



Technologie przeróbcze uszlachetniania, zawierających części palne, popiołów lotnych z węgla kamiennych spalanych w elektrociepłowniach

Treatment processes for utilization of high carbon fly ashes from combustion of black coal in thermal power plants

Františka MICHALÍKOVÁ ¹⁾, Jiří ŠKVARLA ²⁾, Marcin SISOL ³⁾, Ivana KRINICKÁ ⁴⁾, Miroslava KOLESÁROVÁ ⁵⁾

¹⁾ Doc., Ing., Institute of Montaneous Sciences and Environmental Protection, Faculty of Mining, Ecology, TU in Kosice, Park Komenskeho 19, 043 84 Kosice, Slovakia; tel.: (+421) 55 602 2958, e-mail: frantiska.michalikova@tuke.sk

²⁾ Prof. Ing., CSc., Institute of Montaneous Sciences and Environmental Protection, Faculty of Mining, Ecology, TU in Kosice, Park Komenskeho 19, 043 84 Kosice, Slovakia; tel.: (+421) 55 602 2962, e-mail: jiri.skvarla@tuke.sk

³⁾ Ing., Institute of Montaneous Sciences and Environmental Protection, Faculty of Mining, Ecology, TU in Kosice, Park Komenskeho 19, 043 84 Kosice, Slovakia; tel.: (+421) 55 602 2958, e-mail: martin.sisol@tuke.sk

⁴⁾ Ing., Institute of Montaneous Sciences and Environmental Protection, Faculty of Mining, Ecology, TU in Kosice, Park Komenskeho 19, 043 84 Kosice, Slovakia; tel.: (+421) 55 602 2964, e-mail: ivana.kozakova@tuke.sk

⁵⁾ Ing., Institute of Montaneous Sciences and Environmental Protection, Faculty of Mining, Ecology, TU in Kosice, Park Komenskeho 19, 043 84 Kosice, Slovakia; tel.: (+421) 55 602 2992, e-mail: miroslava.kolesarova@tuke.sk

RECENZENCI: Prof. Ing. Peter FEČKO, CSc; Dr inž. Zofia BLASCHKE

Streszczenie

W artykule przedstawiono potencjalne przeróbcze technologie uszlachetniania popiołów lotnych z węgla kamiennego spalane go w kotłach topiących, które umożliwiają uzyskanie produktów znajdujących zastosowanie – niespalonych pozostałości węgla, koncentratów Fe, uszlachetnionych popiołów lotnych przydatnych głównie w budownictwie. Poszczególne produkty uzyskano w procesie flotacji i separacji w słabym polu magnetycznym. Uzyskane produkty są przydatne w przemyśle. Wyniki testów laboratoryjnych stanowią podstawę do oceny możliwości utylizacji tego typu popiołów w budownictwie i prekursorycznie do produkcji geopolimerów.

Słowa kluczowe: popiół z węgla kamiennego, pozostałości niespalonego węgla PNW, straty prażenia (StP), koncentraty Fe; flotacja, separacja magnetyczna

1. Wprowadzenie

Kilka elektrociepłowni na wschodzie Słowacji spala węgiel kamienny (antracyt) z Rosji i Ukrainy w kotłach topiących. Popioły lotne powstające podczas spalania węgla w elektrociepłowniach powodują problemy środowiskowe, z tego powodu badania z tego zakresu są prowadzone w całym świecie.

Popioły lotne z elektrowni we wschodniej Słowacji mają wysokie straty prażenia (StP) (w przybliżeniu 22–35% wagowych). Poziom zawartości StP w popiołach lotnych zależy od właściwości spalonego węgla głównie jego temperatury zapłonu, typu komór spalania i warunków spalania. Palniki niskoazotowe i systemy

Summary

The article presents potential treatment technologies for black coal ash from melting boilers and opportunities for utilization of obtained products – unburned coal residues, Fe-concentrates and fly ash cleaned from unburned coal particles utilizable mostly in building industry. Single useful components were separated by the process of flotation and wet magnetic low-intensity separation. Obtained products are industrially utilizable. The results of laboratory tests are the basis for evaluation the possibilities for utilization this type of fly ashes as a precursors for geopolymer production and for utilization in building industry.

Keywords: black coal ash; unburned coal residues (UCR); loss on ignition (LOI); Fe-concentrates; flotation; magnetic separation

1. Introduction

Several power and heating plants in the East Slovakia combust black (anthracite) coal from Russia and Ukraine in melting boilers. Fly ash generated during combustion of coal in thermal power plants causes several environmental problems, so a considerable research has been undertaken on the subject worldwide.

Fly ashes from East Slovakia power plants have a high loss-on-ignition (LOI) (approx. 22–35 wt %). High content of LOI in fly ashes generally depends on properties of burned coal, mostly its temperature of ignition, then type of burners and burning conditions. Low-NO_x burners and catalytic reduction sys-

katalitycznej redukcji są efektywne dla zmniejszenia NO_x w powietrzu ale często powodują wzrost ilości niespalonego węgla w popiołach lotnych [1].

Wysoka zawartość StP w badanym popiele lotnym jest prawdopodobnie spowodowana wysoką temperaturą zapłonu węgla i nie do końca prawidłową technologią w procesie spalania.

Popioły lotne są stosowane w przemyśle budowlanym, najczęściej w konkretnej produkcji, ale może być też użyty jako prekursor dla produkcji geopolimerów, z powodu optymalnych ilości tlenków Al i Si. Zastosowanie popiołów lotnych w konkretnej produkcji wymaga spełnienia warunków, określonych przez Normy Europejskie, dotyczących dopuszczalnych zawartości nadmiaru niespalonego węgla. Istnieje więc konieczność modyfikacji popiołów lotnych poprzez poddanie ich procesom przerobczym w celu obniżenia niespalonych części węgla. Z powodu ograniczonego zastosowania popiołów lotnych z wysoką zawartością węgla są one składowane jako odpady, co jest również szkodliwe do środowiska [2].

Celem naszych badań jest wybór technicznie prostych technologii do przeróbki popiołów lotnych, która doprowadzi do wydzielenia końcowych produktów, do utylizacji w różnych dziedzinach przemysłu.

2. Doświadczenia

2.1. Chemiczne, fizyczne i mineralogiczne właściwości popiołów lotnych

Do badań użyto popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w kotłach topiących we wschodniej Słowacji.

2.1.1. Skład chemiczny popiołów lotnych

Testowane popioły lotne zawierają wagowo 47–52% SiO_2 , 18–26% Al_2O_3 , 6,8–7,5 Fe, 1,9–3,9% CaO , 0,8–2,7% MgO , 1,2–2,2% K_2O , 0,3–0,6% Na_2O . Zawartość pozostałych składników chemicznych w popiele lotnym takich jak TiO_2 , P_2O_5 , As, Mo, Cr, Cd, Mn, Pb, S jest mniejsza od 1%.

2.1.2. Fizyczne właściwości popiołów lotnych i produktów rozdziatu stosowanych technologii

Skład ziarnowy popiołów lotnych z kotłów topiących:

- wielkość ziaren mieści się w klasie ziarnowej 0–0,315 mm; w tym 40–70% stanowi klasa ziarnowa 0–0,004 mm.

Powierzchnia właściwa popiołów lotnych w odniesieniu do pozostałości niespalonego węgla (PNW), wyrażonej jako straty prażenia (StP):

- 0,68% StP ma powierzchnię właściwą $1,3355 \text{ m}^2/\text{g}$;
- 25,50% StP ma powierzchnię właściwą $6,8164 \text{ m}^2/\text{g}$;
- 49,35% StP ma powierzchnię właściwą $12,4134 \text{ m}^2/\text{g}$.

tems are effective for reduction of NO_x as an air pollutant; they often caused an increase in the concentration of unburned carbon in the fly ash [1].

The high content of LOI of tested fly ash is probably caused by high ignition temperature of used coal and technological deficiency in combustion process.

Fly ash is mostly used in building industry, most commonly in concrete production, but it can be used as a precursor for geopolymer production due to optimal amounts of Al and Si oxides. The use of fly ashes in concrete production requires a fulfillment of conditions given by European Standards about content of loss-on-ignition. So there is a need to modify fly ash composition by various treatment technologies with the aim of reduction unburned coal residues. Due to limited applications of these high carbon fly ashes, they are being placed to landfills, what is also detrimental to the environment [2].

The aim of our research is to choose technically simple technologies for fly ash treatment, which leads to obtain final products, utilizable in other industrial areas.

2. Experimental

2.1. Chemical, physical and mineralogical properties of fly ashes

Fly ash from combustion of black coal in melting boilers in the East Slovakia was used for measurements.

2.1.1. Chemical composition of fly ash

Tested fly ash contains 47–52 wt% SiO_2 , 18–26 wt% Al_2O_3 , 6.8–7.5 wt% Fe, 1.9–3.9 wt% CaO , 0.8–2.7 wt% MgO , 1.2–2.2 wt% K_2O , 0.3–0.6 wt% Na_2O . The content of other chemical elements in fly ash as TiO_2 , P_2O_5 , As, Mo, Cr, Cd, Mn, Pb, S is under 1 wt%.

2.1.2. Physical properties of fly ash and products of treatment technologies

The particle size distribution of fly ashes from melting boilers:

- the grain size is 0–0.315 mm; from which 40–70 wt% is in the grain class 0–0.004 mm.

The surface area of fly ashes in relation to the content of unburned coal residues (UCR), expressed as a loss on ignition (LOI):

- 0.68 wt% LOI has a surface area $1.3355 \text{ m}^2/\text{g}$;
- 25.50 wt% LOI has a surface area $6.8164 \text{ m}^2/\text{g}$;
- 49.35 wt% LOI has a surface area $12.4134 \text{ m}^2/\text{g}$.

