

## Hodnotenie trendov flotovateľnosti zvyškov nespáleného uhlia/spáliteľných látok z popolčiekov

Marta Benková<sup>1</sup>

### *The valuation of trends flotability of non-burnt coal residuals /combustible components from fly ash.*

*Possibilities of the utilisation of energetical wastes in civil engineering applications is limited due to the content of residuals of non-burnt coal, magnetite iron, refined fly ash. The flotation is able to reduce the content of residuals of non-burnt coal in the ashes from coals. The optimum quantity of collector, required time of duration of the process, the number of purifying and control flotations, the percentage of combustible substances in all flotation products are very important flotation parameters. From the point of view of development of combustible components results of fly ashes flotation can be present in the flotation concentrate and in the waste after the flotation on the basis their mathematical trend models.*

**Key words:** energetical waste, fly ash, flotation, collector, trend model

### Úvod

Tuhý odpad zo spaľovania uhlia v tepelných elektrárnach je tvorený popolom, jednou z jeho foriem je popolček. Popolčeky sú odpadovým produktom zo spaľovania uhlia pri teplotách 1 100 – 1 300°C (granulačné kotly) a 1 400 – 1 600°C (výtavné kotly). Pri týchto teplotách dochádza k vyhoriavaniu paliva a k premene anorganickzej zložky na rôzne minerálne novotvary. Popolčeky z výtavných kotlov obsahujú nasledovné úžitkové zložky:

- zvyšky nespáleného uhlia – nedopalu – spáliteľné látky,
- minerálny novotvar magnetit,
- minerálne novotvary – aluminosilikáty, blízke svojim zložením zeolitom,
- častice mikrosfér.

V predloženom príspevku sú prezentované možnosti zovšeobecnenie výsledkov flotácie popolčiekov z hľadiska vývoja percentuálneho obsahu spáliteľných látok vo flotačnom koncentráte a v odpade po flotácii na základe výpočtu ich reprezentatívnych matematických modelov trendov.

### Rozbor problému

Na separovanie zvyškov nespáleného uhlia – nedopalu je vhodné použiť flotáciu - fyzikálno-chemický spôsob rozdužovania, založený na výberovom spájaní vzduchových bublínok s tuhými časticami vo vodnom prostredí. Pre účinnosť procesu flotácie je nevyhnutné optimalizovať dávky reagensov a celkový flotačný čas.

### Flotačné činidlá používané na flotáciu uhlia a ich vlastnosti

Flotakol NX je staršie, v rokoch 1970-1995 bežne používané flotačné činidlo, teda kombinovaný zberač – penič. Jedná sa o český výrobok. Z analýz infračervených (IČ) spektier vyplýva nasledujúce zloženie: karboxylové zlúčeniny, aromatické, alifatické, chlorované a fluorované uhľovodíky, alkoholy, fenoly, glykoly, arylester kyseliny fosforečnej, parafíny a aromáty.

Montanol má na základe analýzy IČ spektier nasledujúce zloženie: karboxylové zlúčeniny, aromatické a alifatické uhľovodíky, alkény, alkoholy, fenoly, glykoly, estery, ethery a alkány.

V súčasnosti sú priemyselne používané nasledovné flotačné reagensy:

- Flotalex a jeho modifikácie, ktoré sa používajú od roku 1995 v OKR. Ich zloženie je chránené patentom. Flotalex MR sa používa na reflatáciu najjemnejších kalov.
- Na flotáciu zvyškov nespáleného uhlia z popolčiekov z Energetiky VSŽ Košice (v r.1990-91), boli použité nasledovné reagensy:
- Sfúkavaný olej – vedľajší výrobok koksovne VSŽ, hustá kvapalina, zmes polymérnych uhľovodíkov, ktorý vzniká pri výrobe smolného koksu.
- K-315 – zberač na uhlie, plynový olej, získaný ako vedľajší produkt pri destilácii ropy. K nemu je vhodný penič OXO-HE, produkt z oxosyntézy. Používanie obidvoch sa datuje do obdobia 1970-80 a neskôr.

