

Inovácia alkalického lúhovania uhlia mechanochemickou cestou

Peter Baláž¹ a Ľudmila Turčániová

Alkaline leaching of coal by the mechanochemical treatment

The possibility of application of a new process GACL (Grinding and Aqueous Caustic Leaching) for the reduction of mineral components in the brown coal Nováky was tested. The simultaneous grinding and chemical leaching enable us to extract 41 % total sulphur, 95 % arsenic and to reduce the ash content to 43 %. The process proceeds at the atmospheric pressure, temperature 90°C and in diluted NaOH solutions (5 %).

Key words: alkaline leaching, coal, mechanochemistry.

Úvod

Štúdium postupov, využívajúcich horúce alkalické roztoky pre čistenie uhlia, nie je nového dáta. Už počas 2. svetovej vojny bol v Nemecku aplikovaný tento lúhovací postup, s cieľom pripraviť z uhlia nízkopopulnatý produkt, vhodný pre výrobu elektródového uhlíka. Aplikácie roztokov NaOH pri zvýšených teplotách (150-250 °C) a tlakoch (0,6-2,5 MPa) boli neskôr skúmané na viacerých pracoviskách (Stambaugh, 1975; Venkataswamy, 1984), najnovšie v deväťdesiatych rokoch v Japonsku (Harada, 1990; Oki, 1992; Oki, 1993).

Jestvuje možnosť využitia alkalického lúhovania uhlia aj pri atmosferickom tlaku, avšak efektívna teplota je vyššia (380-400 °C) pričom sa NaOH aplikuje v roztavenom stave. V USA bol vyvinutý postup MCL (molten caustic leaching), ktorý je veľmi účinný pre čistenie uhlia od popolovín, pyritickej a organickej síry (Chiotti, 1985; Gala, 1989). Postup MCL (niekedy nazývaný aj GRAVIMELT) bol úspešne testovaný v poloprevádzkovom merítke, avšak jeho aplikácia naráža na vysokú cenu hydroxidu sodného. V súčasnej dobe je postup MCL 1,4-krát drahší ako klasické čistenie uhlia po spaľovacom procese (Chriswell, 1991).

Obsahom tejto práce je overiť pre čistenie uhlia nový postup GACL (Grinding and Aqueous Caustic Leaching), ktorého princíp spočíva v simultánnom mletí a lúhovaní uhlia roztokom hydroxidu sodného. Cieľom práce je overiť efektívnosť postupu GACL pri aplikácii zriedených roztokov NaOH pri atmosferickom tlaku a teplote 90°C.

Experimentálna časť

Materiál. Pre výskum bolo použité energetické uhlie z Novák. Vzorka uhlia bola upravená na veľkosť zrna -500 μm. Chemická analýza: celková síra 3,00 %, arzén 264 g.t⁻¹, popol 28,21 %, vlhkosť 8,21 %, železo 1,44 %.

Mechanochemické lúhovanie (postup GACL). Ako vstup pre simultánne mletie a lúhovanie bola použitá vzorka navážky 20 g uhlia a 200 ml roztoku NaOH rôznej koncentrácie. Vzorka bola mletá v attritore MOLINEX, typ PE 075 (Netzsch, Nemecko) pri nasledovných podmienkach: mlecí objem 500 ml, mlecia náplň 685 gramov sklenených guľičiek s priemerom 2 mm (86 %-né zaplnenie mlecieho priestoru), teplota 90 °C, doba mletia 15-180 min.

Výsledky a diskusia

V tabuľke 1 sú zhrnuté výsledky alkalického lúhovania vzoriek uhlia 15 %-ným roztokom NaOH po 20 minútach mletia, v závislosti od otáčok mlyna (n).

¹ RNDr. Peter Baláž, DrSc. a Ing. Ľudmila Turčániová, CSc., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice (Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)

Tabuľka 1. Obsah popolovín A, arzénu As a celkovej síry S v uhľí po procese GACL - variácia otáčok mlyna (n).