Skład ziarnowy produktów rozdziału:

- produkt wydzielony na mokro:
 - klasa ziarnowa 0,05–0,071 mm – 82,50% StP ma powierzchnię właściwą 17,3523 m²/g;
 - klasa ziarnowa 0,125–0,180 mm – 86,10% StP ma powierzchnię właściwą 15,8083 m²/g;
- produkt wydzielony na sucho:
 - klasa ziarnowa 0,125–0,180 mm – 86,09% StP ma powierzchnię właściwą 16,7975 m²/g.

Powierzchnia właściwa produktów flotacji:

- koncentrat z pierwszej flotacji czyszczącej – 88,22% StP ma powierzchnię właściwą 17,4617 m²/g;
- odpady z flotacji głównej po separacji magnetycznej – 0,61% StP mają powierzchnię właściwą 1,4644 m²/g.

Gęstość właściwa popiołów lotnych i produktów przeróbki:

- popiół lotny: 1,95–2,35 g/cm³,
- PNW: 0,95–1,49 g/cm³,
- koncentrat Fe: 4,04–4,65 g/cm³.

2.1.3. Morfologia składników nieorganicznych popiołów lotnych z kotłów topiących

Charakterystyczny jest kulisty kształt plerosfer i mikrosfer. Również ziarna nowopowstałego magnetytu mają kształt kulisty (Rys. 1), PNW jest porowata, co potwierdzają mierzone wielkości powierzchni, które są o rząd wielkości wyższe od powierzchni uzyskiwanych dla ziaren nieorganicznych, (Rys. 2).

2.1.4. Mineralogiczny i petrograficzny skład popiołów lotnych

Popiół lotny stanowi materiał heterogeniczny, złożony z ziaren, które mają różne fizyczne, mine-

The particle size characteristics of separated products:

- products from wet sorting:
 - the particle size 0.05–0.071 mm – 82.50 wt% LOI with the surface area 17.3523 m²/g;
 - the particle size 0.125–0.180 mm – 86.10 wt% LOI with the surface area 15.8083 m²/g;
- products from dry sorting:
 - the particle size 0.125–0.180 mm – 86.09 wt% LOI with the surface area 16.7975 m²/g.

The surface area of flotation products:

- the concentrate from the first cleaning flotation – 88.22 wt% LOI with the surface area 17.4617 m²/g;
- the waste from the basic flotation and magnetic separation – 0.61 wt% LOI with the surface area 1.4644 m²/g.

The specific gravity of fly ash and products after treatment:

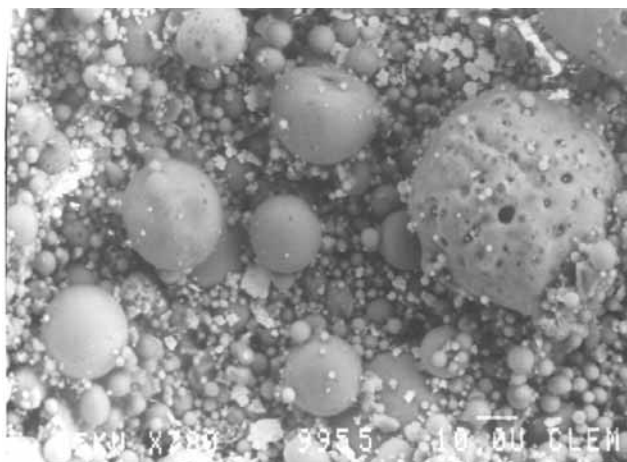
- fly ash: 1.95–2.35 g/cm³,
- UCR: 0.95–1.49 g/cm³,
- Fe-concentrate: 4.04–4.65 g/cm³.

2.1.3. The morphology of inorganic part of fly ash from melting boiler

Typical is a spherical shape of plerospheres and microspheres and particles of mineral novelty – magnetite (Fig. 1). UCR are porous, what is confirmed also by surface area measurements which are higher than in a case of the inorganic component (Fig. 2).

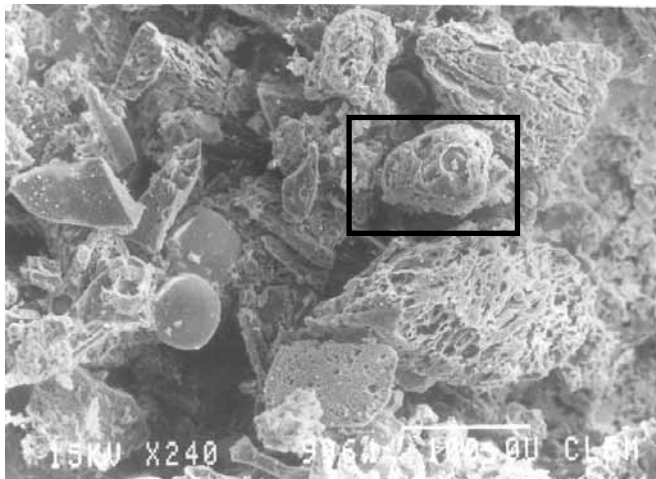
2.1.4. Mineralogical and petrographical composition of fly ash

Fly ash is a heterogenous material, which contains particles with different physical, mineralogical



Rys. 1
Morfologia popiołu węgla kamiennego z kotłów topiących (powiększenie: 780×)

Fig. 1
Morfology of black coal ash from melting boiler (extension: 780x)



Rys. 2
Ziarna koncentratu flotacyjnego PNW
(powiększenie: 240× i 1000×)

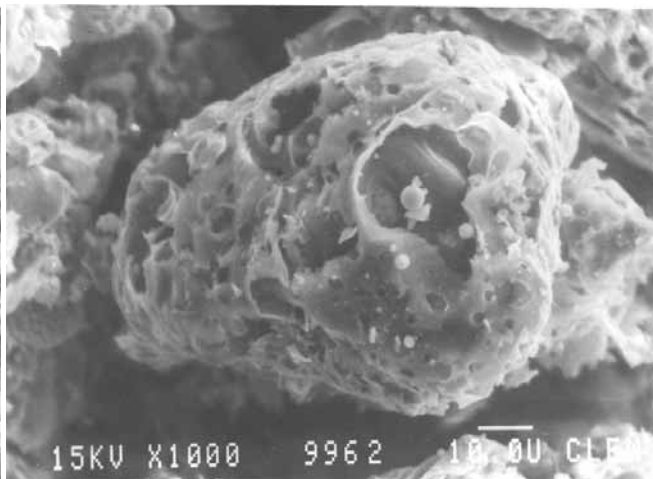


Fig. 2
Flotation concentrate particles of UCR
(extension: 240× and 1000×)

ralogiczne i chemiczne właściwości [3]. Pomijając obecność niespalonego węgla, nieorganiczne ziarna to glinokrzemiany Fe, Ca, Mg, K a także żelazo w formie ziaren nowopowstałego minerału – magnetytu.

Na właściwości popiołów ma wpływ chemiczny skład spalonego węgla a także temperatura spalania i atmosfera w kotle (od utleniającej do redukcyjnej).

Na podstawie temperatury spalania można przewidzieć, w których popiołach dojdzie do zmiany minerałów i do powstania nowych minerałów. Glinokrzemiany podczas spalania w kotłach przy temperaturze 1400–1600°C będą częściowo zmienione. Część akcesorycznych minerałów tych, które mają temperaturę topnienia wyższą od 1600°C nie musi być zmieniona, np. krzemionka.

Nowe minerały w popiołach lotnych z kotłów topiących: krzemionka (SiO_2), mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), hematyt (Fe_2O_3), rutyl (TiO_2), anatyz (TiO_2), cristobalit (SiO_2), C (PNW).

Popioły lotne zawierają minerały, które podczas spalania mogą być modyfikowane. Są to:

- uwodnione krzemiany, glinokrzemiany np. kaolinit ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$),
- minerały żelaza – powstałe podczas spalania, ich skład chemiczny zmienia się w zakresie od FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 aż po metaliczne żelazo,
- grupy węglanów, np. kalcyt (CaCO_3), syderyt (FeCO_3),
- minerały akcesoryczne, np. krzemionka i cristobalit (SiO_2), apatyt ($(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$, $9\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$),
- niespalony węgiel (PNW), który występuje w różnych postaciach od węgla wyjściowego aż po koks, np. wityry i klaryt w popiele z węgla kamiennego.

and chemical properties [3]. It contains unburned coal residues (UCR), inorganic particles formed by aluminosilicates of Fe, Ca, Mg, K, Na, and Fe-component formed by mineral novelties of magnetite.

Besides the chemical composition of burned coal, the dominant effect on fly ash properties has also the temperature of burned coal and boiler atmosphere – from oxidizing to reducing.

According to combustion temperature of coal, it is possible to predict the formation of mineral novelties. Aluminosilicates during combustion in melting boilers at temperature 1400 – 1600°C change partially, the part of accessory minerals that melting temperature is more than 1600°C can not be changed, f. e. silica.

Mineral novelties in fly ashes from melting boilers: Silica (SiO_2), Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Hematite (Fe_2O_3), Rutile (TiO_2), Anatas (TiO_2), Cristobalit (SiO_2), C (UCR).

Fly ashes contain minerals which can be modified during combustion as:

- hydrate silicates, f. e. kaolinite ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), aluminosilicates;
- Fe-minerals – novelties which chemical composition is in range from FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 up to metallic Fe;
- carbonate groups, f. e. calcite (CaCO_3), siderite (FeCO_3);
- accessory minerals, f. e. silica and cristobalit (SiO_2), apatite ($(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$, $9\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$);
- unburned coal residues (UCR) which consist of various mineral novelties, from primary coal to coke, f. e. vitrinite and clarinite in black coal ashes.

