

Technológia GRAVIMELT a možnosti jej aplikácie pri úprave slovenského hnedého uhlia

Ludmila Turčániová¹, Richard Hucko², Sharon Marchant², Peter Baláž¹, Dana Čurillová¹
a Zlatica Machajová¹

Technology GRAVIMELT and possibilities of their application in preparation of Slovak brown coal

The results of alkaline treatment tests on Slovak brown coal (from Nováky, Handlová and Cígeľ localities) using the MCL procedure (Gravimelt) are presented in this paper. On the basis of conclusions of an optimal variant of the technology, the samples were pre-treated and submitted to a subsequent test at the NaOH/coal ratio = 1.0. The recovery of chemically treated coal, effectiveness of desulphurization and ash removal were assessed. This treatment procedure is less suitable for Slovak brown coal.

Key words: Slovak brown coal, MCL (molten caustic leaching) – GRAVIMELT technology.

Úvod

V posledných dvadsiatich rokoch vynaložili svetové štátne a súkromné výskumné ústavy a organizácie veľké úsilie pri vývoji procesov chemického čistenia uhlia, ktoré môžu efektívne odstrániť síru a popoloviny z uhlia. Ústav FETC (Federal Energy Technology Center, predtým PETC – Pittsburgh Energy Technology Center) Ministerstva energetiky USA mal hlavnú zodpovednosť za vývoj moderných procesov čistenia uhlia, ktoré sú schopné vyrábať čisté produkty z uhlia pre rôzne aplikácie na trhu.

Tab.1. Porovnanie nádejných technologických procesov chemického čistenia.

Charakteristiky Procesu	PETC	AMES	JPL	KVB	MCL (Gravimelt)
Činidlo	O ₂	O ₂ NaC ₂ O ₃	Cl ₂	NO ₂ NaOH	NaOH/KOH
Reakčné podmienky	200°C 6900 KPa ₃	150°C 2070 Kpa ₃	70°C atm.	100°C atm.	390-440°C atm.
Doba zdržania	1 h	1 h	45 min	1 h	1-3 h
Odstránenie pyritickej síry	95 %	95 %	90 %	100 %	95-99 %
Odstránenie organickej síry	20 %	20 %	20 %	30 %	70-90 %
Odstránenie popola	20 %	20 %	20 %	20 %	90-99 %
Celková výťažnosť uhlia	80,2 %	87,2 %	83,7 %	94,9 %	74-84 %
Stav vývoja	Štvrťprevádzkový autokláv	Na nízkej úrovni, prebiehajúci výskum, sponzorovaný DOE	Overovanie na lab. úrovni r.1978. V súčasnosti nie je aktívna.	Proces patentovaný r.1975. V súčasnosti nie je aktívna.	Integrovaný systém s kapacitou 10 kg.h ⁻¹ . Overovanie pokračuje.

PETC – Pittsburgh Energy Technology Center/DOE;

AMES – Fossil Energy Programs, Ames Laboratory, Iowa State;

JPL – Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology;

KVB – KVB Engineering, Inc., Tustin, California;

MCL – Molten Caustic Leaching Process, TRW, Inc.

Študovalo sa viacero procesov chemického čistenia uhlia, vrátane oxidačnej desulfurizácie (PETC, Ames, ARCO, Ledgemont), chlorácie (JPL), hydrotermálneho procesu (Battelle), účinkov

¹ Ing. Ludmila Turčániová, CSc., RNDr. Peter Baláž, DrSc., RNDr. Dana Čurillová a Ing. Zlatica Machajová, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 54 Košice

² Richard Hucko a Sharon Marchant, Federal Energy Technology Center of DOE, Pittsburgh, Pennsylvania, USA (Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)

mikrovln (GE), pôsobenia oxidu dusičitého (KVB), superkritickej extrakcie (SIU) a procesu alkalického tavenia (TRW Gravimelt) (Wan, SAIC, 1993). V tab. 1 je uvedený prehľad perspektívnych postupov v štádiu vývoja v porovnaní s postupom MCL (Gravimelt) (Wan, SAIC, 1993). Avšak nové priority vo výskume a vývoji technológií v USA obmedzili vývoj postupov chemického čistenia pri dodržaní miernych podmienok (všetky v tabuľke okrem MCL). Jedinou výnimkou bola koncepcia alkalického tavenia (MCL), ktorú vyvinula spoločnosť TRW a ktorej vývoj bol priebežne podporovaný DOE/PETC.

Je žiadúce poznamenať, že okrem nosného programu komercializácie postupu Gravimelt v USA a v Európe (Nowak et al., 1994; Hycnar et al., 1994; North Bohemia Brown Coal Mines, Valasek et al., 1992), prebiehal vo svete základný výskum testovania demineralizácie a odsírovania vysokosírnatých uhlí (Oki et al., 1994).