Vzorka číslo	n [min ⁻¹]	A [%]	As [ppm]	S [%]
Vstupná	-	28,21	264	3,00
21	500	20,14	31	2,34
7	1000	18,41	9	2,77
11	1500	17,97	12	2,78

Z výsledkov uvedených v tabuľke vyplýva, že zvýšenie počtu otáčok mlyna, (t.j. nárast špecifickej energie mletia) sa priaznivo prejavuje vo všetkých sledovaných parametroch. Najvýraznejší efekt bol dosiahnutý pri odaržovaní a znižovaní obsahu popolovín v uhľí. Efekt odsírovania je jednoznačný, avšak málo výrazný. Vzhľadom na najvýraznejší efekt odaržovania, boli pre ďalšie pokusy, zamerané na štúdium parametrov procesu GACL, zvolené podmienky pokusu č. 7.

V tabuľke 2 sú zhrnuté výsledky alkalického lúhovania pri variácii koncentrácie NaOH a doby lúhovania t.

Tabuľka 2. Obsah popolovín A, arzénu As a celkovej síry S v uhľí po procese GACL-zmena koncentrácie NaOH(c) a doby lúhovania (t).

Vzorka číslo	c [%]	t [min]	A [%]	As [ppm]	S [%]
vstupná	-	-	28,21	264	3,00
7	15	20	18,41	9	2,77
28	15	60	28,22	20	2,40
26	30	40	24,08	26	2,66
16	30	60	29,27	25	2,57

Výsledky nepreukázali významnejší efekt zo zvýšenia koncentrácie NaOH, resp. z doby jeho pôsobenia na sledované parametre. Potvrdil sa jav, pozorovaný v pokusoch z tabuľky 1: vplyv mletia jednoznačne zvyšuje solubilizáciu arzénu z uhľia, pričom jeho účinok na odsírovanie nie je jednoznačný. Z hľadiska zníženia obsahu popolovín je aplikácia 30 % NaOH neefektívna. Výsledky, uvedené v tabuľke 2, poukazujú na parciálne odsírenie a výrazné odaržovanie (95 %) skúmaných vzoriek uhľia.

Okrem efektu odaržovania a odsírovania bol metódou RTG-difrakčnej analýzy vo vybranom pokuse hodnotený aj efekt demineralizácie (tabuľka 3).

Tabuľka 3. Minerály identifikované v uhľí po procese GACL.

Vzorka číslo	Zloženie [%]			
	> 80	5-20	2-5	< 2
vstupná	amorfné (uhlík)	sadrovec	anortit	illit, kremeň
16	amorfné (uhlík)	-	-	kremeň, anortit

Kvalitatívna analýza ukázala, že postup GACL je efektívny aj z hľadiska demineralizácie. Prednostne dochádza k eliminácii sadrovca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a anortitu $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_2 \text{Si}_2\text{O}_8$, t.j. minerálov podieľajúcich sa na tvorbe popola.

Ďalšia séria experimentov bola nasmerovaná na aplikáciu zriedenejších roztokov NaOH pri konštantnom čase lúhovania 60 minút. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 4.

Tabuľka 4. Obsah popolovín A, arzénu As a celkovej síry S v uhľí po procese GACL - variácia koncentrácie NaOH (c).

Vzorka číslo	C [%]	A [%]	As [ppm]	S [%]
vstupná	-	28,21	264	3,00
16	30	29,27	25	2,57
28	15	28,22	20	2,40
23	10	24,26	32	2,09
24	5	21,53	45	1,78

Výsledky, uvedené v tabuľke 4 ukazujú, že aplikácia zriedenejších roztokov NaOH pri mletí zlepšuje proces demineralizácie a odsírovania. Podobný efekt zistili aj v Japonsku (Oki, 1992; Oki, 1993) pri tlakovom lúhovaní uhľia v prostredí NaOH. Z aplikovaného rozsahu koncentrácií 8-30 % NaOH sa v japonských prácach z hľadiska desulfurizácie ukázala najefektívnejšia najnižšia koncentrácia hydroxidu sodného (8 %).