2.2. Technologie uszlachetniania popiołów lotnych w celu ich utylizacji

Głównym parametrem decydującym o przydatności popiołów lotnych w budownictwie jest zawartość w nich niespalonego węgla (PNW) oznaczanego jako straty prażenia (StP). Norma Europejska EN STN 450 72 2064 –popiół do betonu – ograniczenia straty prażenia (StP) do wartości 3–5%, a krajowe normy w Słowacji dopuszczają maksymalną zawartość 7% (StP) [5].

Wybór technologii uszlachetniania popiołów lotnych, aplikacja procesów przerobczych, musi zagwarantować takie procesy, które zabezpieczą możliwość kompleksowego zagospodarowania wszystkich produktów [3].

2.2.1. Flotacja (wzbogacanie na mokro) popiołu lotnego w celu wydzielenia niespalonego węgla i Fe

Flotacja węgla i popiołu z węgla kamiennego

Flotowanie węgla zależy od stopnia uwęglenia. Właściwości flotacyjne mają tylko węgle kamienne i węgle, które podczas spalania w kotłach przekoksowały. Węgle brunatne i lignity mają powierzchnię hydrofilową a więc są nieflotowalne, część węgla brunatnego spalonego w granulujących kotłach bywa skoksowana i też flotowalna [6].

Porównanie flotowalności węgla i PNW

Ziarna PNW mają apolarną powierzchnię, są w różnym stopniu skoksowane, mają wysoką porowatość a więc dużą powierzchnię.

Ziarna PNW mają wysoką i mało selektywną zdolność sorpcyjną rozpuszczalnych, emulgowanych apolarnych i powierzchniowo aktywnych związków.

Ziarna PNW mają wysoką naturalną hydrofobowość w porównaniu z nieorganicznymi składnikami.

Gęstość właściwa PNW jest niska (0,9–1,5 g/cm³).

Proces flotacji węgla kamiennego różni się od procesu flotacji niespalonego węgla z popiołów lotnych. Dostateczne pokrycie znacznych powierzchni PNW w porównaniu z naturalnym węglem kamiennym wymaga użycia znacznie większej ilości odczynników flotacyjnych (kombinacja odczynników zbierających i pianotwórczych). Przy optymalnej dawce odczynników flotacyjnych PNW wyflotuje już we flotacji głównej i nie ma potrzeby stosowania flotacji kontrolnej. Konieczność wprowadzenia flotacji czyszczącej zależy od dopuszczalnej wielkości straty prażenia (StP) w finalnym koncentracie.

Flotacja jest najodpowiedniejszym sposobem usunięcia z popiołów lotnych niespalonego węgla PNW ponieważ nieorganiczne części popiołu są

2.2. Treatment technologies for fly ash utilization

The main restriction of fly ash utilization in building industry is the content of unburned coal residues (UCR), expressed as a loss on ignition (LOI). In present, valid Slovakian and European Standard (EN STN 450 72 2064 – about fly ash used in concrete) limits the content of LOI to 3 – 5 wt%, in national conditions maximum to 7 wt% [5].

The application of beneficiation technologies on fly ash has to guarantee the possibility of a complex utilization of individual products obtained by the process [3].

2.2.1. Flotation (wet treatment) of fly ash with the aim of separation of unburned coal particles and Fe

The flotation of coal and black coal ash

The flotation of coal depends on the degree of coalification. Flotation ability has only black coal and coal which carbonizes during combustion in melting boilers. Brown coal and lignites are hydrophilic, that means non-flotative, only a part of brown coal combusts in granulation boilers is carbonized and flotative [6].

Comparison of flotability of coal and UCR

The surface of UCR particles is a non-polar; they are dissimilar carbonized with a high porosity, so as a surface area..

UCR particles have a high- or low- selective sorptive capacity to soluble, emulsified non-polar or surface-active matters.

UCR particles are “naturally” hydrophobic in comparison to inorganic parts.

Specific gravity of UCR is low (0.9–1.5 g/cm³).

The flotation of unburned coal particles from fly ash is in comparison with the flotation of primary black coal different. The flotation of UCR requires more flotation reagent (combined collector and foaming agent) for covering larger surface of individual particles of unburned coal residues. The usage of an optimal amount of flotation reagent does not require a check flotation, only a basic flotation is needed for UCR flotation. The amount of cleaning flotations depends on requirements on the content of LOI in a final concentrate.

The flotation, in term of UCR recovery to flotation concentrate, is a most suitable process for UCR separation where “natural” surface properties

naturalnie hydrofilowe co powoduje, że są w procesie flotacji dobrze zwilżalne wodą i dlatego są nieflotowalne.

Ziarna niespalonego węgla, które częściowo lub całkowicie są skoksowane mają właściwości hydrofobowe i po dodaniu optymalnych ilości odczynników flotacyjnych (w naszym przypadku to Flotalex S, Flotakol i Montanol) dochodzi do ich dalszej hydrofobizacji i zostaną wyniesione do produktu pianowego. Hydrofobizacja PNW zachodzi podczas mieszania zawiesiny popiołów lotnych z odczynnikami flotacyjnymi.

Ziarna z zawartością Fe zachowują się różnie. Ziarna nowoutworzonego magnetytu mają gładką powierzchnię i hydrofobowe właściwości dlatego są mniej zwilżalne wodą niż inne ziarna nieorganiczne. W obecności hydrofobizujących odczynników, które adsorbują się na kulistej powierzchni ziaren magnetytu, dochodzi w odpowiednich warunkach do jego wyflotowania. Najczęściej to występuje w przypadku ziaren najdrobniejszych (koncentracja Fe jest najwyższa w najdrobniejszej klasie ziarnowej). Część minerałów nowopowstałego magnetytu przechodzi do produktu pianowego, flotuje razem z PNW (dzięki hydrofobowej powierzchni). Jest jednak część Fe związana w formie glinokrzemianów, które mają naturalną powierzchnię hydrofilową i ta część Fe zostaje w odpadach flotacyjnych.

Wyniki procesów separacji wykazały, że tylko mniejsza część obecnego Fe jest w formie magnetytu. W wyniku separacji, w słabym polu magnetycznym wydzielono 1,3–1,5% wag. (Próbka nr 1, wyniki w tab. 1) i 2,7–4,4% wag. (Próbka 2, wyniki w tab. 2) magnetytu. Większa część żelaza jest w formie glinokrzemianów i nie przechodzi w procesie flotacji do produktu pianowego.

Sukces flotacji jest w możliwości selektywnej hydrofobizacji pozostałości niespalonego węgla, wytworzeniu niezwilżalnej wodą powierzchni – hydrofobowej. Nieorganiczne składniki popiołu, przeważnie glinokrzemiany, mają powierzchnię „naturalnie” hydrofilową, znakomicie zwilżalną wodą. Flotacja jest procesem, w którym wykorzystuje się naturalne właściwości rozdzielanych składników to jest hydrofilowych składników nieorganicznych od hydrofobowych pozostałości niespalonego węgla. Potwierdzają to wyniki testów flotacyjnych próbek 1 i 2.

Podczas flotacji część nowopowstałych minerałów, naturalnie hydrofobowych, lub powierzchnia których została hydrofobowa wskutek działania odczynników, flotuje razem z PNW.

Czas flotacji wpływa na unoszenie PNW do koncentratu. Czas flotacji jest potrzebny do tego aby wyflotować wszystkie hydrofobowe ziarna

as a hydrophilicity of inorganic particles in fly ash are used. That means, they will be good wetted by water, so they will be non-flotative.

Unburned coal particles, which partly or totally carbonized, have hydrophobic properties and addition of an optimal amount of flotation reagents (in our case, it was Flotalex S, Flotakol and Montanol) causes their hydrophobization, so during a flotation process they can flotate to a foam product. Hydrophobization of UCR surface is reached by agitation of fly ash with a flotation agent.

Particles with Fe-contents react differently. Particles of mineral novelty of magnetite have a smooth surface, more hydrophobic, so less wetted by water as other inorganic particles. In the presence of hydrophobic agent, which adsorbs to the surface of spherical particles of mineral novelties in suitable conditions, particles of magnetite can flotate. The most often it occurs in the case of the finest particles (the concentration of Fe is the highest in finest grain size). Then a part of mineral novelty of magnetite flotates to the foam product together with UCR (thanks to the hydrophobic surface). If the part of Fe is bonded in aluminosilicates, which have naturally hydrophilic surface, then the part of Fe stays in flotation waste.

The results of separation processes confirm that only a smaller part of Fe component is in form of mineral novelty of magnetite. It was obtained by the process of low-intensity magnetic separation and that was 1.3 to 1.5 wt% (Sample no. 1, characterized in Table 1) and 2.7 to 4.4 wt% (Sample no. 2, characterized in Table 2). The larger part of Fe is in form of aluminosilicates and does not flotate to foam product.

The success of flotation is in the selectivity, the possibility of hydrophilizes unburned coal residues and makes the surface non-wetted – hydrophobic. An inorganic parts of fly ash, mostly aluminosilicates, have their surface “naturally” hydrophobic, excellent wetted by water. Flotation is the process what use natural properties of separated components as a hydrophilicity of inorganic particles and hydrophobicity of unburned coal residues. It is proved by flotation tests of Samples no. 1 and 2.

During the flotation, a part of mineral novelties with hydrophobic and/or by flotation agent hydrophilized surface flotates together with UCR.

The flotation time influences the UCR recovery to concentrate. It is necessary to manage the process of flotation towards separation of all

PNW. Aż 90% PNW flotuje w pierwszych 3 minutach. Podobne wyniki uzyskał zespół Fecko i inni [4], który wykonał analizy petrograficzne i wykazał, że 75% minerałów węglowych wyflotowało w czasie 3 minut.

