

Vplyv mikrovlnného žiarenia na zníženie obsahu síry v slovenskom hnedom uhli

Ingrid Murová¹, Michal Lovás¹, Ľudmila Turčániová¹, Dana Čurillová¹, Zlatica Machajová¹
a Magda Bálintová¹

The influence of microwave radiation on decrease of sulphur content in slovak brown coal

Desulphurization by the microwaves is closely related to the form of sulphur compound in coal, its chemical structure, as well as the chemical activity of the leaching. Pulverized coals were desulphurized by the treatment with molten NaOH and KOH. The caustic - coal mixture was heated by the microwave irradiation. The reduction of sulphur exceed 85 %. The reaction time was drastically reduced by the microwave irradiation as compared with the external heating method.

Key words: microwave irradiation, coal desulphurization, molten caustic leaching.

Úvod

Medzi progresívne technológie, ktoré sa v posledných rokoch úspešne uplatňujú v rôznych priemyselných odvetviach, patrí aj využitie mikrovlnného žiarenia. Príkladom aplikácie mikrovlnného žiarenia pri úprave nerastných surovín v laboratórnych podmienkach je urýchlenie procesu sušenia (Florek et al., 1995), modifikácia magnetických vlastností minerálov (Lovás et al., 1995), zvýšenie efektívnosti lúhovania minerálov s obsahom medi (Florek et al., 1996) a pod.

Charakter interakcií mikrovln s materiálmi závisí predovšetkým na týchto faktoroch:

- komplexná elektrická permitivita,
- - vodivostné straty,
- - intenzita elektrického poľa,
- - merné teplo,
- - hustota,
- - tepelná vodivosti materiálov.

Pre výber vhodného zariadenia pre sušenie a ohrev a pre možnosť predikcie charakteru interakcií mikrovln s materiálmi je nutná znalosť týchto parametrov, predovšetkým elektrických vlastností. Komplexná elektrická permitivita je makroskopický parameter, charakterizujúci materiál a popisujúci jeho správanie v mikrovlnnom poli. Komplexná elektrická permitivita je vyjadrená vzťahom:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad , \quad (1)$$

kde ε' - reálna zložka permitivity (disperzný faktor),
 ε'' - imaginárna zložka permitivity (stratový faktor),
 i - imaginárna jednotka.

Reálna a imaginárna zložka permitivity charakterizujú interakcie mikrovln s materiálmi. Mikrovlny, dopadajúce na povrch materiálu, môžu byť odrazené, absorbované alebo transmitované. Zložky ε^* podmieňujú hĺbku prieniku mikrovln do vnútra materiálu, ako aj ich absorpciu materiálom. Numerické vyjadrenie týchto parametrov je nasledovné:

$$\delta = \frac{c}{2f\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon'}} \quad , \quad (2)$$

¹ Ing. Ingrid Murová, RNDr. Michal Lovás, Ing. Ľudmila Turčániová, CSc., RNDr. Dana Čurillová, Ing. Zlatica Machajová, RNDr. Magda Bálintová, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice
(Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)

kde δ - prienik mikrovln do látky [m],
 c - rýchlosť svetla [ms^{-1}],
 f - frekvencia [Hz].

Absorbovaný výkon mikrovln (P_{abs}) môžeme vyjadriť vzťahom :

$$P_{abs} = 55,56 \cdot 10^{-12} f \varepsilon'' E^2, \quad (3)$$

kde E - intenzita elektrického poľa [$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$].

Konverziu mikrovlnnej energie na teplo môžeme zjednodušene popísať rovnicou :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{55,65 \cdot 10^{-12} f \varepsilon'' E^2}{\rho c}, \quad (4)$$

kde T - teplota [K],
 t - čas [s],
 ρ - hustota [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],
 c_p - merné teplo [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$].

Na určenie priebehu mikrovlnného ohrevu je potrebné poznať zložky komplexnej permitivity ožarovaných materiálov. Nárast teploty je lineárnou funkciou imaginárnej zložky komplexnej permitivity ožarovaných látok. Na meranie permitivity v mikrovlnnej oblasti bolo vypracovaných viacero metód. Elektrické vlastnosti uhlia z čínskych lokalít boli určované rezonančnou metódou (Yang and Wu, 1987). Hodnoty ε' sa pohybovali v intervale 3 až 4 a hodnoty ε'' 0,08 až 0,1. Meranie permitivity pittsburského uhlia bolo uskutočnené pomocou koaxiálneho vedenia pri frekvenciách 0,2 - 20 GHz (Nelson and Bartley, 1987). Pri frekvencii 11,7 GHz zistili, že $\varepsilon' = 4,21$ a $\varepsilon'' = 0,156$. Z uvedených zložiek permitivity vyplýva, že hĺbka prieniku mikrovln (2) je $\delta \approx 10$ cm. To znamená, že hrúbka vrstvy ožarovaných vzoriek v optimálnom prípade nemá presahovať 10cm.

