

Aplikácia suchých separačných metód pre znižovanie obsahu zvyškov nespáleného uhlia a separácie Fe z čiernouhoľných popolčiek

Vladimír Bláha¹ a František Kalavský²

Application of dry separative methods for decreasing content the residues unburned coal and separation Fe from black coal flies ash

Main obstacle using of fly ashes in building, that is its main consumer, is the residue of unburned coal; it is expressed of loss on ignition - LOI. In present, the valid STN and EU standard limits the content of LOI to 3 – 5 %, in national conditions maximum 7 %. Application of processing technologies also has to assure utilization of fly ash that provides a possibility of complex utilization of individual products obtained by modification.

By means of corona separation, based on different conductivity of individual fly ash elements, it is possible to separate unburned coal particles. The fly ash sample from black coal burning in melting boiler that was deposited on fly ash deposit, content of LOI of dielectric particle 6,45 % at 61 % weight yield was achieved. In the samples taken from dry taking of fly ash the non-conducting product contained 7,72 % of LOI at 73 % of weight yield.

Key words: fly ash, unburned carbon, magnetic separation, high tension separation

Úvod

Tuhé odpady zo spaľovania uhlia v tepelných elektrárnach a teplárnach – popolčky – sú tvorené časticami s rozdielnymi fyzikálnymi, chemickými a mineralogickými vlastnosťami. Počas spaľovania vznikajú z popolovín minerálne novotvary [1]. Popolčky obsahujú úžitkové zložky, z nich najvýznamnejšie sú zvyšky nespáleného uhlia a magnetitové železo, pozornosť si zasluhuje Al často s Si vo forme alumosilikátov.

O využiteľnosti popolčiek rozhodujú fyzikálne a chemické vlastnosti, petrografické zloženie, dané druhom spaľovaného uhlia a procesom spaľovania [2].

Materiál a metódy

Vzorka popolčeka:

Skúmané boli dve vzorky popolčeka zachyteného elektrofiltrami po spaľovaní čierneho uhlia vo výtavnom kotle:

1. vzorka – „suchý odber“ – popolček odobraný zo sila, v ktorom sa zhromažďuje po jeho suchom pneumatickom odbere z výsypiek elektrofiltrov,
2. vzorka – „odkalisko“ – popolček odobraný z odkaliska, kde bol dopravený mokrou cestou a skládkovaný minimálne 2 roky. Popolček bol odoberaný z viacerých miest odkaliska z hĺbky 15 až 50 cm a následne zhomogenizovaný. Vlhkosť vzorky po odbere bola 18 %. Vzorka bola vysušená pri teplote 60 °C, hrudy boli rozdrvené, vzorka bola zbavená kúsok vegetácie (korenkov a rastlín, ktoré ju na odkalisku prerastali).

Tab. 1. Obsah Fe a strata žiháním vo vzorkách popolčeka.

Tab. 1. Content of Fe and loss on ignition in fly ashes samples.

Vzorka:	obsah Fe [%]	strata žiháním [%]
suchý odber	7,3	25,64
odkalisko	6,2	27,25

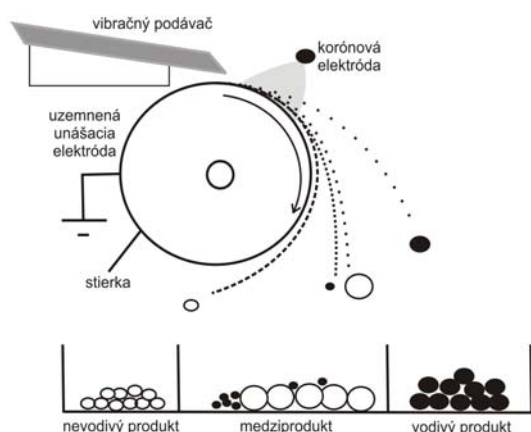
Korónová separácia – separácia na základe vodivosti častíc

Je založená na rozdielnych elektrických vlastnostiach tuhých častíc, ktoré sa v elektrickom poli pohybujú po rozličných trajektóriách a dostávajú sa do rozličných produktov rozdrúžovania [5]. Elektrostatická separácia využíva princíp rozdielnej veľkosti povrchového náboja na časticách popolčeka: vodivých častíc – zvyškov nespáleného uhlia - a nevodivých častíc – anorganických zložiek (minerálnych silikátových a alumosilikátových).