W przypadku popiołów lotnych z węgla kamiennego spalanego w kotłach topiących, należy mieć świadomość, że PNW może zawierać w swej strukturze więcej części nieorganicznych niż było w spalonym węglu. Podczas spalania ziaren węgla istnieje możliwość, że w pory PNW zostają wciśnięte nieorganiczne ziarna (mikrokulki), których rozmiar jest mniejszy od porów w ziarnach PNW. Z tego powodu jest celowe stosowanie flotacji czyszczącej do wymywania części nieorganicznych i do czyszczenia koncentratu flotacyjnego (C_p), który ma o 12–16% straty prażenia wyższe niż koncentrat flotacji głównej (C_b) czyli koncentrat bez czyszczenia.

Podczas spalania węgla w kotłach topiących przy temperaturze spalania 1400–1600°C, z popiołu węglowego powstaje popiół, który stanowią nowopowstałe minerały – glinokrzemiany i glinokrzemiany Fe, Ca, Mg, Na, itd. Podczas krzepnięcia stopionego materiału, tworzą się kuliste ziarna z prawie idealnie gładką powierzchnią.

Te nieorganiczne ziarna zwykle nie są poprzerastane z PNW, ich powierzchnia jest hydrofilowa a straty prażenia (StP) w odpadach flotacyjnych W_b wynoszą 0,43; 0,52; 0,56; 0,56; 0,67; 1,18% wagowych, w W_p 2,04; 2,14; 2,22; 2,85; 3,25; 3,28% wagowych. Flotacja jest najodpowiedniejszą metodą do wydzielania PNW.

2.2.2. Magnetyczna separacja popiołów lotnych

W przypadku popiołów lotnych, wydzielenie składników zawierających żelazo jest mniej znaczące niż wydzielenie PNW, jednak uzyskanie koncentratów o zawartości 45–50% Fe może przyczynić się do poprawy ekonomicznych wskaźników procesu.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Badania laboratoryjne wydzielenia pozostałości niespalonego węgla i żelaza

3.1.1. Technologiczne możliwości przeróbki popiołów lotnych

Próbki popiołów pobrane z punktów pomiarowych jednego z elektrofiltrów były mieszane, kwartowane i analizowane na:

- zawartość PNW wyrażaną jako StP,
- zawartość Fe (λ_{Fe}).

Do doświadczeń laboratoryjnych wybrano 2 próbki z najwyższymi stratami prażenia:

hydrophobic particles of UCR. As much as 90 % of UCR flotated during first 3 minutes. Similar results have also Fecko et al. [4] whose petrological analyses proved that 75% of all maceral groups floated in 3 minutes.

In a case of black coal fly ash from melting boilers, it is important to release that UCR can contain higher proportion of inorganic particles as it is in combusted coal. During combustion of coal particles, some inorganic particles (usually microspheres) stay wedged in a porous structure of UCR, because they are smaller than size of pores. Also because of that, it is appropriate to think about cleaning flotation for washing out the inorganic particles and to clean out the flotation concentrate (C_p), which has a higher content of loss on ignition about 12–16 wt% as a concentrate after basic flotation (C_b) – concentrate without cleaning.

During coal combustion in melting boilers at temperature 1400 – 1600°C, fly ash is created from ash matter in coal. It contains mineral novelties as aluminosilicates and aluminosilicates of Fe, Ca, Mg, Na. The shape is spherical. During hardening of a melt, spherical particles with almost ideal smooth surface create.

These inorganic particles are usually not intergrown by UCR, their surface is hydrophilic and contents of LOI in flotation wastes W_b are 0.43; 0.52; 0.56; 0.56; 0.67; 1.18 wt%, in W_p 2.04; 2.14; 2.22; 2.85; 3.25; 3.28 wt%. The flotation is the most suitable technology for UCR separation.

2.2.2. Magnetic separation of fly ash

In the case of fly ash, separation of Fe-component is less meaningful than separation of UCR, but the obtaining of Fe components, concentrated to 45–50 wt% of LOI and more, could conduce to better economic efficiency of the process.

3. Results and discussion

3.1. Laboratory research of unburned coal residues and Fe components separation

3.1.1. Technological conditions of fly ash treatment

Samples of fly ash removed from extraction points of one of electroseparators were homogenized, quartered and analyzed for:

- content of UCR expressed as LOI,
- content of Fe (λ_{Fe}).

For laboratory research, 2 samples with highest contents of LOI were chosen:

- próbka nr 1 (dwa równoległe pomiary) ze stratami prażenia 35,29%,
- próbka nr 2 (dwa równoległe pomiary) ze stratami prażenia 24,38%.

Ich charakterystyki są zestawione w tablicach 1 i 2.

3.1.2. Uszlachetnianie popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego

W testach laboratoryjnych wykazano, że do wydzielenia PNW i magnetycznego żelaza są właściwe następujące operacje [7]:

- Sample no. 1 (with two other parallel tests) with 35.29 wt% LOI and
- Sample no. 2 (with two other parallel tests) with 24.38 wt% LOI.

Their characteristics are in Table 1 and 2.

3.1.2. Sorting of black coal fly ash

Laboratory tests proved that for separation of UCR and magnetite iron are suitable following procedures [7]:

Tablica 1
Charakterystyka składu ziarnowego, zawartość StP i zawartość Fe w próbce nr 1

Table 1
The particle size characterization, contents of LOI and Fe in the Sample no. 1

Klasa ziarnowa Size range	Waga Weight		StP LOI	λ_{Fe}	
	[mm]	[g]			[%]
(0,12-0,20)		11,55	6,23	86,07	0,73
(0,09-0,12)		15,78	8,51	84,71	0,91
(0,071-0,09)		11,45	6,18	82,71	1,12
(0,04-0,071)		14,31	7,72	79,24	1,51
(0-0,040)		132,24	71,35	16,44	6,51
Nadawa The feed		185,33	100,00	35,54	4,95

Nadawa (α):
straty prażenia StP – wynik analizy: 35,06% wag,
– wyliczony: 35,54% wag
zawartość Fe – wynik analizy: 5,38% wag,
– wyliczony: 4,95% wag

The feed (α):
LOI content – obtained by analysis: 35.06 wt%,
– calculated: 35.54 wt%
The content of Fe – obtained by analysis: 5.38 wt%,
–calculated: 4.95 wt%

Tablica 2
Charakterystyka składu ziarnowego, zawartość StP i zawartość Fe w próbce nr 2

Table 2
The particle size characterization, contents of LOI and Fe in the Sample no. 2

Klasa ziarnowa Size range	Waga Weight		StP LOI	λ_{Fe}	
	[mm]	[g]			[%]
(0,12-0,20)		15,58	8,02	38,91	3,57
(0,09-0,12)		12,07	6,22	46,15	2,97
(0,071-0,09)		10,46	5,39	39,19	4,23
(0,04-0,071)		22,73	11,71	40,49	4,09
(0-0,040)		133,35	68,67	14,25	5,99
Nadawa The feed		194,19	100,00	22,63	5,29

Nadawa (α):
straty prażenia StP – wynik analizy: 22,68% wag,
– wyliczony: 22,63% wag
zawartość Fe – wynik analizy: 5,53% wag,
– wyliczony: 5,29% wag

The feed (α):
LOI content – obtained by analysis: 22.68 wt%,
– calculated: 22.63 wt%
The content of Fe – obtained by analysis: 5.53 wt%,
–calculated: 5.29 wt%

- wydzielanie PNW we flotacji głównej,
- wydzielanie PNW we flotacji głównej i czyszczącej,
- przeróbki popiołu lotnego metodą flotacji a następnie separacja popiołu w słabym polu magnetycznym.

Pojedyncze próbki popiołu lotnego poddano kombinowanemu procesowi rozdziału: flotacji w celu wydzielenia PNW i separacji w słabym polu magnetycznym, w celu wydzielenia magnetycznego żelaza (rys. 3).

Flotacja pozostałości niespalonego węgla

Testy flotacyjne wykonano na próbkach 100 g. Próbkę wsypywano do 350 ml wody i mieszano przez 1 minutę w mieszalniku ETA Mira. Następnie dodawano potrzebną ilość odczynnika flotacyjnego Flotalex S i mieszano przez 2–5 minut przy obrotach 10 500 obr/min.

Zużycie odczynnika przy flotacji PNW z popiołu jest wyższe od zużycia odczynnika we flotacji węgla. Jest to spowodowane wielkością powierzchni ziaren PNW (patrz wielkość powierzchni i morfologia).

Dodatek odczynnika flotacyjnego Flotalex S przy zawartości niespalonych cząstek węgla 22,68% wagowych, wynosił 6500 g/t, a przy 34,06% aż 8000 g/t. Zawiesinę z mieszalnika przelewano do maszyny flotacyjnej i napełniano wodą do poziomu przelewu. Do komory flotacyjnej doprowadzono powietrze w ilości 100–350 litrów na m² powierzchni komory na minutę, dozowane rotametrem.

Testami flotacyjnymi badano kinetykę flotacji celem określenia wymaganego czasu flotacji dla maksymalnego zmniejszenia PNW w odpadach flotacyjnych. W próbkach pobranych z produktów flotacji, odbieranych po określonym czasie, oznaczano straty prażenia StP i zawartość Fe.

- Separation of UCR realized by basic flotation.
- Separation of UCR realized by basic and cleaning flotation.
- Treatment of fly ash by flotation and then wet low-intensity sorting.

Single samples of fly ash were treated by combined process of sorting: flotation for UCR separation and wet low-intensity magnetic separation for separation of magnetite iron (see Fig. 3).