Desulfurizácia uhlia roztavenými hydroxidmi v mikrovlnnom poli

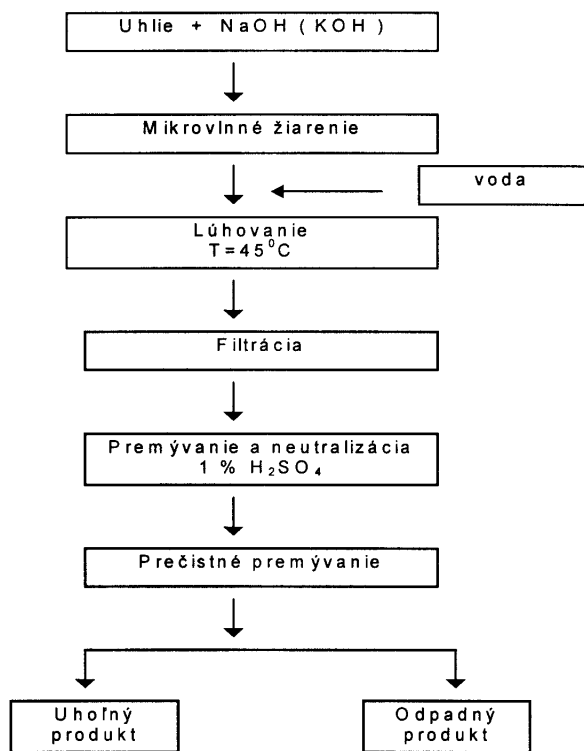
MCL (Molten Caustic Leaching) proces je mokry alkalický postup, určený na odsírenie uhlia s obsahom pyritickej a organickej síry, s použitím NaOH. Princíp chemického čistenia uhlia hydroxidom sodným spočíva v tvorbe rozpustných alkalických sulfidov a silikátov. Organická síra, prítomná v uhlí vo viacerých formách, taktiež reaguje s hydroxidom sodným (Turčániová et al., 1998). Časť uhoľnej substancie môže prejsť na rozpustné uhličitany. Po hydroxidovom lúhovaní sú vznikajúce zlúčeniny vyluhovateľné vodou, pričom dochádza k rozpusteniu prevažného množstva zlúčenín Si, Al, S, Cr a pod.

V súvislosti s hľadaním nových postupov odsírovania uhlia bol študovaný účinok mikrovlnného ožarovania uhlia v zmesi s alkalickými hydroxidmi na zníženie obsahu síry. Na podklade experimentálne získaných hodnôt komplexnej permitivity uhlia môžeme tvrdiť, že uhlík a vodík sa javia ako materiály relatívne slabo interagujúce s mikrovlnami, avšak voda ($\varepsilon' = 79$ a $\varepsilon'' = 11$), pyrit ($\varepsilon'' \gg 1$) a ďalšie minerálne zložky uhlia, ako aj hydroxidy (NaOH ($\varepsilon'' \gg 1$), KOH ($\varepsilon'' \gg 1$)) dobre absorbujú mikrovlnnú energiu, čoho makroskopickým prejavom je zvýšenie teploty. Z tohoto dôvodu sú pri ožarovaní vzoriek uhlia, obsahujúceho pyrit, mikrovlny prenikajúce do objemu vzorky najskôr pohlcované pyritom, v dôsledku čoho dochádza k jeho rýchlemu ohrevu a termickému rozkladu. Termickou premenou vznikajú silne magnetické fázy, ktoré je možné magnetickým spôsobom oddeliť od uhlia (Butcher and Rowson, 1996). Desulfurizácia a demineralizácia vzoriek uhlia rôznych lokalít bola uskutočnená so zmesou NaOH a KOH (Hayashi et al., 1990; Kusakabe et al., 1988; Mahedevan and Tripathi, 1995). Zmes uhlia a hydroxidov bola ohrievaná pomocou mikrovln. Mikrovlnným ožarovaním zmesi dochádza k selektívnemu ohrevu jednotlivých zložiek, čo umožňuje urýchlenie desulfurizácie uhlia. Častice uhlia (1g) zrnitosti <200mm boli miešané s 15 ml vody, 5 g NaOH a 5 g KOH. Vzorka bola 10 minút predhriata pri teplote 200°C a následne mikrovlnne ožiarená. Po 15 minútovom mikrovlnnom ohreve bolo dosiahnuté zníženie síry o 90 % (Hayashi et al., 1990).

