

Možnosti využitia chemicky upraveného uhlia

Zlatica Machajová¹, Dana Čurillová¹, Mária Bežovská¹

Utilisation of chemically treated coal

The numerous application of coal with high content of humic substances are known. They are used in many branches of industry. The complex study of the composition of coal from upper Nitra mines has directed research to its application in the field of ecology and agriculture. The effective sorption layers of this coal and their humic acids can trap a broad spectrum of toxic harmful substances present in industrial wastes, particularly heavy metals. A major source of humic acids is coal - the most abundant and predominant product of plant residue coalification. All ranks of coal contain humic acids but lignite from Nováky deposit represents the most easily available and concentrated form of humic acids. Deep oxidation of coal by HNO₃ oxidation - degradation has been performed to produce water-soluble-organic acids. The possibilities of utilisation of oxidised coal and humic acids to remove heavy metals from waste waters was studied. The residual concentrations of the investigated metals in the aqueous phase were determined by AAs. From the results follows that the samples of oxidised coal and their humic acids can be used for the heavy metal removal from metal solutions and the real acid mine water.

Oxidised coal with a high content of humic acids and nitrogen is used in agriculture a fertilizer. Humic acids are active component in coal and help to utilize almost quantitatively nitrogen in soil. The humic substances block and stabilize toxic metal residues already present in soil.

Key words: coal, humic acids, chemical treatment, removal of metals.

Úvod

Uhlie ako chemická surovina sa v minulosti využívalo najmä na výrobu aromatických uhl'ovodíkov benzénu, naftalénu, antracénu, menšie množstvo sa spracovávalo na výrobu acetylénu prostredníctvom karbidu vápnika a na výrobu kysličníka uhoľnatého. Po nástupe ropnej éry v 60 tých rokoch minulého storočia sa produkty pyrolýzy ropy spolu so zemným plynom stali hlavnými surovinami prosperujúceho chemického priemyslu. Uhlie ako surovina nebolo schopné ekonomicky konkurovať rope a zemnému plynu, jeho veľkou nevýhodou pri porovnaní s kvapalnou a plynnou surovinou je náročnejšia ťažba a nákladnejšia doprava. V súvislosti s postupným vyčerpaním svetových zásob ropy a zemného plynu sa využitie uhlia pre chemické účely znovu stáva aktuálnym. Intenzívny výskum chemického využitia uhlia sa začal v 80-tých rokoch tohoto storočia v súvislosti s vojenskými a politickými konfliktmi na strednom východe, zneisťujúcimi plynulosť dodávky ropy a zemného plynu. Aj keď niektoré postupy po upokojení politickej situácie boli prerušené, výsledkom výskumov je pomerne veľký počet technologických variant chemického využitia uhlia rozpracovaných do rôzneho stupňa aplikácie.

Oproti kvapalným a plynným prírodným uhl'ovodíkovým surovinám (ropa, zemný plyn) má uhlie ako chemická surovina, okrem uvedenej vyššej náročnosti na ťažbu a nákladnejšej dopravy, ďalšie nevýhody, ktoré hlavne z pohľadu energetickej náročnosti a ekonomiky výroby využitie uhlia značne komplikujú. Sú to predovšetkým tieto nedostatky:

- komplexné spracovanie uhlia vyžaduje značné množstvá vodíka,
- uhlie obsahuje relatívne veľké množstvo síry a dusíka,
- uhlie má vysoký obsah minerálnych látok, ktoré zvyšujú náklady na prepravu a tvoria pevné odpady,
- spracovanie uhlia vyžaduje veľké investičné náklady a veľké množstvo energie.

Naopak ale, výhodou pri chemickom spracovaní uhlia je to, že zásoby uhlia na svete sú niekoľkokrát vyššie ako zásoby ropy a zemného plynu a výsledné plynné produkty (syntézny plyn, syntetický zemný plyn) alebo kvapalné produkty (uhoľný olej, metanol, benzíny) sú v súčasnosti, z hľadiska dopravy, ekvivalentné voči zemnému plynu a rope.