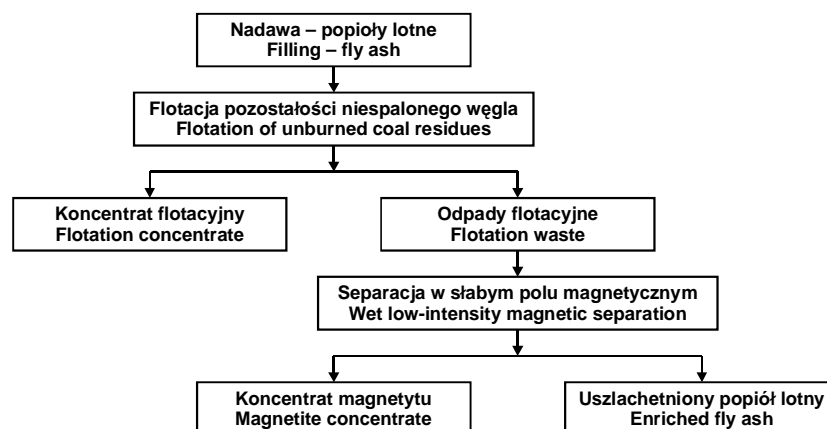
Flotation of unburned coal residues

Flotation test were realized on 100 g samples. The sample was poured to 350 ml of water and mash was mixed in a commercial mixer ETA Mira for 1 minute. Then a necessary amount of flotation reagent named Flotalex S was added and the mixture was agitated for 2–5 minutes in 10 500 rpm.

The consumption of reagent during UCR flotation is severalfold higher than in coal flotation. The reason is a surface area size of UCR (see surface area size measurements and morphology).

Flotation reagent ration of Flotalex with the content of unburned coal particles 22.68 wt% LOI was 6500 g/t, with 34.06 wt% LOI, it was 8000 g/t. A mash from the mixer was poured into flotation cell and filled up with water to desired fluid level. Air was supplied to the flotation cell by rotameter, and that was 100 – 350 liters on 1m² of flotation cell surface per minute.

Flotation kinetic was pursued by flotation tests, what determined required flotation time for maximal decreasing of UCR in flotation waste. In flotation products, took away after certain time, the content of Fe was determined.



Rys. 3
Schemat kombinowanej przeróbki popiołu lotnego

Fig. 3
The scheme of combined treatment of fly ash

Mokra separacja w słabym polu magnetycznym

Odpady flotacyjne – produkt komorowy – stanowią nadawę do procesu mokrego wzbogacania w słabym polu magnetycznym, w korytowym wzbogacalniku z magnesami stałymi [8], który schematycznie przedstawiono na rys. 4. Koryto wzbogacalnika jest wykonane z blachy aluminiowej o grubości 1,5 mm, kąt nachylenia α jest regulowany.

Odpad flotacyjny wprowadzono, w postaci zawiesiny, do koryta. Zawiesina spływała do pojemnika na części niemagnetyczne. Ziarna magnetyczne były zatrzymywane przez magnesy stałe a następnie zmywane do pojemnika na produkt magnetyczny. Podczas magnetycznego wzbogacania można obniżyć indukcję magnetyczną wkładając przegrody między magnesy stałe i koryto. W ten sposób dochodzi do postępującego procesu czyszczenia produktu uzyskanego w procesie separacji głównej. Przy indukcji magnetycznej w zakresie 0,025–0,03 T uzyskano produkty magnetyczne o zawartości żelaza w przedziale 45–50% Fe – koncentrat magnetyczny. Różnice w zawartości żelaza w koncentratkach uzyskanych dla pojedynczych próbek są spowodowane wtrąceniami, w ziarnach magnetytu, związków np. Si, Al.

3.1.3. Kombinowana przeróbka popiołu lotnego metodą flotacji i mokrej separacji magnetycznej w słabym polu magnetycznym

Na rys. 5 i w tab. 4 i 5 przedstawiono wyniki przeróbki popiołu. Uzyskane wyniki potwierdziły możliwość spełnienia warunków normy EN STN 450 72 2064, obniżenie wartości strat prażenia do 3–5% wagowych.

Ilości dodawanego odczynnika i czas flotacji dla pojedynczych próbek zestawiono w tab. 3.

Na rys. 5 przedstawiono proces technologiczny przeróbki próbek 1 i 2.

Do wszystkich testów wykonano równoległe eksperymenty przy czym podczas wzbogacania jednej próbki proces technologiczny (flotacja i separacja

Wet low-intensity magnetic separation

Flotation wastes – cell products – make a charge to the process of wet low-intensity magnetic separation on channel separator with permanent magnets [8], which principle is illustrated on Fig. 4. The channel is made of 1.5 mm thick aluminium plate, pitch angle α is regulable.

Flotation waste was supplied as a mash to the channel. The mash was flowing to the gripping container for non-magnetic particles. Magnetic particles were collected above the permanent magnets and subsequently they were discontinous washing out to container for magnetic product. During magnetic separation, it is possible to decreasing a magnetic induction by inserting of barriers between permanent magnets and channel. During magnetic induction of 0.025 to 0.03 T, magnetic products with 45–50 wt% of Fe – magnetite concentrates – were obtained. Differences in Fe contents from separation of single samples are caused by intergrowth of induvidual particles of magnetic products by componets like Si and Al.

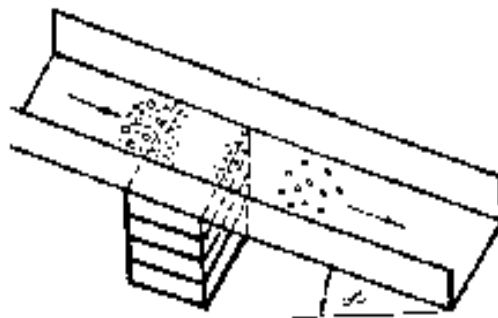
3.1.3. Combined treatment of fly ash by flotation and wet low-intensity magnetic separation

On the Fig. 2 and in Table 4 and 5, there are results of fly ash treatment. They show that the main demand for decreasing the amount of loss on ignition to 3–5 wt% according to the Standard EN STN 450 72 2064 was fulfilled.

Flotation reagents ratios and flotation time of single samples are in Table 3.

Technological treatment process of the Sample no. 1 and 2 is on Fig. 5.

To all tests, paralel experiments were done; whereby the all technological process (flotation and wet low-intensity separation) was realized continu-



Rys. 4
Schemat poglądowy separatora z magnesami stałymi do rozdzielu na mokro w słabym polu magnetycznym

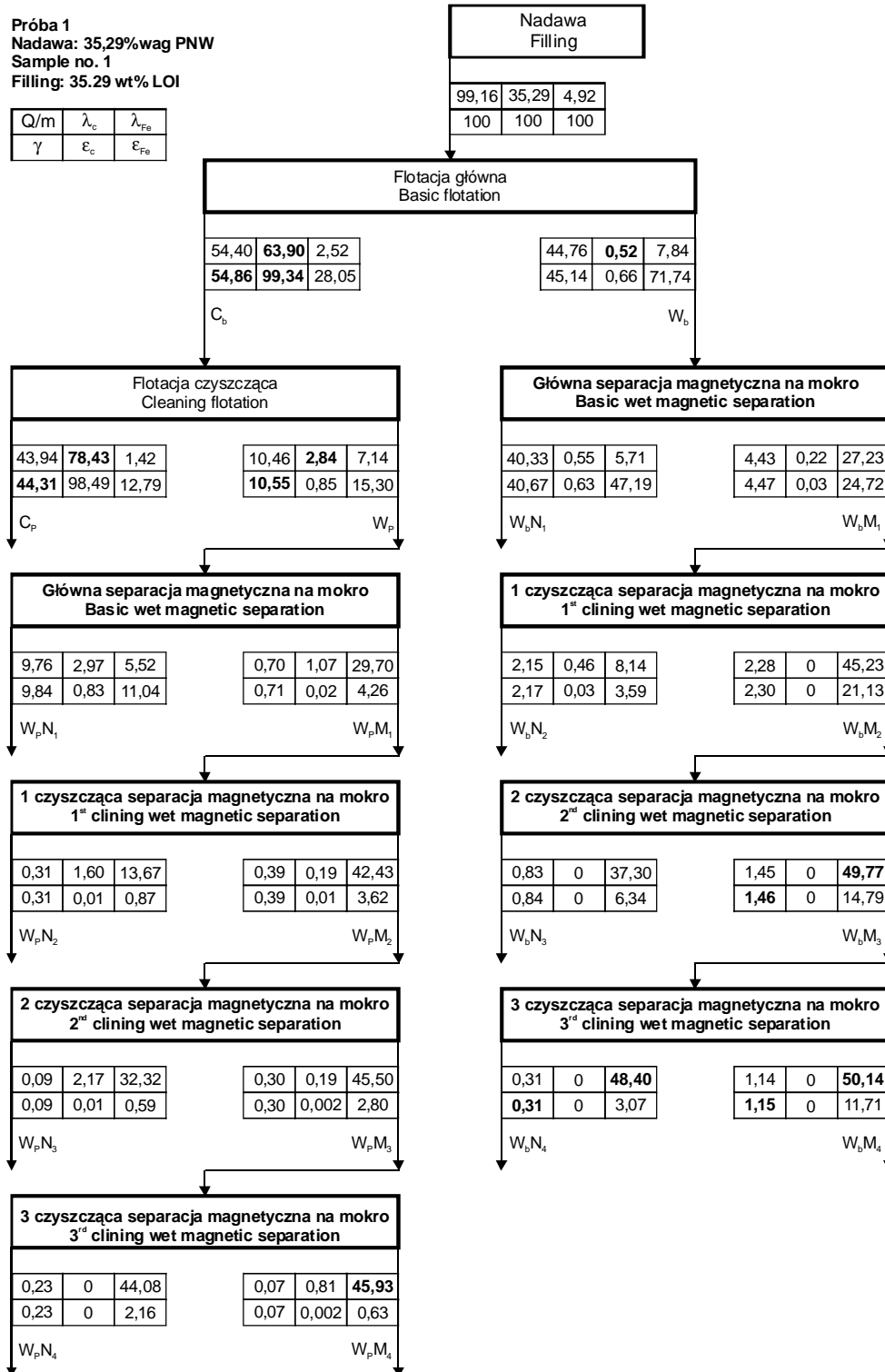
Fig. 4
The operating scheme of wet fluted low-intensity magnetic separator with permanent magnets

magnetyczna) prowadzono w sposób ciągły i w jak najkrótszym czasie aby nie dochodziło do utleniania Fe, w środowisku wodnym.