V predloženej práci sú prehľadnou formou dokumentované najvýznamnejšie poznatky vývoja výskumu postupu Gravimelt, ktoré poslúžili na testovanie vhodnosti tohto postupu pre slovenské hnedé uhlie.

Prehľad výsledkov vývoja postupu MCL (Gravimelt)

Postup MCL (molten caustic leaching) vyvíjala spoločnosť TRW s podporou Ministerstva energetiky USA od roku 1980. Podľa práce (Wan, SAIC, 1993) je možné chronológiu najvýznamnejších aktivít charakterizovať nasledovne:

1. Laboratórny výskum testovania alkalického tavenia pre rôzne typy uhlia v laboratórnom vsádzkovom reaktore – rok 1980.
2. Výskum parametrov procesu v poloprietočnom reaktore ($0,5 - 2,5 \text{ kg h}^{-1}$) – rok 1983.
3. Návrh, konštrukcia a činnosť kontinuálnej jednotky o kapacite 10 kg h^{-1} za účelom získania inžiniersko-operačných údajov pre technicko-ekonomickú štúdiu – rok 1986 (formou kontraktu DOE/PETC pre TRW spol.).
4. Testovanie integrovaného procesu (9 týždňov) alkalického úpravy slojového uhlia z Pittsburghu a Kentucky – rok 1989. Testy boli zamerané na štúdium rôznych operačných parametrov pecného reaktora, s cieľom dosiahnuť rôzne hladiny demineralizácie a odsírovania. Napriek mnohým technickým ťažkostiam (nekompatibilita veľkostných parametrov zariadení pre testovanie s inžinierskym návrhom) sa dosiahol technický pokrok pri stanovení optimálnej činnosti pecného reaktora a systému pre odstredivkovú filtráciu.
5. Optimalizácia podmienok alkalického tavenia v pecnom reaktore a alternatívne postupy procesov premývania a filtrácie za účelom zníženia spotreby vody a dosiahnutia produktu uhlia s nízkou vlhkosťou – do roku 1990.
6. Testovanie integrovaného procesu MCL (1 týždeň) – máj 1992. TRW spol. vyvinulo mimoriadne úsilie pre zlepšenie účinnosti procesu a charakteristík produktu. Posledné zlepšenia spočívajú v účinnom premývaní a filtrácii s cieľom eliminovať nároky na stupeň kyslého premývania. V rámci tohto testovacieho integrovaného postupu sa potvrdilo, že MCL proces môže pracovať kontinuálne.

Výsledky testovacích experimentov integrovaného cyklu v roku 1991 a 1992 a pomocných aktivít pre vývoj tohto postupu sú zhrnuté v prácach (Wan, SAIC, 1993; Nowak et al., 1994). V zmysle všetkých vývojových a inovačných opatrení je zjednodušená schéma postupu MCL popísaná nasledovne:

MCL proces je chemický čistiaci proces s účinnosťou odsírovania na 90 % a znížením obsahu popola na menej ako 1 %. Tento proces jedinečne odstraňuje nielen pyritickú ale aj organickú síru. Testovací integrovaný cyklus pozostáva z týchto hlavných technologických operácií:

- Tepelná úprava v rotačnej peci pri teplote 400°C po dobu 1-2 hodiny; vsádzka do pece je dávkovaná zo zásobníka, v ktorom sa mieša pomer uhlie:kaustik = 2.
- Mokrú úpravu vodou v stupni rozpúšťania; z pece sa vypúšťa tepelne upravený produkt do rozpúšťacej nádrže s vodou, pričom 35-50 % vodná suspenzia prechádza 2 stupňovou tlakovou filtráciou a 5 štádiami odvodňovacej úpravy v centrifúgach. V každom stupni sa uhlie premýva vodou v pomere 4:1. Filtrát s obsahom NaOH prechádza do regeneračného uzla. Uhoľný koláč zo 7 stupňového odvodnenia prechádza do stupňa kyslého premytia (H_2SO_4) a následného trojstupňového vodného premytia. Uhoľný produkt z MCL postupu je označený ako „Gravimelt Coal“.