V poslednom období sa čoraz častejšie objavujú postupy využívajúce pri chemickej úprave uhlia činidlá s oxidačným účinkom, najčastejšie ide o použitie kyseliny dusičnej. V patente (Marikovsky at al., 1966) sa odporúča použiť na oxidáciu kyselinu dusičnú o mernej hmotnosti 1,3 g.cm⁻³. V iných prípadoch (Creighton at al., 1969) sa na oxidáciu používa kyselina dusičná nižších koncentrácií alebo zmes kyseliny dusičnej a kyseliny sírovej. Oxidáciou kyseliny dusičnej hlavne pri vyšších teplotách a vyššej koncentrácii dochádza k podstatnej deštrukcii uhoľnej hmoty za vzniku veľkého množstva zlúčenín rozpustných v alkáliách alebo polárnych rozpúšťadlách. Ide o zlúčeniny vlastnosťami podobné huminovým kyselinám. Ukázalo sa, že v oxidačných produktoch vzrastá obsah karboxylových skupín (-COOH), v dôsledku čoho sú tieto skupiny schopné viazať veľké množstvo kationov, napr. amoniaku. Takto sa získajú produkty s vysokým obsahom dusíka (Hnízdik, 1969), ktoré možno použiť na hnojenie rastlín.

¹ Ing. Zlatica Machajová, PhD., RNDr. Dana Čurillová, Ing. Bežovská Mária, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice (Recenzované, revidovaná verzia dodaná do 10.12.2001)

Oxidácia uhlia kyselinou dusičnou má na uhoľnú hmotu nasledovné účinky:

- pôsobením HNO_3 nastáva čiastočná demineralizácia a uvoľňovanie COOH skupín viazaných na Ca, Mg, Fe, Al;
- pôsobením HNO_3 sa zvyšuje obsah celkového dusíka až do 4 %, čo možno s výhodou využiť pri výrobe umelých hnojív obsahujúcich dusík v organickej forme;
- časť uhoľnej hmoty podlieha účinnej deštrukcii za vzniku nízkomolekulárnych látok tzv. nitrohumínových kyselín, s vyšším obsahom -COOH skupín, rozpustných vo vode.

Zloženie výsledného produktu, je značne závislé od množstva pridanej kyseliny dusičnej. So zvyšovaním jej prídavku podstatne vzrastá obsah rozpustných podielov, ako i obsah samotného humátu amónneho. Produkt pripravený oxidáciou lignitu kyselinou dusičnou bol použitý ako hnojivo, s obsahom dusíka v organickej forme. Sledoval sa jeho vplyv na rast niektorých rastlín. Výsledky týchto pokusov potvrdili vhodnosť použitia takto pripraveného produktu v poľnohospodárstve, pričom dosiahnuté výsledky boli priaznivejšie ako pri použití umelých hnojív obsahujúcich dusík v anorganickej forme (Hnízdik, 1969). Pri oxidácii dochádza k čiastočnému odbúraniu uhoľnej hmoty za vzniku rozpustných fulvokyselín, prípadne ďalších nízkomolekulárnych produktov (Žiak at al., 1982). Nízkomolekulárne kyseliny (fulvokyseliny) sú rastlinám a pôdnej bakteriálnej flóre podstatne prístupnejšie ako koloidné humínové kyseliny, prípadne pôvodná uhoľná hmotá, čo možno s výhodou použiť pri výžive rastlín. Priaznivý vplyv kyseliny dusičnej sa potvrdil aj v experimentoch určených na detoxikáciu a desulfurizáciu slovenského hnedého uhlia (Lukáč at al., 1993, Machajová at al., 1998).

Na základe literárnych poznatkov o schopnostiach uhlia s vyšším obsahom humínových kyselín vymieňať ióny a vytvárať komplexy s iónmi kovov, sme sa venovali účinnosti chemicky upravenej vzorky kyselinou dusičnou pre sorpciu kovov z vodných roztokov.

Materiál a experimentálne metódy

Pre tento experiment boli použité vzorky chemicky upraveného lignitu kyselinou dusičnou zo závodu Hornonitrianskych baní, a.s. Prievidza, a vyizolované humínové kyseliny z oxidovaných vzoriek, o zrnitosti $< 0,5$ mm. Izolácia humínových kyselín sa uskutočnila 1% roztokom NaOH. Nadmerné zvyšovanie koncentrácie extrakčného činidla sa prejaví znížením výťažkov extrakcie v dôsledku štiepenia prítomných vysokomolekulárnych látok produktu na nízkomolekulárne zlúčeniny rozpustné vo vode. Potvrdením tejto skutočnosti je i fakt, že filtrát získaný po vyzrážaní humínových kyselín má intenzívnejšie oranžovohnedé zafarbenie, čo sa pri nižších koncentráciách NaOH neprejavuje. Okrem toho dochádza v dôsledku prítomnosti voľného NaOH k podstatnému zvyšovaniu pH a obsahu popola v získavanom produkte, ktoré je však možné znížiť jeho premývaním. Negatívny vplyv na obsah popola vo finálnom produkte má aj vysoký obsah popola v pôvodnej surovine. Z tohoto dôvodu je vhodné vyberať surovinu s nižším obsahom popola. Touto cestou sa získa surovina nielen so zvýšeným obsahom humínových kyselín, ale aj so zvýšeným podielom organickej hmoty, pričom pri použití vhodného oxidačného postupu je možné získať väčšie množstvo humínových kyselín. Zväčšením objemu, a tým aj povrchu extrahovanej suroviny, môže dochádzať k urýchleniu difúzných procesov a tým k zvyšovaniu výťažkov extrakcie. Nadmerné množstvo rozpúšťadla výrazne vplýva na výsledky extrakcie, je však nevhodné z ekonomického hľadiska, pretože narastajú požiadavky na veľkosť prípadného technologického zariadenia, pri súčasnom náraste spotreby energie.