Wyniki analiz produktów końcowych i produktów przejściowych zestawiono w tab. 4 i 5.

ously and in short time to avoid oxidation of Fe components in wet environment.

The results of final products and interproducts analysis are in Table 4 and 5.



Rys. 5 Schemat technologiczny flotacji i wzbogacania na mokro w słabym polu magnetycznym dla próbki nr 1

Fig. 5 Treatment scheme of technological process of flotation and wet low-density magnetic separation for Sample no. 1

Tablica 3
Parametry flotacji pojedynczych próbek

Table 3
Flotation conditions for single samples

Próbka Sample		1	2
Dodatek odczynnika flotacyjnego Flotation reagent rate	[g/t]	7500–8000	6000–6500
Czas flotacji głównej Time of basic flotation	[min.]	10–12	10–12
Czas flotacji czyszczącej Time of cleaning flotation	[min.]	8–10	8–10

Produkt pianowy stanowi koncentrat flotacyjny a produkt komorowy odpad flotacyjny

The foam product consists (constitute) of flotation concentrates and flotation waste what is a cell product

Tablica 4
Analiza produktów próbki 1 – zgodnie z rys. 5

Table 4
Results of treatment of Sample no. 1 – according to Fig. 5

Produkt Product		Q/m	γ	λ_c	λ_{Fe}	ϵ_c	ϵ_{Fe}
		[g]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Produkty końcowe Final products	C _P	43,94	44,31	78,43	1,42	98,49	12,79
	W _P	10,46	10,55	2,84	7,14	0,85	15,30
	W _P N ₁	9,76	9,84	2,97	5,52	0,83	11,04
	W _P N ₂	0,31	0,31	1,60	13,67	0,01	0,87
	W _P N ₃	0,09	0,09	2,17	32,22	0,01	0,59
	W _P N ₄	0,23	0,23	0	44,08	0	2,16
	W _P M ₄	0,07	0,07	0,81	45,93	0,002	0,63
	W _b N ₁	40,33	40,67	0,55	5,71	0,63	47,19
	W _b N ₂	2,15	2,17	0,46	8,14	0,03	3,59
	W _b N ₃	0,83	0,84	0	37,30	0	6,34
	W _b N ₄	0,31	0,31	0	48,40	0	3,07
	W _b M ₄	1,14	1,15	0	50,14	0	11,71
Produkty przejściowe Intermediate products	C _b	54,40	54,86	63,90	2,52	99,34	28,09
	W _b	44,76	45,14	0,52	7,84	0,66	71,91
	W _P M ₁	0,70	0,71	1,07	29,70	0,02	4,26
	W _P M ₂	0,39	0,39	0,65	42,43	0,01	3,39
	W _P M ₃	0,30	0,30	0,19	45,50	0,002	2,80
	W _b M ₁	4,43	4,47	0,22	27,23	0,03	24,72
	W _b M ₂	2,28	2,30	0	45,23	0	21,13
W _b M ₃	1,45	1,46	0	49,77	0	14,79	
Nadawa Filling		99,16	100	35,29	4,92	100	100

Oznaczenia na rysunkach i tablicach:

Explanatory notes to tables and figures:

- nadawa – P – filling/charge, analyzed and calculated from Fe contents and LOI of single products
- koncentrat flotacyjny – C – flotation concentrate
- odpady flotacyjne – W – flotation waste
- produkt magnetyczny – M – magnetic products of separation
- produkt niemagnetyczny – N – non-magnetic products of separation
- wychód [g] – Q/m – weight yield in [g]
- wychód wagowy [%], γ_c wychód wagowy koncentratu, γ_w wychód wagowy odpadów – γ – weight yield in [%], γ_c weight yield of concentrate, γ_w weight yield of waste
- wartość strat prażenia, zawartość Fe wyrażone [%] – α – content of LOI and Fe in filling in [%]
- zawartość składników w wydzielonych klasach ziarnowych [SiP, Fe] [%] – β – content of components in single grain classes (LOI, Fe) in [%]
- λ_s zawartość niespalonego węgla określana jako straty prażenia [%] – λ_c – content of unburned coal residues expressed as LOI in [%]
- λ_{Fe} zawartość żelaza [%] – λ_{Fe} – content of Fe in [%]
- uzysk niespalonego węgla [%] – ϵ_c – recovery of unburned coal residues in [%]
- uzysk Fe [%] – ϵ_{Fe} – recovery of Fe in [%]

The relation for calculation of recovery ϵ used in following estimations:

Uzysk ϵ liczono z zależności:

$$\epsilon = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \gamma_K$$

Tablica 5
Analiza produktów próbki 2 – zgodnie z rys. 5

Table 5
Results of treatment of Sample no. 2 – according to Fig. 4

Produkt Product		Q/m	γ	λ_c	λ_{Fe}	ϵ_c	ϵ_{Fe}
		[g]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Produkty końcowe Final products	C _P	32,58	33,09	72,00	1,81	97,73	11,67
	W _P	6,35	6,45	3,28	6,32	0,87	7,94
	W _P N ₁	5,59	5,68	3,61	4,38	0,84	4,84
	W _P N ₂	0,38	0,39	1,69	8,12	0,03	0,61
	W _P N ₃	0,17	0,17	0,13	25,20	0,001	0,85
	W _P N ₄	0,17	0,17	0	38,87	0	1,31
	W _P M ₄	0,04	0,04	0	41,45	0	0,33
	W _b N ₁	50,87	51,67	0,61	3,85	1,29	38,75
	W _b N ₂	2,93	2,98	0,61	6,50	0,07	3,77
	W _b N ₃	1,30	1,32	0,58	12,69	0,03	3,26
	W _b N ₄	1,73	1,76	0	29,93	0	10,25
W _b M ₄	2,70	2,74	0	45,59	0	24,36	
Produkty przejściowe Intermediate products	C _b	38,93	39,54	60,79	2,55	98,60	19,61
	W _b	59,53	60,46	0,56	6,82	1,40	80,39
	W _P M ₁	0,76	0,77	0,87	20,57	0,03	3,09
	W _P M ₂	0,38	0,39	0,06	33,03	0,001	2,48
	W _P M ₃	0,21	0,21	0	39,36	0	1,64
	W _b M ₁	8,66	8,80	0,29	24,30	0,11	41,64
	W _b M ₂	5,73	5,82	0,13	33,40	0,03	37,87
W _b M ₃	4,43	4,50	0	39,47	0	34,60	
Nadawa Filling		98,46	100	24,38	5,14	100	100

3.1.4. Modyfikacja procesów technologicznych przeróbki popiołów lotnych z kotłów topiących

Na rys 5 i tab. 4 i 5 zestawiono informacje o dystrybucji zawartości niespalonych części węgla i zawartości żelaza w poszczególnych produktach rozdzału.

Wyniki badań laboratoryjnych dostarczyły informacji do opracowania kolejnych wariantów technologii przeróbki surowca.

1' wariant: wydzielenie PNW we flotacji głównej

Suchy popiół lotny odebrany z elektrofiltrów kieruje się do zbiornika agitacyjnego, gdzie po zmieszaniu z wodą i odczynnikiem flotacyjnym dochodzi do kondycjonowania zawiesiny. Następnie zawiesina jest kierowana do komór flotacji głównej, gdzie następuje rozdział na produkt pianowy – koncentrat flotacyjny (C_b), który jest produktem końcowym. Odpad z flotacji głównej W_b jest również produktem końcowym, spełniającym wymagania normy STN EN 206-1 i EN STN 450 72 2064 w zakresie wielkości strat prażenia popiołu lotnego. Wielkości StP w pojedynczych próbkach odpadów flotacyjnych są niższe od limitowanych wielkości (3–5–7% wag) i są zgodne z obowiązującymi normami (tab. 4 i 5).

3.1.4. Modification of treatment technology processes of fly ashes from melting boiler

Figure 2 and Tables 4 and 5 show information about unburned coal residues and magnetite iron distribution to single products of beneficiation.

Laboratory results of fly ash separation provide relevant information about following variants of mineral processing technologies.

1st alternative: Separation of UCR in a basic flotation

Dry fly ash from electroseparator spouts is transported to agitation tank, mixed with water and flotation reagent and subsequently agitated. Emerged mash moves to cells of basic flotation, where the foam product – flotation concentrate (C_b) is wiped from a mash surface and it is a final product of basic flotation. The waste from the basic flotation W_b is also a final product and it fulfills the demands of Standards STN EN 206-1 and EN STN 450 72 2064 for LOI content in fly ashes used in concrete. The content of LOI in single samples of flotation wastes is lower than limit contents of LOI (3 – 5 – 7 wt%) according to the Standards (Table 4 and 5).