¹ Ing. Vladimír Bláha, Ústav pre výskum rúd, Košice a.s. Magnezitárska 11, Košice, uvr@napri.sk

² RNDr. František Kalavský, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, Prírodovedecká fakulta, Ústav chemických vied, Moyzesova 11, Košice frantisek.kalavsky@upjs.sk

(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 24. 6. 2008)



Obr. 1. Princíp činnosti korónového separátora [3].
Fig. 1. Principle of functioning corona separator [3].

Základnou vlastnosťou, ktorá vplýva na rozdrúžovanie častíc v elektrickom poli je ich *elektrická vodivosť*, t.j. možnosť premiestňovania elektrónov.

Efektívnosť procesu separácie častíc nedopalú od minerálnych častíc popolčekov ovplyvňujú tieto fyzikálne a chemické vlastnosti popolčekov:

- mineralogické zloženie popolčeka (častica nespáleného uhlia môže mať rovnakú vodivosť ako častica anorganická, ktorá je tvorená oxidom kovu - napríklad minerálneho novotvaru magnetitu),
- veľkosť častíc a ich distribúcia,
- rozsah liberalizácie medzi nedopalom a anorganickou zložkou (vzájomné prerastanie týchto zložiek),
- forma nespáleného uhlia – jeho petrografické zloženie,
- povrchová segregácia základných zložiek popolčeka a adhézia,
- vibrácia nosného povrchu podávača, ktorá produkuje periodickú expanziu lôžka.

Magnetické rozdrúžovanie

Pri magnetickom rozdrúžovaní sa využívajú rozdielne magnetické vlastnosti jednotlivých zložiek v magnetickom poli.

Pri oddeľovaní magnetických a nemagnetických častíc v magnetickom poli rozdrúžovača musí magnetická sila f'_{mag} svojou hodnotou prevýšiť sumu všetkých ostatných mechanických síl Σf_{mech} . Magnetická sila f''_{mag} pôsobiaca na slabomagnetické alebo nemagnetické častice musí byť menšia než Σf_{mech} pôsobiacich na tieto častice. To znamená, že v magnetickom poli rozdrúžovača je potrebné zabezpečiť tieto podmienky:

$$\begin{aligned} f'_{mag} &> \Sigma f_{mech} \\ f''_{mag} &< \Sigma f_{mech} \end{aligned}$$

Ak chceme oddeliť silnomagnetické látky od nemagnetických, vystačíme s relatívne nízkou hodnotou súčinu intenzity a gradientu intenzity magnetického poľa, aby sme dostali dostatočne veľkú hodnotu f'_{mag} potrebnú na prekonanie mechanických síl ovplyvňujúcich trajektóriu zrn. Ak máme oddeliť slabomagnetické zrná s nízkou hodnotou mernej susceptibility χ , musíme použiť rozdrúžovacie zariadenie s vysokou intenzitou magnetického poľa, aby sme dosiahli dostatočne vysokú hodnotu magnetickej sily f'_{mag} schopnej prekonať mechanické sily. V zmysle tejto úvahy delíme magnetické rozdrúžovače na:

- nízkointenzitné – na oddelenie silnomagnetických látok,
- vysokointenzitné – na oddelenie slabomagnetických látok [5].

Všetky druhy popolčekov, z výtavných, granulačných aj fluidných kotlov, obsahujú železo. Určitý podiel tohto železa tvorí minerálny novotvar - magnetit. Obsah Fe v minerálnom novotvare - magnetite môže byť premenlivý a nie je totožný s obsahmi Fe v prírodnom minerále - magnetite. Minerálny novotvar magnetitu v popolčekoch obsahuje ďalšie anorganické zložky Si, Al, Ca, Mg, Ti, Mn, Na a iné. Čistý minerál magnetit Fe_3O_4 obsahuje 77 % Fe. Minerálny novotvar magnetit v popolčeku je prerastený jalovinovými zložkami, ktoré tvoria popoloviny v uhlí [4].