Oxidácia vzoriek (Nováky, Handlová, Cígel') bola uskutočnená 20% roztokom HNO_3 pri teplote 60°C po dobu 120 minút. Takto získaný produkt sme použili na odstraňovanie iónov Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} z vodného roztoku (vodný roztok Cu^{2+} bol pripravený z $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – s obsahom 10 mg Cu^{2+} na 1000 ml destilovanej vody a obdobne boli pripravené roztoky Zn^{2+} , Fe^{2+}) a reálnych kyslých bankských vôd z lokality Smolník a Šobov, pričom doba pôsobenia adsorbentu bola 120 minút. Po uvedenej dobe bol adsorbent odfiltrovaný a v roztokoch sa komplexometricky stanovili obsahy jednotlivých kovov. Získané experimentálne výsledky sú v tabuľke č. 1.

Diskusia a záver

Ako je vidieť z uvedených výsledkov, je možné prostredníctvom chemicky upravených vzoriek kyselinou dusičnou z roztokov a reálnych vzoriek kyslých bankských vôd odstrániť ióny ťažkých kovov. Je viac než pravdepodobné, že vhodnou voľbou podmienok adsorbencie, ale aj vhodnou voľbou podmienok prípravy adsorbentu bude možné dosiahnuť ešte lepšie výsledky. Vzhľadom na to, že tieto experimenty boli orientačné a určené skôr na vyhotovenie si aspoň predbežnej predstavy o efektívnosti chemicky upravených vzoriek na vplyv zníženia obsahu kovov z roztoku, pričom na adsorbenciu bolo použité štandardné množstvo 10 g vzorky, bolo by vhodné v budúcnosti charakterizovať sorpčnú kapacitu daného adsorbentu na adsorbenciu kovov z roztokov a následne tak sledovať vplyv povrchových vlastností daného adsorbentu na adsorbenciu.

Ďalšou možnosťou využitia uhlia upraveného kyselinou dusičnou je výroba hnojiva pre poľnohospodárstvo. Medzi všeobecne známymi príčinami, ktoré významným podielom participujú na nízkej efektívnosti priemyselných hnojív, vystupuje nedostatok organických hnojív a s nimi spätý deficit obsahu humusu.

Humus podmieňuje úrodnosť pôdy a určuje sorpciu živín v pôde, podieľa sa na vytváraní vodostákej štruktúry pôdy, zlepšuje vodný a vzdušný režim pôd, podporuje intenzívnejšie pohlcovanie svetelných lúčov, reguluje tepelný režim pôd, jeho rozkladom sa uvoľňuje oxid uhličitý, ktorý sa výmenou pôdneho vzduchu dostáva do prízemných vrstiev atmosféry a stáva sa hlavným zdrojom uhlíka pre rastlinstvo. Výmenná sorpčná kapacita jemne dispergovaných organických zložiek pôdy je asi desaťkrát väčšia ako minerálnych častíc, čo znamená, že pôdy s primeraným obsahom humusu pútajú živiny a zabraňujú ich vyplavovaniu do nižších horizontov. Táto schopnosť je aktuálna pri aplikácii vysokých dávok priemyselných hnojív, ktorými sa dosahuje iba okamžité zásobenie rastlín prístupnými živinami, pričom priemyselné hnojivá aplikované s organickými majú vyššie využitie, čo zvlášť platí pre fosforečné a dusíkaté hnojivá. Tieto obsahujú veľké množstvo organickej hmoty, mikroorganizmov, rastových látok, či mikroelementov a podieľajú sa tak nielen na výžive rastlín, ale i živej hmoty pôd. V odbornej literatúre sa posudzuje uhoľný materiál najčastejšie z hľadiska pedologického, kde sa oceňuje jeho obsah humínových látok, ktoré zlepšujú fyzikálno-chemické vlastnosti pôd a svojim pufrujúcim účinkom ovplyvňujú vlastnosti pôdneho roztoku, zvyšujú fyziologickú vlhkosť prostredníctvom ťažko rozložiteľného humusu. Významné sú aj antitoxické vlastnosti hnedého uhlia pri jeho aplikácii do pôdy, ktoré znižujú toxický účinok Cu^{2+} , F^- a pod. Oxidácia lignitu kyselinou dusičnou má za cieľ urýchlenie regenerácie humínových kyselín. Touto technológiou sa zvýši množstvo extrahovateľných humínových (vo forme vápenatých a horečnatých solí) a dusíkatých látok, pričom takto pripravený produkt predstavuje typ komplexného organo-minerálneho hnojiva, lebo obsahuje súčasne humáty i minerálne makro i mikroživiny. K ekologickým prínosom aplikácie takto pripraveného produktu patrí aj jeho schopnosť blokovat' a zachytávať rizikové látky, hlavne ťažké kovy vo forme pre rastliny ťažšie prístupných nerozpustných komplexov. To možno využiť hlavne v oblastiach, v ktorých sú pôdy znečistené najmä imisiami priemyselnej výroby. Uvedené produkty sú vhodné pre pôdy, kde je veľmi málo zastúpená organická zložka pôdy (piesčité a ílovité pôdy), kde obsah organickej látky (humusu) v pôde sa pri stredo- až dlhodobej aplikácii stabilizuje a zvyšuje.