2' wariant: separacja PNW w flotacji głównej i czyszczącej

Wymagania odnośnie jakości popiołu wg normy STN EN 206-1 i STN 450 72 2064 zostały spełnione w flotacji głównej. Zastosowanie flotacji czyszczącej pozwoli na uzyskanie kolejnego produktu dla przemysłu budowlanego.

Początkowy proces jest taki jak w wariacie 1. Uzyskane odpady flotacyjne kieruje się do flotacji czyszczącej. Koncentrat z flotacji czyszczącej C_p jest produktem końcowym. Odpad z flotacji czyszczącej W_p ma takie straty prażenia, że może być mieszany z odpadami z flotacji głównej W_b i razem dystrybuowany. Obydwa odpady flotacyjne spełniają wymagania norm STN EN 206-1 i EN STN 450 72 2064 – popioły lotne do betonów.

W tablicach 6 i 7 zestawiono wychody i jakość poszczególnych produktów rozdziału.

3' wariant: wydzielenie PNW we flotacji głównej i czyszczącej a następnie separacja produktów komorowych w słabym polu magnetycznym

Odpady mokre W_b i W_p kieruje się do węzła technologicznego wzbogacania w słabym polu magnetycznym gdzie po separacji głównej i dwóch

2nd alternative: Separation of UCR in a basic and cleaning flotation

Required quality of fly ash according to Standards STN EN 206-1 and STN 450 72 2064 can be achieved by basic flotation. But the application of cleaning flotation can bring other products utilizable in building industry.

The process is like in 1st alternative, but the concentrate from basic flotation goes to cleaning flotation. The concentrate from cleaning flotation C_p is a final product. A waste product from cleaning flotation W_p has a similar loss on ignition as a waste from basic flotation W_b , so they can be mixed and distributed together. Both flotation wastes fulfilled the criterions of Standards STN EN 206-1 and EN STN 450 72 2064 – fly ash to concretes.

In Tables 6 and 7, the quality and weight yield balances of single flotation products are placed.

3rd alternative: Separation of UCR in basic and cleaning flotation with sequential wet low-intensity magnetic separation of cell products

A possible treatment with W_b and W_p wastes is in circulating wet low-intensity magnetic separation with a basic and 2 cleaning stages where the ma-

Tablica 6
Bilans produktów flotacji głównej

Numer próbki Sample no.	Nadawa Filling	Koncentrat C_b Concentrate C_b			Odpad W_b Waste W_b	
	StP LOI	StP LOI	Wychód Weight yield	StP LOI	Wychód Weight yield	
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
1/I	35,47	61,72	57,00	0,67	43,00	
1/II	35,51	59,06	59,74	0,56	40,26	
1/III	35,29	63,90	54,86	0,52	45,14	
2/I	24,50	52,94	45,04	1,18	54,96	
2/II	23,62	50,25	46,53	0,43	53,47	
2/III	24,38	60,79	39,54	0,56	60,46	

Table 6
Balance of flotation products from basic flotation

Tablica 7
Bilans produktów flotacji głównej i czyszczącej

Numer próbki Sample no.	Nadawa Filling	Koncentrat C_b Concentrate C_b			Koncentrat C_p Concentrate C_p		Odpad W_b Waste W_b		Odpad W_p Waste W_p		W_b i W_p średnio W_b a W_p average	
	StP LOI	StP LOI	Wychód Weight yield	StP LOI	Wychód Weight yield	StP LOI	Wychód Weight yield	StP LOI	Wychód Weight yield	StP LOI	Wychód Weight yield	
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
1/I	35,47	61,72	57,00	75,65	46,04	0,67	43,00	3,25	10,96	1,194	53,96	
1/II	35,51	59,06	59,74	74,03	47,31	0,56	40,26	2,14	12,44	0,933	52,70	
1/III	35,29	63,90	54,86	78,43	44,31	0,52	45,14	2,85	10,55	0,961	55,69	
2/I	24,50	52,94	45,04	67,25	35,13	1,18	54,96	2,22	9,91	1,351	64,27	
2/II	23,62	50,25	46,53	65,47	35,37	0,43	53,47	2,04	11,16	0,710	64,63	
2/III	24,38	60,79	39,54	72,00	33,09	0,56	60,46	3,28	6,45	0,822	66,91	

Table 7
Balance of flotation products from basic and cleaning flotation

czyszczących separacjach uzyskuje się produkt magnetyczny z zawartością 45–50% i więcej % Fe.

Produkty niemagnetyczne N_1 , N_2 , N_3 mają wyższe zawartości Fe od zawartości żelaza w nadawie do flotacji i do separacji magnetycznej a bardzo niskie, zbliżone do zera straty prażenia, mogą być wykorzystane tak jak odpady flotacyjne W_b i W_p .

Wydzielenie Fe jako koncentratu magnetycznego może przynieść efekty ekonomiczne ponieważ wydzielony magnetyt „sztuczny magnetyt” (gęstość 4–4,5 g/cm³) może w wielu przypadkach zastępować magnetyt naturalny np. może być wykorzystany jako obciążnik w cieczach ciężkich zawiesinowych, w procesach rozdziału węgla od skały płonnej.

Wyniki testów flotacyjnych próbek 1 i 2 potwierdzają, że flotowalność PNW jest znakomita. Uzysk PNW w koncentracji C_b wynosi $\varepsilon = 99,19; 99,37; 99,34; 97,35; 99,02; 98,60\%$ wag. Uzysk PNW w odpadach W_b wynosi $\varepsilon = 0,81; 0,63; 0,66; 2,65; 0,98; 1,40\%$ wag.

Separacja magnetyczna ma pozytywny wpływ na flotację, koncentrację i rozdział produktów oraz sedymentację. W strumieniach produktów będzie dochodzić do koagulacji magnetycznej części stałych zarówno w koncentratkach jak i w odpadach. Uzasadnienie jest następujące: popioły lotne są złożone z ziaren, które obok krzemianów zawierają glinokrzemiany Fe, tlenki żelaza o właściwościach paramagnetycznych do ferromagnetycznych. Po przejściu tych ziaren przez pole magnetyczne zostaje w nich resztkowy magnetyzm. Następuje koagulacja magnetyczna ziaren popiołu lotnego co przyspiesza sedymentację zawiesiny.

3.2. Wykorzystanie produktów przeróbki popiołów lotnych

Wszystkie produkty przeróbki, uzyskane w procesie flotacji, separacji magnetycznej mogą być użytkowane zgodnie z wymaganiami rynku.

Optymalnym rozwiązaniem byłoby kompleksowe wzbogacanie popiołów lotnych, czyli oddzielenie części użytecznych PNW i magnetycznego żelaza a uszlachetniony popiół zastosować w budownictwie, przemyśle odlewniczym, ceramice budowlanej itd.

Zwiększenie możliwości utylizacji odpadów ze spalania węgla kamiennego w elektrociepłowniach [9, 10] można osiągnąć po wdrożeniu technologii przeróbczych. Według dostępnych źródeł informacji i publikacji [1, 11], ceny tak uzyskanych produktów w USA były znacząco wyższe niż w Słowacji.

Celem każdego producenta odpadów powinna być ambicja wybudowania ciągu technicznego, w którym będą przebiegać procesy, zabezpieczające wytwarzanie produktów handlowych z odpadów – popiołów lotnych. W ten sposób osiągnie się nie tylko całkowite unieszkodliwienie odpadów, ale wykorzysta się je

magnetyczny koncentrat z 45–50 wt% żelaza.

Circulating batches N_1 , N_2 , N_3 have higher Fe contents in comparison with the filling to flotation and magnetic separation, but they have almost zero content of LOI, so they can be utilize similarly as flotation wastes W_b and W_p .

Separation of Fe in a form of magnetic concentrate can also has an economic addition, because the mineral novelty – “synthetic magnetite” (density 4 – 4.5 g/cm³) in many cases can supplied natural magnetite and it is suitable for f. e. separation of coal from spoil in processes used heavy suspensions.

Flotation tests results of the Sample 1 and 2 confirm that flotation of UCR is excellent. The recovery of UCR to concentrates ε is for $C_b = 99.19, 99.37, 99.34, 97.35, 99.02, 98.60$ wt%. The recovery of UCR to waste products ε is for $W_b = 0.81, 0.63, 0.66, 2.65, 0.98, 1.40$ wt%.

Magnetic separation has a positive impact to process of flotation, concentration of separating products and their sedimentation. In material flow, a magnetic flocculation of flotation concentrate and flotation waste is happened. The reasons are following: Fly ashes are composed of particles which contain except silicates also aluminosilicates of iron, iron oxides as a mineral paramagnetic to ferromagnetic matters. After their pass over the magnetic field, a residual magnetism stays in them. Subsequently, all fly ash particles sediment faster due to magnetic flocculation.

3.2. Utilization of products after fly ash

All the products gained by flotation or magnetic separation can be utilize according to market requirements.

Optimal solution is a complex processing of fly ashes, as a separation of useful components, UCR and magnetite iron and next treating of residues in building and foundry industry, building ceramics and so on.

Synergic effect of a complex utilization of solid wastes from combustion of black coal in thermal power plants [9, 10] can be achieved by application of treatment technologies. According to available information sources and publication [1, 11], the price of obtained products in USA was significantly higher than in Slovakia.