Kvôli desulfurizácii zmesi slovenského hnedého uhlia (NaOH, KOH), boli uskutočnené prvé testy mikrovlnného ožarovania. Sledoval sa vplyv mikrovlnného žiarenia (2,45 GHz) v procese RMCL (Radiation and Molten Caustic Leaching) na zníženie obsahu síry v zmesi uhlia s alkalickým tuhým činidlom (NaOH, resp. KOH). Vplyv mikrovlnného žiarenia na proces desulfurizácie slovenského hnedého uhlia bol sledovaný na vzorke uhlia z bane Cigeľ, zrnitosti < 3mm.

Na mikrovlnné ožarovanie boli použité dva typy mikrovlnných pecok.

V prvom prípade proces RMCL uhlia s alkalickým desulfurizačným činidlom (NaOH) bol realizovaný v mikrovlnnej peci typu Panasonic, pri frekvencii 2,45 GHz a výkone 300 W. Vzorky boli mikrovlnne ožarované v pomeroch NaOH: uhlie {1:1, 2:1, 3:1}. Čas ohrevu bol 2,5 min. Mikrovlnne ožiarená vzorka bola lúhovaná vo vode pri teplote 45°C (obr.1).



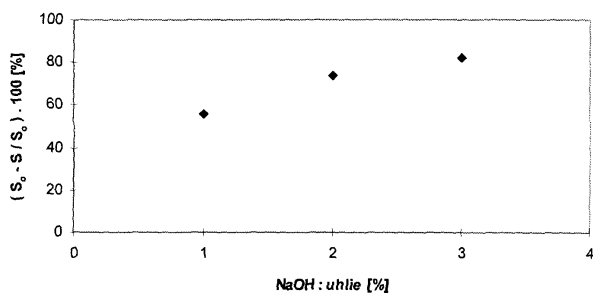
Obr. 1. Schéma pre desulfurizáciu uhlia pomocou mikrovlnného žiarenia.

V druhom prípade sa mikrovlnné ožarovanie realizovalo v laboratórnej mikrovlnnej peci typu Whirlpool, pri frekvencii 2,45 GHz a výkone 400 W v mikrovlnnom laboratóriu Ústavu chemických procesov AVČR v Prahe. Meranie teploty zmesi (KOH + uhlie v pomere 1:1), bolo vykonané ručným bezkontaktným teplomerom fy Raytek - typ Raynger ST. Teplota bola udržiavaná na hodnote od 270 do 300°C. Čas ohrevu bol 5, 8 a 10 minút. V radiačne a chemicky upravených produktoch bol štandardnou analytickou metódou stanovený obsah síry (označený ako S).

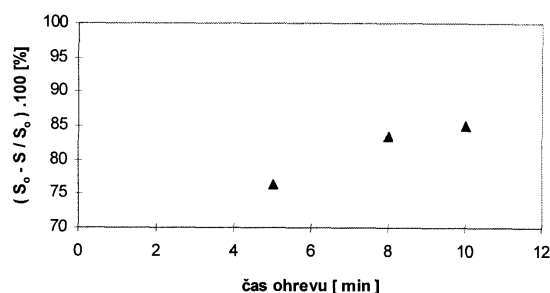
V nadväznosti na vyššie uvedené literárne poznatky bol experimentálny program RMCL zameraný na štúdium procesu odsírovania zmesi hnedého uhlia s alkalickým odsírovacím agentom (NaOH, resp. KOH). Vplyv pomeru reakčných komponentov, t.j. NaOH a uhlie po ich mikrovlnnom ožarení na redukciu celkovej síry

je znázornený na obr. 2. Z prezentovaného grafu je vidieť, že s rastúcim pomerom alkalického a uhoľného reagenta sa zvyšuje obsah síry v odpade. Pri pomere NaOH a uhlia 1:1 sa eviduje pokles síry o 56%, s rastúcim pomerom (NaOH k uhlíu) na 3:1 sa dosiahne 85 %-ný pokles.