Tab.1. Účinnosť adsorpcie Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} .Tab.1. Efficiency of adsorption Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} .

POUŽITÝ ADSORBENT	*S ξ^{**} Cu[%]	*Š ξ^{**} Cu[%]	ξ^{**} Cu[%]	*S ξ^{**} Zn[%]	*Š ξ^{**} Zn[%]	ξ^{**} Zn[%]	*S ξ^{**} Fe[%]	*Š ξ^{**} Fe[%]	ξ^{**} Fe [%]
Vzorka Nováky (po oxidácii HNO_3)	59,8	72,1	23,1	10,2	11,7	30,1	62,3	4,3	67,7
Izolované humínové kyseliny *	67,7	75,4	40,4	14,6	13,1	45,1	66,4	5	70,2
Vzorka Hadlová (po oxidácii HNO_3)	59,4	67,6	51,7	8,7	10,4	56,3	57,2	4,6	64,2
Izolované humínové kyseliny *	63,8	69,3	52,2	9,4	11,2	42,1	59,4	5,2	65,8
Vzorka Čigeli (po oxidácii HNO_3)	69,4	56,8	55,1	4,5	7,9	58,2	53,7	3,8	52,4
Izolované humínové kyseliny *	72,1	61,9	60,2	4,9	8,3	61,3	61,4	4,6	60,1

*S - vzorka reálnej kyslej banskej vody z lokality Smolník, *Š - vzorka reálnej kyslej banskej vody z lokality Šobov,

* vyizolované humínové kyseliny zo vzorky po oxidácii HNO_3 , ** ξ - účinnosť adsorpcie.

*S - sample of real acid mine water from Smolník, *Š - sample of real acid mine water from Šobov,

* isolated humic acids from the sample after oxidation with HNO_3 , ** ξ - efficiency of adsorption.

Podakovanie: Práca vznikla s podporou slovenskej grantovej agentúry VEGA, v rámci projektu č. G 6104.

Literatúra

- CREIGHTON, S. M., WOOD, J. CH., 1969. USA patent 3 468 943.
- HNÍZDÍK, F., 1969. Vplyv humátu amónneho na rast a výnos reďkovky. Správa šľachtiteľskej stanice, Bojnice.
- LUKÁČ, J., ALVAREZ, R. R., TURČÁNIOVÁ, E., CLEMENCE, C., GOMÉZ-LIMÓN, D., 1993. Ecological Problems concerning the amelioration of Slovak Energetic Coals. Fuel Processing Technology, 36, p. 277 - 288.
- MACHAJOVÁ, Z., TURČÁNIOVÁ, E., ALVAREZ, R. R., LUKÁČ, J., BOLDIŽÁROVÁ, E., 1998. Environmentálne aspekty chemickej úpravy slovenského hnedého uhlia kyselinou dusičnou. Acta Montanistica Slovaca, 3, Košice, s. 363 - 367.
- MARIKOVSKY, Z., SZELES, G., 1966. Maďarský patent 152 603.
- THYOBARU, I., HIROSHI, S., 1959. Japonský patent 2423. In: Žiak, J., Kováč, A., 1982. Vplyv oxidácie na obsah humínových kyselín v lignite. Uhlí, 2, s. 68 - 72.
- ŽIAK, J., KOVÁČ, A., 1982. Vplyv oxidácie na obsah humínových kyselín v lignite. Uhlí, 2, s. 68 - 72.