The main goal of every producer of wastes should be an ambition to build a technological complex covering all processes for production of materials from wastes – fly ashes. The process provides a complete disposal of waste and also valorization of origin waste

w postaci oddzielnych produktów przeróbki. Wytworzone produkty mają zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu [3, 6, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

Doświadczenia wynikające z interpretacji wyników badań laboratoryjnych potwierdzają, że w warunkach ustabilizowanego procesu przemysłowego, uzyskane wyniki są lepsze niż w warunkach laboratoryjnych. Jest to spowodowane tym, że w warunkach przemysłowych proces przebiega w sposób ciągły a w laboratorium testy są przerywane

PNW uzyskane jako koncentrat flotacyjny (FC) nie nadaje się do recyklingu w kotłach topiących z powodu minimalnej, praktycznie zerowej, zawartości części lotnych, gdyż wydzielili się podczas spalania węgla. Ważne jest aby szukać rozwiązań, w których spalanie FC będzie się odbywać z dużym nadmiarem powietrza 10–15–25%, tj. 1,1–1,25 razy wyższym niż w kotłach topiących. Jedną z możliwości utylizacji koncentratów flotacyjnych jest wykorzystanie go jako prekursora produktów o podwyższonej zawartości węgla, dalsza możliwość to zużycie go jako źródła energii przy produkcji żelaza i stali.

4. Wnioski

Celem badań była weryfikacja możliwości uzyskania oddzielnych, użytecznych produktów ze stałego odpadu – popiołu lotnego – ze spalania węgla kamiennego w kotłach topiących. Produkty użyteczne wydzielono z popiołu lotnego w procesach flotacji i separacji w słabym polu magnetycznym.

Zastosowaniem technologii przeróbczych, którymi można popiół lotny tak uszlachetnić, aby odpowiadał wymogom norm EN STN 206-1, EN STN 934-2 i EN STN 450 72 2064.

Metodami przeróbczymi uzyskano następujące produkty:

- uszlachetniony popiół lotny – oczyszczony od nadmiaru niespalonego węgla i części magnetycznych, do utylizacji w budownictwie, do produkcji betonu,
- koncentrat nadwyżek niespalonego węgla ze stratami prażenia 64% StP z flotacji głównej,
- koncentrat ze stratami prażenia 78,5% StP z flotacji czyszczącej,
- produkt magnetyczny z separacji odpadów flotacyjnych na mokro w słabym polu magnetycznym, z zawartością żelaza 45–47–51,50% Fe i wychodzie 1,3–4,4% wag.

Dla wszystkich produktów, końcowych i przejściowych, z procesów przeróbczych można znaleźć zastosowanie w przemyśle:

- w budownictwie (W_b , W_p),
- jako źródło energii (PNW – koncentraty flotacyjne C_b , C_p),

by the way of utilization single products. Products have their application in other industrial areas [3, 6, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

Experiences with interpretation of laboratory test results in operating conditions confirm that after stabilization of technological process, achieved results are always better than in laboratory conditions. The operating process is continual, whilst laboratory tests are discontinuous.

UCR obtained as a flotation concentrate (FC) is not recyclable in melting boilers due to minimal or almost zero content of volatile matters what drained out during combustion. It is important to looking for the solution where FC is combusted in higher excess of air than 10–15–25 wt%, what is 1.1–1.25 multiple more than in melting boilers. One way for the utilization of flotation concentrate is its usage as a precursor of products with higher contents of carbon as a source of energy in the iron and steel production.

4. Conclusions

The aim of the research was to verify possibilities for obtaining single useful components and so utilize solid waste – fly ash – from black coal combustion in melting boilers. Useful components were separated from fly ash in the process of flotation and wet low-intensity magnetic separation.

In the paper, results of laboratory tests realized by application of treatment technologies are presented and by which it is possible to treat fly ash according to standards STN EN 206-1, STN EN 934-2 and STN EN 450 72 2064.

Following products were obtained by treatment processes:

- treated fly ash – cleared of unburned coal residues and part of magnetite iron, utilizes in building industry for concrete production,
- flotation concentrate of unburned coal residues with up to 64 wt% LOI from the basic flotation,
- flotation concentrate with 78.5 wt% LOI from the cleaning flotation,
- magnetic products from wet low-intensity magnetic separation of wastes after flotation with Fe content of 45 – 47 – 51.50 % and weight gainings of 1.3 – 4.4 wt% .

For all final products and intermediate products of treatment, it is possible to find utilization in industry:

- in building industry (W_b , W_p),
- as a source of energy (UCR – flotation concentrates C_b or C_p),

– jako dodatkowy surowiec do wyrobu żelaza i stali (produkt magnetyczny separacji magnetycznej po czyszczeniach).

Wyniki badań laboratoryjnych stanowią podstawę do oceny możliwości utylizacji tego typu popiołów jako prekursorów do wyrobu geopolimerów i ich wykorzystanie w budownictwie.

Producenci popiołów lotnych mogą dzięki temu obniżyć swoje nakłady na składowanie, a sprzedając wydzielone produkty przeróbki poprawić swoje wyniki ekonomiczne.

Podziękowania

Artykuł powstał w ramach opracowania grantu VEGA 1/0165/09, APVV-0598-07 projektu finansowanego ze środków strukturalnych Unii Europejskiej: projekt Centrum doskonalenia badań pozyskania i użytkowania źródeł surowców, FBERG, TU Kosice.

z angielskiego tłumaczyła Dorota Kurzyńska

– as a preparatory material for iron and steel production (magnetic product in magnetic separation after cleaning).

The results of laboratory tests are a basis for evaluation the possibilities for utilization this type of fly ashes as a precursors for geopolymer production and for utilization in building industry.

Producers of fly ashes can reduce their expenses on dumping by utilization of wastes and improved their economical results by selling single products of treatment.

Acknowledgements

This work was supported by the research grant project VEGA 1/0165/09, APVV-0598-07 and structural funds of EU: the project of the Centrum of excellent research for obtaining and treatment of raw material sources, FBERG, TU Kosice.

Literatura – References

1. Maroto-Valer MM, Taulbee DN and Hower JC. Novel Separation of the Differing Forms of Unburned Carbon Present in Fly Ash Using Density Gradient Centrifugation. *Energy & Fuels* 1999; 13: 947-953
2. Gray ML et al. Physical cleaning of high carbon fly ash. In: *Fuel processing technology* 2002; 76: 11-21. Elsevier. ISSN: 0378-3820
3. Michalikova F. Použitie ciernouholneho popolceka vo vyrobe stavebnej keramiky. In: *Odpady* 2006; 6 (5): 15-20. ISSN 1335-7808.
4. Fecko P, Pectova I, Ovcari P, Cablik V, Tora B. Influence of petrographical composition on coal flotability. *Fuel* 2005; 84: 1901-1904.
5. Blaha V, Kalavsky F. Aplikacia suchych separacnych metod pre znizovanie obsahu zvyškov nespaleneho uhlia a separacie Fe z ciernouholnych popolcekov. *Acta montanisica slovacica* 2008; 13 (2): 235-240.
6. Michalikova F et al. Vlastnosti energetickeho odpadu – popola. Využitie technologií pre environmentalne nakladanie. 1st ed. Kosice: Krivda; 2003, 228 p. ISBN: 80-8087-054-7.
7. Michalikova F. The way of obtaining useful elements from waste fly ashes (original in Slovak: Sposob získavania užitočných zložiek z odpadových popolcekov. Patent no. 276401, published in 31st Dec. 1992
8. Rabatin L et al. Zariadenie na mokre rozdrúzovanie materialov. Autor's declaration no: 230206, published 10th Apr. 1984.
9. Stehlikova B, Malindzakova M. Perspektivy ekonomického zhodnotenia popolcekov - tuheho odpadu z energetiky. In: *Uhli rudy geologicky pruzkum* 2006; 48 (4): 36-39. ISSN 1210-7697.
10. Stepan V. Ceny energetických komodit - súčasnosť a očakávaný vývoj. In: *Pro-energy* 2009; 1. ISSN 1802-4599.
11. Mercedes M et al. Assessing the Potential of Unburned Carbon as a Filler for Carbon Artefacts. *The Energy Institute, The Pennsylvania State University, 405 Academic Activities Bldg, University Park, PA 16802; 1997, p. 533-540.*

12. *Fecko P et al. Popilky. VSB-TU Ostrava; 2003. ISBN 80-248-0327-5*
13. *Fecko P et al. Fly Ash. VŠB-TU Ostrava; 2005, 191 p. ISBN 80-248-0836-6*
14. *Fecko P et al. Floatability of coal from KWK Kleofas mine. In: 22nd annual meeting of the society for organic petrology. Kentucky: University of Kentucky; 2005, vol. 22, CD.*
15. *Kusnierova M et al. Extracting Unburnt Coal from Black Coal Fly Ash. In: Technical Proceedings of the 2007 Nanotechnology Conference, Santa Clara; 2007; vol. 4: 628-631. ISBN 1-4200-6349-9.*
16. *Laufova M. Properties of solid wastes from combustion of coal in melting boilers and possibilities of obtaining the useful elements (original in Slovak: Vlastnosti tuheho odpadu zo spalovania uhlia vo vytavných kotloch a možnosti získavania užitočných zložiek). Diploma work, TU Kosice, Fakulty BERG; 2006, 63 p.*
17. *Ledererova J et al. About basic aspects of ecological and economical utilization of industrial waste materials (original in Czech: O základných aspektech ekologickeho a ekonomickeho využívání průmyslových odpadních materiálů (POM)). In: X. Konference „EKOLOGIE A NOVE STAVEBNÍ HMOTY A VÝROBKY“, VUSTAH Brno; 2006, p. 8-11. ISBN 80-239-7146-8.*
18. *Jacko V, Michalikova F. Possibilities of utilization of black coal ash from Energetics of U. S. Steel Kosice (original in Slovak language: Možnosti zúžitkovania čiernouhľolného popolceka z energetiky U. S. Steel Kosice. Acta Montanistica Slovaca 2005; 10 (1): 209-213, ISSN 1335-1788.*