Uhlie z Novák obsahuje vzácne organické látky so značným zastúpením humínových kyselín (Oriňák, 1996). Pri aplikácii 5 % NaOH bol skúmaný vplyv doby mletia na efekt uvoľňovania humínových kyselín z matrice uhlia. Výsledky zhŕňa tabuľka 5.

Tabuľka 5. Obsah humínových kyselín H, popolovín A, arzenu As a celkovej síry S v uhlí po procese GACL - zmena doby lúhovania (t).

Vzorka číslo	t [min]	H [%]	A [%]	As [ppm]	S [%]
vstupná	-	14,32	28,21	264	3,00
33	30	20,51	26,03	46	2,27
24	60	23,88	21,53	45	1,78
34	90	25,65	20,92	13	1,77
35	120	29,02	19,42	11	2,04
36	180	33,43	15,95	20	1,94

Závery

1. Simultánnym mletím a chemickým lúhovaním (proces GACL) je možné z hnedého uhlia Nováky extrahovať 41 % celkovej síry, 95 % arzenu a znížiť obsah popola o 43 %.
2. V produkte po procese GACL sa obsah humínových kyselín zvýšil viac ako 2-násobne.
3. Proces GACL prebieha pri atmosferickom tlaku, teplote 90°C a aplikácii 5 %-ného roztoku NaOH. V porovnaní s procesom MCL (molten caustic leaching) je spotreba NaOH až 6-násobne vyššia.

PodĎakovanie: Autori si dovoľujú vysloviť poďakovanie Slovenskej agentúre VEGA (grant č. 95/5305/561) za podporu tejto práce a pani Š. Repčákovej za technickú pomoc pri realizácii experimentov.

Literatúra

- Baláž, P.: Mechanická aktivácia v procesoch extrakčnej metalurgie. *Veda, Bratislava 1997.*
- Gala, H.B., Srivastava, R.D., Rhee, K.H. and Hucko, R.E.: An Overview of the Chemistry of the Molten-Caustic-Leaching Process. *Coal Preparation 7, 1989, p. 1-28.*
- Harada, T., Owada, S., Yamashita, T. and Oki, T.: Effective Removal of Mineral Matter in Kushiro Coal by Chemical Cleaning. *In: Proc. The 11th Int. Coal Preparation Congress, Tokyo 1990, p. 367-372.*
- Heinicke, G.: *Tribochemistry. Akademie - Verlag, Berlin 1984.*
- Chiotti, P. and Markuszewski, R.: Reaction of Pyrite with Fused NaOH. *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Devel. 24, 1985, p. 1137-1140.*
- Chriswell, C.D. and Markuszewski, R.: Improved Molten Caustic Leaching of Coal by Two-stage Leaching. *In: Proc. 8th Ann. Int. Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh 1991, p. 305-311.*
- Oki, T., Owada, S. and Harada, T.: Existent State of Mineral Matters in Múke Coal from the Viewpoint of Advanced Coal Cleaning. *J. Min. Mater. Proc. Institute of Japan 1992, 108, p. 365-372.*
- Oki, T., Owada, S. and Harada, T.: Chemical Cleaning of Múke Coal from Exhaustive Demineralization and Desulfurization. *J. Min. Mater. Proc. Institute of Japan, 1993, 109, p. 529-535.*
- Oriňák, A., Turčániová, L., Zacharová, V. and Oriňáková, R.: Winning, separation and characterization of substances extracted from coal. *In: Proc. In. Conf. „Development Trends in The Mining and Energy Sector from the Point of View of Clean Coal Technologies, Košice 1996, p. 210-214.*
- Stambaugh, E.P.: Battelle develops leaching process to desulfurize Coal. *Coal Age, August 1975, p. 72-74.*
- Tkáčová, K.: Mechanical Activation of Minerals. *Elsevier, Amsterdam 1989.*
- Venkataswamy, Y., Chandra, D. and Chakrabarty, J.N.: *J. Inst. Energy, December 1984, p. 438-444.*