Pri porovnaní tohoto experimentálneho výsledku, získaného aplikáciou mikrovlnného žiarenia pri daných definovaných podmienkach, s klasickým tavením v muflovej peci pri teplote 380 °C počas 45 minút je možné predpokladať podstatné zníženie doby tepelnej úpravy uhlia (až 18 krát).



Obr.2. Vplyv pomeru NaOH : uhlie na obsah celkovej síry vo vzorke hnedého uhlia v procese RMCL.



Obr.3 Vplyv doby mikrovlnného ohrevu na pokles obsahu celkovej síry vo vzorke hnedého uhlia.

Na obr.3 je zobrazený vplyv doby mikrovlnného ohrevu na pokles celkovej síry v uhlí postupom RMCL s KOH. Pri uvedených podmienkach sa dosiahne po 10 minútach mikrovlnného ožarovania 85 %-ný pokles síry oproti obsahu síry (S_0) v pôvodnej vzorke. Experimentálne výsledky boli získané v rôznych podmienkach mikrovlnného ožarovania (iný typ pece, resp. len v druhom prípade definovaná teplota ohrevu), takže nie je možné tieto poznatky zatiaľ zovšeobecniť a majú charakter úvodných orientačných testov.

Záver

V príspevku je popísaný vplyv mikrovlnného žiarenia (2,45 GHz) na zníženie obsahu síry v slovenskom hnedom uhľí z bane Cígeľ, v jeho zmesi s alkalickým tuhým činidlom (NaOH, KOH v rôznych pomeroch). Bol zistený významný pokles obsahu síry (až 56%), pričom sa výrazne znížila doba tepelnej úpravy v procese RMCL (až 18 krát) oproti procesu MCL. Mikrovlnnou predúpravou zmesi uhľia s KOH v pomere 1:1 za definovaných podmienok sa významne zlepšujú parametre odsirovania, prezentované poklesom síry o 85%.

Pod'akovanie: Tento príspevok vznikol v rámci riešenia Slovensko-amerického projektu č. 031-95. Autori práce si dovoľujú poďakovať Ing. M. Hájkovi CSc. za umožnenie realizácie experimentov na laboratórnej mikrovlnnej piecke na Ústave chemických procesov AV ČR.

Literatúra

- Boron, D.J. and Kollrack, R.: Prospects for chemical coal cleaning. *Minning Eng.*, 1986, 2., 120-122.
- Butcher, D.A. and Rowson, N.A.: Microwave pretreatment of coal prior to magnetic separation. *Mag. and Elec. Separation*, 1995, Vol. 6., 87-97.
- Florek, I. and Lovás, M.: The influence of the complex electric permittivity and grain size on microwave drying of the grained minerals. *Fyz. Probl. Mineralurgii*, 29, 1995, 127-133.
- Florek, I., Lovás, M. and Murova, I.: Influence of microwave radiation on the leaching of tetrahedrite. *Mineralia Slovaca*, 28, 1996, 450-454.
- Hayashi, J. at al : The role of microwave irradiation in coal desulphurization with molten caustics. *Fuel*, 1990, vol.69., s. 739-742.
- Lovás, M., Murová, I. a Boldižárová, E.: Vplyv mikrovlnného žiarenia na zmenu magnetických vlastností minerálov. In. *Zb. "Nové trendy v úpravníctví"*, VŠB-TU Ostrava -Poruba, 1995, 116-121.
- Kusakabe, K., Morooka, S. and Aso, S.: Chemical coal cleaning with molten alkali hydroxides in the presence of microwave radiation. *Fuel Processing Technology*, 19, 1988, 235-242.
- Mahedevan, V. and Tripathi, P.S.M.: Potentiality of microwave and gamma ray pretreatments in the desulphurization, demineralization and comminution. *Erdöl and Kohle*, 1995, 1, 33-36.
- Nelson, S.O. and Bartley, P.G.: Estimating properties of solid from permittivity measurement on pulverized samples. In: *Proc. of the Conf. Microwave and High Frequency Heating 1997*, Fermo, 1987, 488-491.
- Yang, J.K. and Wu, Y..M.: Relation between dielectric property and desulphurization of coal by microwaves. *Fuel*, 1987, 66, 1745-1747.
- Turčániová, Ľ. at al: Aplikácia čistých uhoľných technológií v baníctve s využitím modelových systémov. *Správa ÚGT SAV, Košice*, 1998.