Morfologický a chemický rozbor produktov rozdrúžovania popolčeka, vykonaný elektrónovým rastrovacím mikroskopom a jeho doplnkovým mikroanalýzátorm preukázal, že jednotlivé častice magnetického produktu - magnetitového koncentrátu - majú rozdielne obsahy Fe [3].

Voľbu spôsobov získavania magnetitového železa podmieňujú vlastnosti popolčeka. Laboratórne testy preukázali, že magnetitové železo je možné skoncentrovať/obohatiť suchým a mokrym nízkointenzitným magnetickým rozdrúžovaním na viac ako 50 % Fe. Výber postupov magnetického rozdrúžovania popolčeka podmieňujú poznatky o využiteľnosti produktov jednotlivých spôsobov úpravy [2].

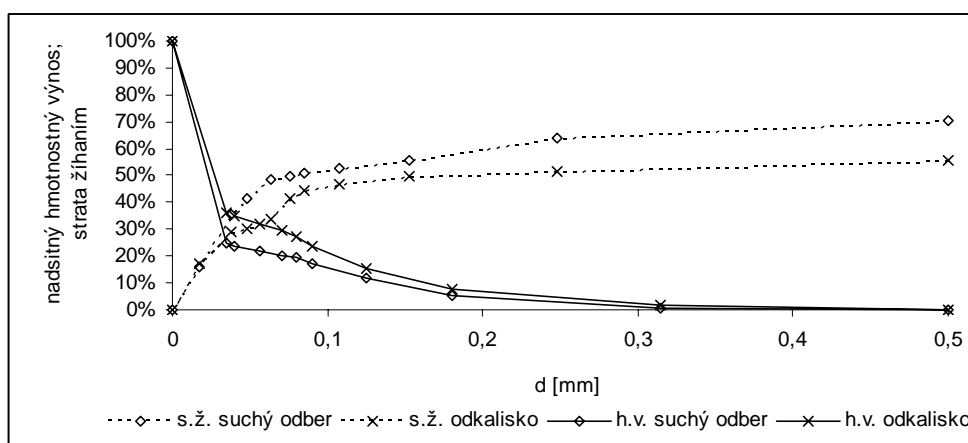
Výsledky a diskusia

Zrnitostné zloženie vzorky

Vzorky popolčeka o hmotnosti 300 g boli podrobené mokrej sitovej analýze na laboratórnych sitách s okatnosťou 0,5; 0,315; 0,18; 0,125; 0,09; 0,08; 0,071; 0,056; 0,04 a 0,035 mm. Jednotlivé zrnitostné triedy boli vysušené a zvažované a následne bola pre každú zrnitostnú triedu stanovená strata žiháním.

Tab. 2. Výsledky zrnitostného rozboru vzoriek popolčeka a straty žiháním jednotlivých zrnitostných tried.
Tab. 2. Results of grain analysis fly ash samples and of anneal loss of individual grain classes.

zrnitosť [mm]	suchý odber			odkalisko		
	hmot. výnos	kumulatívny	strata žiháním	hmot. výnos	kumulatívny	strata žiháním
	[%]	hmot. výnos [%]	[%]	[%]	hmot. výnos [%]	[%]
0,315 – 0,5	0,71	0,71	70,55	1,52	1,52	55,40
0,18 – 0,315	4,46	5,16	63,92	6,12	7,63	51,50
0,125 – 0,18	6,74	11,91	55,59	7,87	15,50	49,67
0,09 – 0,125	5,25	17,16	52,62	8,44	23,94	46,54
0,08 – 0,09	2,12	19,28	51,01	3,00	26,94	44,20
0,071 – 0,08	1,13	20,40	49,72	2,48	29,42	41,30
0,056 – 0,071	1,60	22,01	48,64	2,58	32,00	33,65
0,04 – 0,056	1,89	23,89	41,60	3,00	35,00	29,97
0,035 – 0,04	1,15	25,04	35,58	1,37	36,37	28,87
0 – 0,035	74,96	100	16,23	63,63	100	17,15
Suma:	100		25,64	100		27,25