Je dôležité poznamenať, že jednotlivé technologické operácie v integrovanom cykle neboli plne optimalizované. Podľa Nowaka et al. (1994) uvádzame najdôležitejšie charakteristiky, ktoré približujú efekt chemickej úpravy:

Vsádzka upravovaného uhlia: Pittsburgh No. 8

Zrinitosť – 1,4 mm; obsah popola – 11,5 %; obsah síry – 4,27 %; výhrevnosť – $30,275 \text{ MJkg}^{-1}$.

zlúčenín. Testy štúdie Ústavu chemického spracovania uhlia v Zabrze, Poľsko (Sobolewski et al., 1994) zhodnocujú vplyv pomeru NaOH (až 8) na odsírenie a redukciu popolovín u cígeľského a nováckeého hnedého uhlia. Výsledky sú veľmi variabilné a odporúčajú tento postup úpravy pre novácke uhlie (odsírenie 64,4 % a redukcia popolovín 86,3 %).

Laboratórny výskum testovania vhodnosti alkalického úpravy bol uskutočnený so vzorkami slovenského energetického uhlia z Handlovej, Novák a Cígeľa. Chemická a granulometrická charakteristika skúmaných vzoriek je uvedená v tab. 2 a 3. Vzorky energetického uhlia boli fyzikálne predupravené na hydrocyklóne bez zaťažkávadla, za podmienok, popísaných v práci (Jakabský et al., 1997).

Tab.2. Obsah popolovín A^d celkovej síry S_c^d a analytickej vody W^a v skúmaných vzorkách uhlia.

Označenie	Charakteristika vzorky	A^d [%]	S_c^d [%]	W^a [%]
NU _O	Neupravená Nováky	31,93	2,85	17,62
NU _K	Ľahký produkt Fyz. úprava Hydrocyklón	13,07	3,00	14,15
HU _K	Ľahký produkt Fyz. úprava Handlová	15,28	1,50	12,00
CU _K	Ľahký produkt Fyz. úprava Cígeľ	13,43	1,72	14,37

Tab.3. Granulometrická analýza skúmaných vzoriek.

Vzorka	Hmotnostný výnos frakcie [%] pre zrnitosťnú triedu [mm]						
	5-4	4-3	3-2	2-1,5	1,5-1	1-0,5	-0,5
NU _O	15,45	31,54	0,93	14,79	7,37	14,00	15,92
NU _K	14,18	30,84	1,20	16,61	6,68	15,20	15,29
HU _K	16,40	30,82	0,87	12,17	5,64	15,42	18,68
CU _K	15,33	35,00	1,58	16,00	5,75	13,15	13,19

Experimentálne testy alkalického úpravy boli realizované v prikrytom Ni kelímku (objem 70 ml), s navážkou vzorky v rozmedzí 5-10 g pri hmotnostnom pomere NaOH-uhlie 1:1 pri rôznom čase tepelnej úpravy do 60 minút a teploty úpravy v muflovej peci pri 380°C. Tavenina uhlia bola lúhovaná vodou v 10 násobnom nadbytku po dobu 20 minút. Vodná suspenzia bola vákuovo filtrovaná, premytá 1 % H₂SO₄ a po následnom premytí vodou do neutrálnej reakcie a odfiltrovaní bol produkt vysušený pri 60°C. Vo vzorkách bol stanovený obsah W^a , S_c^d a A^d štandardnými analytickými postupmi.

Výsledky sú sumarizované v tab. 4. Pri porovnaní hodnotených parametrov jednotlivých vzoriek uhlia vidíme, že vo vzorke cígeľského hnedého uhlia s najvyšším odsírovacím a demineralizačným efektom je výťažnosť uhlia extrémne nízka a dosahuje 27 %. Redukcia popolovín klesá v rade: Cígeľ → Handlová → Nováky = 71,53 – 42,85 – 41,5. Trend odsírenia v rade skúmaných vzoriek je: Cígeľ = Handlová > Nováky = 81,22 – 81,16 – 68,45.

Pri porovnaní chemických charakteristík z tab. 2 vidíme, že obsah popola hodnotených koncentrátov z fyzikálnej úpravy v hydrocyklóne je približne na rovnakej úrovni 13-15 %, obsah síry je 1,5-3,0. Granulometria skúmaných vzoriek je tiež približne rovnaká (tab. 3), s relatívne vysokým zastúpením zrnitosťnej triedy + 3 mm (cca 45 %).

Vplyv fyzikálnej predúpravy na proces alkalického tavenia je prezentovaný u nováckeého uhlia 13 % vzrastom účinnosti odpopolnenia. Ostatné charakteristiky nie sú významne ovplyvnené.

Výber vzoriek pre testovanie aktivity uhlia v procese alkalického úpravy bol realizovaný so zámerom:

- akceptovať perspektívny postup fyzikálnej predúpravy uhlia v hydrocyklóne bez zaťažkávadla,
- rešpektovať závery optimalizovaného variantu MCL postupu (pomer reaktantov uhlie:NaOH = 1:1; obsah popola na úrovni cca 13,0 %).

