department of Chemistry, Waynesburg College, Waynesburg, PA 15370, USA a ViRoLac Industries, Waynesburg, PA 15370, USA
(Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)

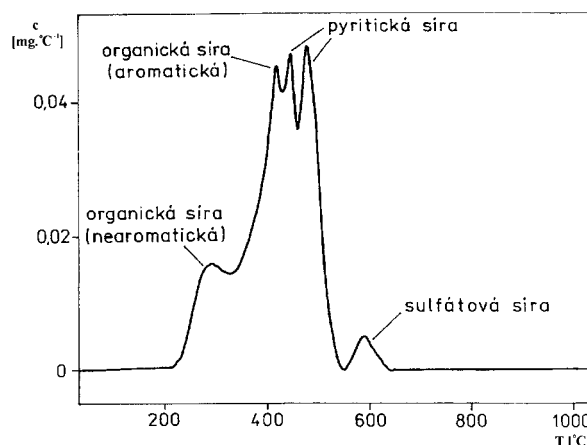
na kremennú vlnu v spaľovacej trubici a vsunie do reakčnej zóny. Pracuje sa v dynamickej atmosfére plynnej zmesi pozostávajúcej z argónu (90 ml. min⁻¹) a kyslíka (10 ml.min⁻¹). Vzorka sa zahrieva z laboratórnej teploty na teplotu 1000°C pri programovanej rýchlosti ohrevu 3°C.min⁻¹. Pri týchto podmienkach dochádza k oxidácii CO na CO₂, COS na CO₂ a SO₂ a udržiava sa štandardný pomer SO₂/SO₃. Výstupná zmes plynov sa postupne analyzuje infračervenými analyzátormi. Získané dáta sa korigujú a po integrácii dostávame v sledovanom teplotnom intervale kvalitatívne a kvantitatívne charakteristiky výstupného plynu, tzv. CAPTO profily.

Aplikácie

Na obr. 2 je uvedený CAPTO záznam foriem síry, kompilovaný z analýz rôznych organických, resp. anorganických vzoriek. Profil 1 je dôsledkom oxidácie elementárnej síry. Profily 2 a 3 súvisia s oxidáciou organicky viazanej síry v lignite, pričom profil 2 odpovedá jej nearomatickým formám a profil 3 aromatickým formám. Profil 4 vzniká ako dôsledok oxidácie pyritu v uhlí. Profily 5-7 sú z rozkladu rôznych sulfátov: FeSO₄ (5), Na₂SO₄ (6) a CaSO₄ (7).



Obr.2. CAPTO profily SO₂ pre rôzne formy síry.



Obr.3. CAPTO profily SO₂ pre uhlie Argonne Illinois č. 6.

Typická CAPTO analýza pre uhlie Argonne Illinois č. 6 je uvedená na obr. 3. Prvý profil pri 286°C odpovedá nearomatickej síre, ďalší profil pri 421°C súvisí s výskytom aromatickej síry v uhlí. Dva ďalšie profily pri 445°C a 481°C odpovedajú pyritickej síre a profil pri 605°C súvisí s rozkladom FeSO₄. Kvantitatívna analýza skúmanej vzorky, vypočítaná z prezentovaných profilov, je uvedená v tabuľke 1.

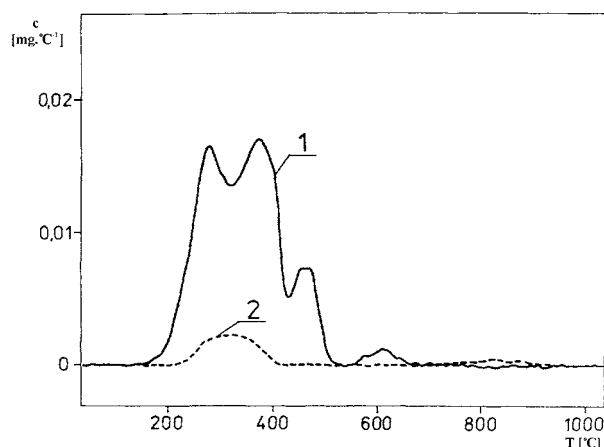
Tabuľka 1. Kvantitatívna CAPTO analýza uhlia Argonne Illinois č. 6.

Zložka	Síra (%)	Uhlík (%)	Vodík (%)
Súčet	4,931	67,175	4,297
nearomatická	0,540	18,771	3,018
aromatická	1,533	48,404	1,279
celková organická	2,073	67,175	4,297
celková anorganická	2,858	0	0
pyritická/sulfidická	2,685		
sulfátová	0,173		
elementárna	0		

Metóda CAPTO bola v USA široko rozpracovaná pri hodnotení vstupného uhlia z rôznych lokalít, ako aj chemicky, resp. biologicky čistených uhlí. Podrobnejšie informácie je možné nájsť v prácach (LaCount, Kern a kol., 1993; LaCount, Anderson a kol., 1987; LaCount, Kern a kol., 1993, Collins, Rohar a kol., 1995; Davidson, 1993; White, Collins a kol., 1994; LaCount, King a kol., 1995).