Obr. 2. Zrnitostné zloženie vzorky popolčeka a obsah straty žiháním v jednotlivých zrnitostných triedach.
Fig. 2. Grain composition of fly ash samples and content of anneal loss in individual grain classes.

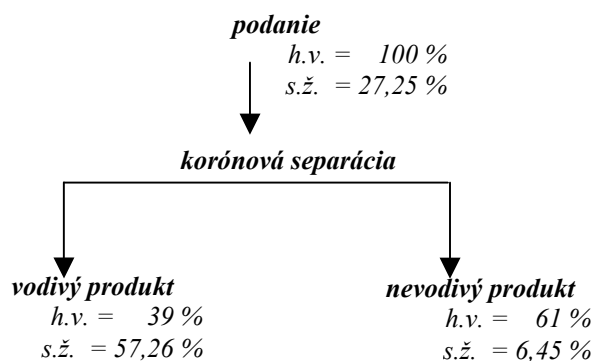
Na základe výsledkov zrnitostnej analýzy môžeme konštatovať:

- obidve vzorky popolčeka (vzorka odobratá zo sila – suchý odber a vzorka odobraná z odkaliska – odkalisko) sú veľmi jemnozrnné až 74, 96 %, resp. 63, 63 % vzorky je jemnozrnejšia ako 0,035 mm,
- vzorka odobraná z odkaliska je hrubozrnejšia ako vzorka odobraná suchým odberom zo sila,
- v obidvoch vzorkách sa nevyhorené časti uhlia kumulujú do hrubších zrnitostných tried, ale väčšiu stratu žiháním (väčší podiel nespálených častíc uhlia) majú všetky zrnitostné triedy nad 0,035 mm vo vzorke popolčeka odobranej zo sila - suchý odber. Častice nespáleného uhlia vo vzorke odobranej z odkaliska mohli byť počas mokrého transportu premieľané alebo mohli počas dopravy na odkalisko a trvania skládkovania na odkalisku podliehať erózií.

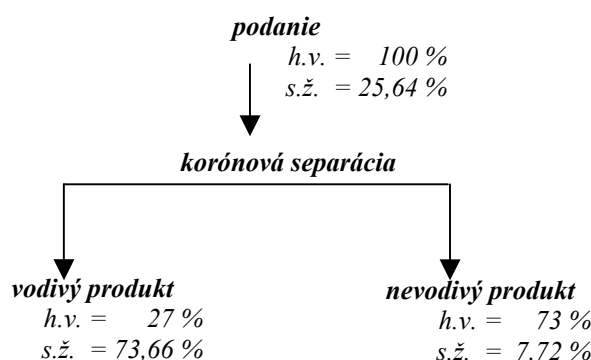
Korónová separácia nespálených častíc uhlia:

Vzorky popolčeka o hmotnosti 250 g boli podrobené korónovej separácii vodivých a nevodivých častíc na korónovom rozdrúžovači *Limit Switch VB/IB Sturtevant London*. Hmotnostný výnos medziproduktu bol malý (pod 1 %), preto bol bilančne pridaný ku vodivému produktu.

Otáčky valca boli nastavené na hodnotu 100 otáčok za minútu a napätie na korónovej elektróde bolo 20 kV.



Obr. 3. Schéma korónovej separácie vzorky popolčeka „odkalisko“.
Fig. 3. Scheme of corona separation fly ash samples „fly ash deposit“.



Obr. 4. Schéma korónovej separácie vzorky popolčeka „suchý odber“.
Fig. 4. Scheme of corona separation fly ash samples „dry taking“.