<sup>1</sup>Ing. Marta Benková, CSc. : Department of Informatization and Process Control, F BERG, TU of Košice  
(Recenzovaná a revidovaná verzia 17.8.2004)

Z výsledkov vyše 20 ročného výskumu vyplynulo, že najselektívnejšími a najvhodnejšími flotačnými činidlami na flotáciu uhlia z odpadových uhoľných kalov, ale i nedopalu z popolčiekov sú belgické flotačné činidlo Montanol a české produkty Flotalex MR, Flotalex bio, Flotakol NX.

### Flotácia zvyškov nespáleného uhlia z popolčiekov slovenských elektrární a teplární

V našich výskumných prácach boli testované možnosti flotačného delenia nedopalu – zvyškov nespáleného uhlia – na vzorkách čiernouhoľného popolčeka z výtavných kotlov SE, a.s., zo závodov EVO Vojany (1986, 1999, 2000, 2001-2), TEKO Košice (1991, 1992, 2002, 2003), ďalej z VSŽ Košice (teraz U.S. STEEL) (1990-91, 2002). Zrnitostné zloženie všetkých testovaných popolčiekov je v rozsahu 0 - 0,1 - 0,2 mm.

Výskum flotačného oddelovania nespálených zvyškov uhlia bol realizovaný v laboratórnych a modelových podmienkach. Pre projekty poloprevádzkového a prevádzkového procesu flotácie je potrebné stanoviť:

- optimálne množstvo flotačnej reagentie – zberača/flotačného činidla, potrebného na oddelenie zvyškov spáliteľných látok,
- potrebnú dobu flotácie na vyflotovanie zvyškov spáliteľných látok tak, aby odpad po flotácii vyhovoval STN 722060-70 pre popolčeky použiteľné v stavebníctve,
- vhodnú technologickú schému flotačného procesu.

Optimálne množstvo flotačného činidla/zberača bolo stanovené experimentálne. Tento údaj je pre priebeh flotácie dominantný a viaže sa naň aj potrebná doba flotácie. Preto všetky laboratórne testy boli vykonané s optimalizovanou dávkou flotačného činidla, výsledky, ktoré sa týkajú potrebnej dávky, sú zahrnuté v ďalšej časti tohoto príspevku.

### Flotácia čiernouhoľného popolčeka z výtavných kotlov

Flotácia zvyškov nespáleného uhlia z popolčeka v porovnaní s flotáciou primárneho čierneho uhlia je rozdielna. Dostatočné pokrytie značne väčšieho povrchu jednotlivých zrn nespálených zvyškov uhlia v porovnaní s pôvodným spaľovaným uhlím vyžaduje väčšie množstvo hydrofobizujúcej reagentie - flotačného činidla. Doba agitácie a flotácie je dlhšia ako pri flotácii primárneho čierneho uhlia. Pri optimálnej dávke flotačného činidla spáliteľné látky vyflotovali už v základnej flotácii, teda nebolo potrebné zaviesť kontrolnú flotáciu. Počet prečistných flotácií závisí od požiadavky na obsah spáliteľných látok vo finálnom koncentráte.

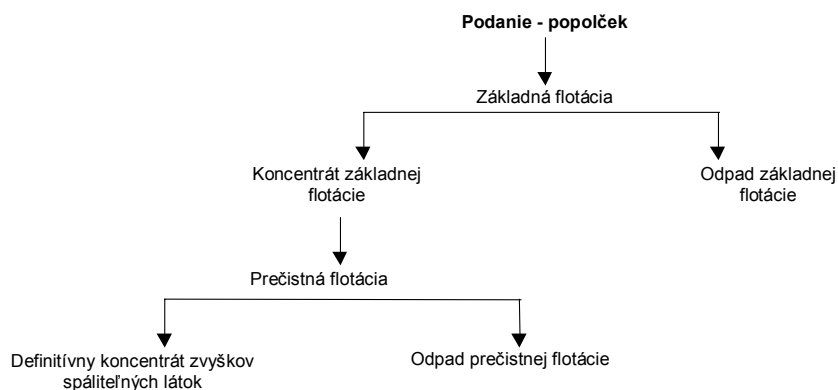
Testované boli popolčeky z kotlov VSŽ Košice, EVO Vojany a TEKO Košice.

Počas testovania vhodných zberacích účinkov na flotáciu zvyškov nespáleného uhlia boli použité nasledovné reagentie: Zberač K-315 s peničom OXO HE, sfúkaný olej z koksovne VSŽ Košice, Flotakol NX, oxidovaný petrolej. Vo flotácii popolčeka z Energetiky VSŽ Košice so sfúkaným olejom bola potrebná vysoká dávka 6 – 10 kg na tonu vsádzky. Koncentráty obsahovali 80 – 84 % s.ž., finálne odpady 0,2 – 0,7 – 2,8 % s.ž..