Tab.4. Výťažnosť chemicky upraveného produktu ε_{MCL} , účinnosť odsírenia η_{sc}^d a odpopolnenia η_A^d pre skúmané vzorky uhlia v procese testovania alkalického úpravy.

Vzorka	ε_{MCL} [%]	η_{sc}^d [%]	η_A^d [%]
NU _O	50,26	73,73	28,06
NU _K	48,06	68,45	41,50
HU _K	46,4	81,22	42,85
CU _K	27,0	81,16	71,53

Záver

Pri celkovom zhodnotení experimentálnych výsledkov testovania alkalického úpravy postupom MCL (Gravimelt) je možné konštatovať, že

- kvôli výraznej degradácii uhoľnej štruktúry je slovenské hnedé uhlie pre tento postup menej vhodné (zvlášť nevhodné uhlie cígeľské),
- účinnosť odsírenia a odpopolnenia je možné zvýšiť predmletím na zrnitosť minimálne – 1,5 mm, intenzívnym premiešavaním reakčnej zmesi, resp. zvýšením prebytku NaOH.

Realizácia testov alkalického úpravy za podmienok popísaných v práci môže byť základom pre štúdium mechanizmu čiastkových dejov v rámci nadväzného poznatkového výskumu. Technologické posúdenie vhodnosti tohto postupu je však viazané na overenie v modelovej jednotke TRW corp. v USA.

PodĎakovanie: Práca vznikla pri riešení slovensko-amerického projektu č. ID 031-95 a vedeckého grantu prostredníctvom VEGA č. 95/5305/561. Autori práce si dovoľujú poďakovať kolektívu Ing. Š. Jakabského, CSc. za prípravu vzoriek postupom fyzikálnej predúpravy na hydrocyklóne bez zaťažkávadla.

Literatúra

- Baláž, P., LaCount, R.B., Kern, D.G., Bajger, Z. a Turčániová, Ľ.: Desulfurizácia hnedého uhlia postupom alkalického tavenia. In: *Zb. 9. Medzinárodná banícka konferencia, Ostrava 1998*, s. 58-60.
- Hycnar, J., Rondio, K., Sziazko, M.: Tests on Demineralization of high Sulphur Steam Coal Fines in TRW Gravimelt Process. In: *Proc. 12th International Coal Preparation Congress, Cracow, May 23-27, Vol. 1, 1994*, pp. 425-431.
- Chiotto, P., Markuszewski, R.: Reaction of Pyrite with Fused NaOH. *Ind. Eng. Chemistry Process Design and Development*, Vol. 24, 1985, pp. 1137-1140.
- Jakabský, Š. a kol.: Komplexné využitie slovenského hnedého uhlia a ekologicky čistých technológií v energetike. *Výročná správa ÚGt SAV Košice, 1997*, 62 s.
- North Bohemia Brown Coal Mines, Valase, V., Roucek, V., Titl, TRW Applied Technology Division, Meyers, A.R., Handgrove, J.M., McClanathan, L., Selfint, a.s., Storsul, S., Meland, P.: Gravimelt Coal Refinery Project in Czechoslovakia. In: *Proc. The Int. Conference of the Clean and Efficient Use of Coal. Budapest, February 24-27, 1992*, pp. 2-6.
- Nowak, A.M., Meyers, R.A., Wan, E.I., Hucko, R.E.: Development of the Molten-Caustic Leaching (MCL) Process. In: *Proc 12th International Coal Preparation Congress, Cracow, May 23-27, Vol. 1, 1994*, pp. 417-424.
- Oki, T., Harada, T., Owada, S., Obhayashi, H.: Decomposition Process of Mineral Matters in Japanese High Sulphur Coal during Aqueous and Molten Caustic Leaching. In: *Proc. 12th International Coal Preparation Congress, Cracow, May 23-27, Vol. 1, 1994*, pp. 433-445
- Sobolewski, A. et al.: The Brown Coal's from Prievidza Region Processing Concept. *Preliminary Study. Institute for Chemical Processing of Coal, Zabrze, 1994*.
- TRW, Inc., Energy Division: Bench Scale Development at the TRW MCL Process for Cleaning Coal-Reagent Regeneration. *US DOE Contract No. DE-AC 22-83PC63032, November 1985*, 98 pp.
- Utz, B.R., Friedman, S., Soboczanski, S.K., Markuszewski, R., Blaustein, B.D.: Molten Hydroxide Coal Desulphurization Using Model Systems. *ACS Symposium Series 319, April 1985*, pp. 51-62.
- Wan, E.I., SAIC: Technical and Economic Updates of the Molten Caustic Leaching Process. *Prepared for U.S. Department of Energy, Pittsburgh Energy Technology Center, Dec. 1993*, 47 pp.