Na základe výsledkov korónovej separácie vzoriek popolčeka môžeme konštatovať:

- separáciou vzorky popolčeka odobratej z *odkaliska* získame *nevodivý* produkt so stratou žiháním 6,45 % a hmotnostným výnosom 61 %, separáciou popolčeka odobratého zo *suchého odberu* do výsypky dostaneme *vodivý* produkt s obsahom straty žiháním 7,72 % a s hmotnostným výnosom 73 %,
- získaný *vodivý* produkt vzorky popolčeka z *odkaliska* má obsah straty žiháním 57,26 % pri 39 % hmotnostnom výnose a *vodivý* produkt vzorky popolčeka z *o suchého odberu* má obsah straty žiháním 73,66 % pri 27 % hmotnostnom výnose.

Z dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že korónová separácia je vhodná metóda na suchú separáciu nespálených častíc uhlia z popolčiekov.

Najlepšie výsledky skúšok triboelektrostatickej separácie, vykonané na porovnateľnej vzorke popolčeka (strata žiháním 27,7 %) vo firme Tribo Flow Separations, USA dosiahli stratu žiháním produktu zbaveného častíc nespáleného uhlia nad hodnotu 12% s hmotnostným výnosom 45 % pri jednostupňovej separácii [9].

Soong et. al. [10] vo svojej práci pomocou kombinácie dvoch suchých separačných metód: suchého triedenia a triboelektrostatickej separácie dosiahol očistenie popolčeka od častíc nespáleného uhlia na hodnotu pod 2,5 %. Je však nutné konštatovať, že vzorka popolčeka s ktorou pracoval mala obsah straty žiháním pod 15 %.

V dostupnej vedeckej literatúre sa nenachádzajú publikované práce, ktoré by pomocou suchých separačných metód odstraňovali nespálené častice uhlia z popolčiekov, ktorých obsah straty žiháním je nad 25%. Prípadne práce, ktoré sa zaoberajú suchými separačnými metódami využitými na odstraňovanie nespálených častíc uhlia zo zvetralého popolčeka uskladneného na skládke.

Z dosiahnutých výsledkov korónovej separácie je možné konštatovať, že korónová separácia je vhodná metóda na suchú separáciu nespálených častíc uhlia z popolčiekov.

Najnovšia norma vydaná v októbri 2006 STN EN 450-1 pripúšťa tri kategórie kvality popolčeka do betónu z hľadiska obsahu s.ž.: kategória A do 5 % s.ž., kat. B od 2 % do 7 % s.ž. a kat. C od 4 do 9 %.

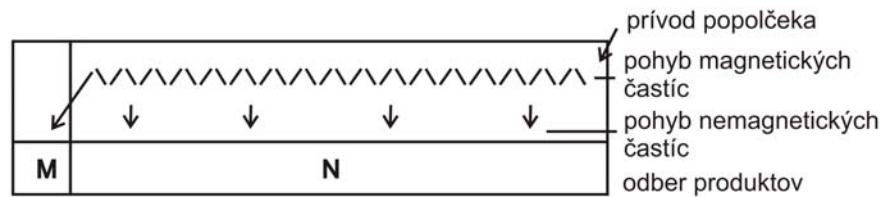
Nevodivý produkt separácie popolčeka z *odkaliska* a zo *suchého odberu* je podľa tejto STN využiteľný ako prísada do betónov v kategórii kvality B respektíve C.

Magnetická separácia Fe

Vzorky popolčeka s hmotnosťou 300g boli podrobené suchému nízko-intenzitnému magnetickému rozdzružovaniu.