Slovenské uhlie, vzhľadom na relatívne vysoký obsah síry, je vhodným objektom pre aplikáciu niektorej z metód chemického zušľachtovania uhlia (Baláž, Diehl a kol., 1997; Baláž, Bajger a kol., 1998). CAPTO profily pre vstupnú vzorku hnedého uhlia z Novák, ako aj pre vzorku po chemickom čistení metódou alkalického lúhovania (Baláž, 1998), sú uvedené na obr. 4. Vstupná vzorka (1) je charakteristická výskytom štyroch maxím, ktoré s rastúcou teplotou odpovedajú nearomatickej, aromatickej, sulfidickej a sulfátovej síre v uhlí. Po MCL (Molten Caustic Leaching) procese došlo

k značnému zníženiu zastúpenia oboch organických foriem síry, pričom sulfidická a sulfátová síra už nebola neregistrovaná. Kvalitatívne výsledky sú zhrnuté v tabuľke 2. Je možné konštatovať, že aplikácia MCL procesu znížila celkový obsah síry z 3,26 % na 0,26 %, čo predstavuje 92 %-nú účinnosť odsírenia.



Obr.4. CAPTO profily SO_2 pre hnedé uhlie Nováky: 1 – vstupná vzorka, 2 – vzorka po chemickom čistení

Tabuľka 2. Kvantitatívna CAPTO analýza uhlia Nováky.

Zložka	Vstupná vzorka [%]	Vzorka po chemickom čistení [%]
Celková síra	3,259	0,255
Nearomatická	1,405	0,126
Aromatická	1,359	0,130
pyritická/sulfidická	0,420	0
Sulfátová	0,076	0
Elementárna	0	0
Celkový uhlík	50,515	77,335
Nearomatický	20,635	21,580
Aromatický	29,880	55,755
Celkový vodík	3,909	4,211
Nearomatický	2,774	2,366
Aromatický	1,135	1,670
anorganický (vlhkosť)	0	0,175

Záver

V práci je vysvetlený princíp a možné aplikácie metódy CAPTO (Controlled - atmosphere programmed - temperature oxidation). Táto metóda, založená na oxidácii programovaným ohrevom v kontrolovanej atmosfére, umožňuje stanoviť rôzne formy síry a iné zložky v uhlí. Jej mimoriadny prínos, ilustrovaný na analýzach uhlia z Illinois a Novák spočíva v možnosti presného stanovenia organickej síry a jej aromatického, resp. nearomatického podielu.

Literatúra

- Baláž, P.: Chemické postupy desulfurizácie uhlia. I. Desulfurizácia uhlia v alkalickom prostredí. *Uhlí-Rudy-Geologický průzkum*, 4, 1998, 127-129.
- Baláž, P.: Chemické postupy desulfurizácie uhlia. II. Inštrumentálne metódy stanovenia rôznych foriem síry v uhlí. *Uhlí - Rudy - Geologický průzkum* 5, 1998, 173-175.
- Baláž, P., Bajger, Z., Kern, D.G., LaCount, R.B., Lipka, J., Martello, D.V. a Turčániová, L.: Chemické postupy desulfurizácie uhlia. III. Možnosti alkalického lúhovania pri zušľachtovaní hnedého uhlia z Novák. *Uhlí-Rudy-Geologický průzkum* 1998 (v tlači).
- Baláž, P., Diehl, J.R., Frommel, E.A., Irdi, G.A., Kern, D.G., LaCount, R.B., Lipka, J., Martello, D.V. and Turčániová, L.: Slovak brown coal characterization after molten caustic leaching. In: *Prof. 14th Ann. Int. Pittsburgh Coal Conference and Workshop „Clean Coal Technology and Coal Utilization“*, Taiyuan, Shanxi, China, 1997.

- Collins, L.W., Rohar, P.C., Veloski, G.A., Mahlberg, P.G., Haubold, H. and White, C.M.: Identification of Polycyclic Hydrocarbons in Fossilized Latex from Brown Coal. *Polycyclic Aromatic Compounds* 7, 1995, 223-229.
- Davidson, R.M.: Organic Sulfur in Coal. *IEA Coal Research* 160, August 1993.
- LaCount, R.B., Anderson, R.B., Friedman, S. and Blaustein, B.D.: Sulphur in coal by programmed - temperature oxidation. *Fuel* 66, 1987, 909-913.
- LaCount, R.B., Kern, D.G., King, W.P., LaCount, R.B. Jr., Miltz, D.J. Jr., Stewart, A.L., Trulli, T.K., Walker, D.K. and Wicker, R.K.: Advances in coal characterization by programmed - temperature oxidation. *Fuel* 72, 1993, 1203-1208.
- LaCount, R.B., Kern, D.G., King, W.P., LaCount, R.B. Jr., Schroyer, T.J. and Walker, D.K.: Characterization of Argonne Premium Coals and Treated Coals by Controlled-Atmosphere Programmed - Temperature Oxidation. In: *Proc. 10th Ann. Int. Coal Conf. „Coal-Energy and the Environment“* (Ed. Shiao-Hung Chiang), Pittsburgh 1993, 1159-1164.
- LaCount, R.B., King, W.P., Kern, D.G., Schroyer, T.J. and Walker, D.K.: Characterization of coal by programmed - temperature oxidation. In: *Book of Abstracts of The Pittsburgh Conference Pittcon '95, New Orleans, Louisiana 1995, Abstract No. 739.*
- White, C.M., Collins, L.W., Veloski, G.A., Irdi, G.A., Rothenberger, K.S., Gray, R.J., LaCount, R.B., Kasrai, M., Bancroft, G.M., Brown, J.R., Huggins, F.E., Shah, N. and Huffman, G.P.: A Study of Mequinenza Lignite. *Energy and Fuels* 8, 1994, 155-171.