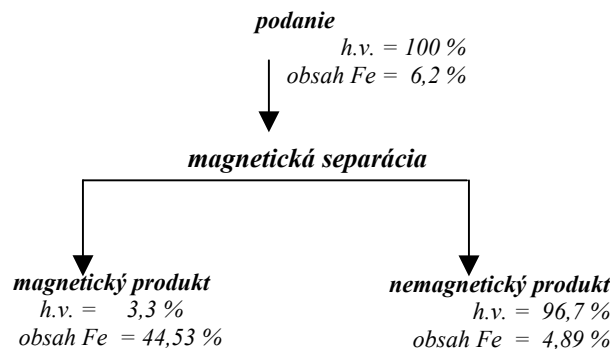
Popolček bol privádzaný na zvislú hladkú hliníkovú plochu elektromagnetického separátora, ktorý pracuje na princípe rovinného statora elektrického motora (Obr. 5). Magnetická indukcia v rozdzružovacom priestore separátora bola 0,015 T. Zmena polarity magnetického poľa spôsobuje, že magnetické častice sú striedavo priťahované k jednotlivým pólam. Pri striedaní polarity sa jednotlivé častice magnetitu prevaľujú, padajú, až sú opäť zachytené ďalším pólom. Týmto postupom sa z ich povrchu uvoľňujú adherované nemagnetické častice[5].

Na konci rozdzružovacej plochy odpadáva magnetit, ktorý bol mnohonásobne prečistený, do priehradky M. Nemagnetické častice vplyvom gravitácie padajú do zberných priehradok pre produkty N.



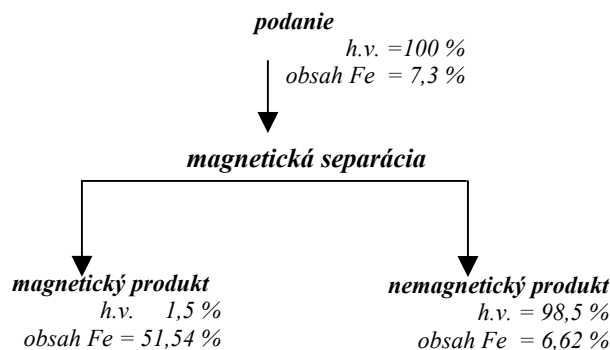
Obr. 5. Princíp činnosti suchého nízko-intenzitného elektromagnetického separátora [3].

Fig. 5. Principle of functioning low-intensity electromagnetically separator [3].



Obr. 6. Schéma magnetickej separácie vzorky popolčeka „odkalisko“.

Fig. 6. Scheme of magnetic separation fly ash samples „fly ash deposit“.



Obr. 7. Schéma magnetickej separácie vzorky popolčeka „suchý odber“.

Fig. 7. Scheme of magnetic separation fly ash samples „dry taking“.

Na základe výsledkov magnetickej separácie vzoriek popolčeka môžeme konštatovať:

- separáciu vzorky popolčeka odobratej z odkaliska získame magnetický produkt s obsahom Fe 44,53 % a hmotnostným výnosom 3,3 %,
- separáciu popolčeka odobratého zo suchého odberu do výsypky dostaneme magnetický produkt s obsahom až Fe 51,54 %, ale s hmotnostným výnosom iba 1,5 %.

Z dôvodu nízkych hmotnostných výnosov magnetických produktov magnetickej separácie môžeme konštatovať, že tento proces je ekonomicky neefektívny.

Ekonomické parametre, súvisiace s jednotlivými produktmi, získanými úpravnickými postupmi, je potrebné konfrontovať s environmentálnymi aspektami [7].

Úpravou popolčekov ako odpadu je možné získať produkty použiteľné predovšetkým v stavebnom priemysle. Odseparované zvyšky nespáleného uhlia – nedopal - môžu byť použité ako sorpčný materiál, ktorého veľkosť povrchov je v oblasti 8 až 10 a viac $m^2 \cdot g^{-1}$.

Z jednej častice uhlia vzniká až 30 častíc popolčeka a to v závislosti od podmienok spaľovania. Veľkosť merného povrchu výrazne ovplyvňuje množstvo nedopalu, jeho častice majú charakter koksu, sú vysokopórovité. Popolčeky s vyšším obsahom zvyškov nespáleného uhlia majú väčší merný povrch ako popolčeky s nízkym obsahom nedopalu [6].

V poslednom čase sa objavujú aj vedecké práce zaoberajúce sa využitím zvyškov nespáleného uhlia s prímou biomasy ako alternatívneho paliva. Výhrevnosť $[MJ \cdot kg^{-1}]$ je základným kritériom pre energetické a ekonomické zhodnotenie rôznych druhov palív a závisí od obsahov popola a vody. Spalné teplo bezvodého „koncentrátu“ (73 % s.ž.) získaného v korónovej separácii je 18-20 $MJ \cdot kg^{-1}$ [8].

Záver

Úpravnicke technológie aplikované s cieľom zhodnocovať odpad, v tomto prípade popolček zo spaľovania čierneho uhlia z výtavných kotlov, sa so zvyšujúcimi cenami surovín stávajú perspektívnymi. Okrem toho, že sú získavané nové suroviny, prestáva byť problémom budovanie odkalísk, nebude potrebné ich udržiavanie, skládky popolčekov môžu byť postupne zužitkované a po ich zhodnocovaní nebude potrebné uvažovať s poplatkami za skládkovanie, s finančnou rezervou na uzatváranie skládok. Poplatky za skládkovanie odpadov majú rastúci trend, každoročne stúpa cena za ich uloženie.

Literatúra – References

- [1] Michalíková, F., Jacko, V., Sisol, M., Kozáková, Ľ.: Teplárenská troska - vlastnosti, úprava a použitie. *Acta Montanistica Slovaca. roč. 10, mimoriadne č. 1 (2005), s. 91-96.* <http://actamont.tuke.sk/>. ISSN 1335-1788.
- [2] Michalíková, F., Jacko, V., Sisol, M., Kozáková, I.: Úpravnicke technológie získavania úžitkových zložiek z tuhých odpadov zo spaľovania uhlia v elektrárňach. *Acta Montanistica Slovaca. roč. 10, mimoriadne č. 1 (2005), s. 49-55. ISSN 1335-1788.*
- [3] Michalíková, F., Sisol, M., Hreus, P.: Získavanie úžitkových zložiek z popolov s použitím suchých úpravnických procesov. In: Recyklace odpadů X : 3.11.2006 VŠB-TU Ostrava. *Ostrava: VŠB-TU, 2006. p. 103-108. ISBN 80-248-1214-2.*
- [4] Michalíková, F., Škvarla, J., Zeleňák, F.: Vlastnosti energetických popolčekov a možnosti ich využitia. *Odpady (ČR) Vol. 12, no. 2 (2002), p. 20-21. ISSN 1210-4922.*
- [5] Špaldon F.: Úprava nerastných surovín. *Alfa – SNTL Praha, 1986, 480 s.*
- [6] Fečko, P., Kušnierová, M., Lyčková, B., Čablík, V., Farkašová, A.: Popílky. *Monografia. VŠB TU Ostrava, HGF, Institut environmentálneho inžinýrství, 187 strán, 2003, ISBN 80-248-0327-5.*
- [7] Stehlíková, Beáta: Ekonomické možnosti zúžitkovania hnedouhoľných popolov z tepelných elektrární. In: *Zpravodaj Hnědé uhlí. č. 3 (2005), s. 5-12. ISSN 1213-1660.*
- [8] Škvareková, E., Kozáková, Ľ.: Energetické zhodnotenie tuhých odpadov a klasických palív. In: *Technická diagnostika: Mezinárodní vědecká konference při příležitosti 55 let založení Fakulty strojní Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava : Ostrava, 7. - 9. září 2005. Ostrava : VŠB - TU, 2005. s. 334-342. ISSN 1210-311X.*
- [9] Tribo Flow Separations, 1525 Bull Lea Road, Suite 10, Lexington, KY 40511, USA: Laboratory - Scale Triboelectric Processing of a Combustion Ash, *Výskumná správa pre UVR Košice a.s., 2006.*
- [10] Soong, Y., et. al.: Dry beneficiation of high loss-on-ignition fly ash, In: *Separation and Purification Technology, Vol. 26, 2002, s.177-184.*