Agitácia rmutu popolčeka so zberačom/flotačným činidlom vyžaduje, aby bol dostatočne emulgovaný, aby splňal svoju funkciu - vytváranie hydrofóbneho povlaku na povrchu zrníček zvyškov uhlia, ktoré zostali v popolčeku. Pre tento účel sa agitácia rmutu popolčeka so zberačom/flotačným činidlom uskutočňovala v elektrickom mixéri Eta-mira pri 10 500 ot.min<sup>-1</sup>. Po agitácii bol rmut z mixéra preliaty do flotačnej cely, doplnený vodou na požadovanú výšku hladiny a následne flotovaný.

Obsah Fe stanovený v popole vzorky flotačného koncentrátu je dôkazom, že častice s vyšším obsahom železa vo forme hydrofóbnych guľôčiek majú vlastnosti, ktoré umožňujú ich vyflotovanie. Priemerný obsah Fe v popolčeku VSŽ je 9 – 9,6%, obsah Fe v popole flotačného koncentrátu je 12 – 14,2 %.

Laboratórne flotačné testy získavania spáliteľných látok sa uskutočňovali podľa schémy na Obr.č. 1.



Obr. 1. Schéma flotácie čiernouhoľného popolčeka z výtavných kotlov závodu Energetika VSŽ Košice a TEKO Košice.  
Fig. 1. Scheme of the black coal fly ash flotation from the smelting boilers of Energetika VSŽ Košice and TEKO Košice.

Výskum flotovateľnosti čiernouhoľného popolčeka z úložiska/odkaliska teplárne TEKO Košice bol realizovaný na popolčeku z úložiska Telek. Popolček bol odobraný z hĺbky 0 – 1,55 m. (Uložený bol na odkalisku po dobu asi 2-3 roky).

Štúdium morfológie realizované meraniami elektrónovým mikroskopom preukázalo vysokú pórovitosť a s ňou súvisiaci veľký povrch flotačného koncentrátu ( $5-10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Podrobnejšie je problém flotácie uvedeného typu popolčekov analyzovaný v prácach Michalíková et al [ 2, 3, 4, 5 ,6] ktoré sú zamerané na optimalizáciu flotácie.

Z hodnotenia laboratórnych testov flotácie popolčekov z hľadiska obsahu spáliteľných látok, ich výťažnosti, hmotnostného výnosu a optimalizácie dávky flotačného činidla, vyplýva technologický, ekologický a ekonomický efekt, ktorý spočíva:

- v priebehu flotačného procesu bez prebytku činidla,
- v minimalizácii zvyškovej koncentrácie flotačného činidla v odpadových vodách (stanovenie zvyškových koncentrácií flotačného činidla vykonal prof. Fečko z Katedry úpravníctví a technológie ochrany životného prostredia HGF VŠB TU Ostrava),
- v skrátenej dobe flotácie, čo v priemyselných podmienkach predstavuje zvýšenie kapacity úpravné,
- v možnosti riadenia procesu flotácie pre požadovanú kvalitu komorového produktu flotácie – popolčeka – tak, aby spĺňal požiadavky pre rôzne možnosti použitia v stavebníctve.

Výsledky flotácie čiernouhoľného popolčeka z výtavných kotlov – z TEKO, o.z. Košice, úložiska Telek demonštrujú aplikáciu flotácie s využitím matematického hodnotenia experimentálnych výsledkov pomocou modelov jej trendu. Základná schéma úpravy je tá istá ako na Obr.č. 1.

Poznámka: Pri naplavovaní popolčeka na odkalisko sa prejavuje gradačné zvrstvenie. Vyjadrené úpravníckou technológiou – uplatňuje sa súpadnosť. Dôsledkom je zmena obsahu sledovaného parametra – zvyškov nespáleného uhlia vyjadreného s.ž. Pretože sa vo vertikálnom smere usadzujú častice s rôznym obsahom zvyškov spáliteľných látok, zo strednej časti odkaliska boli vo vertikálnom smere odobrané vzorky až do hĺbky 1,55 m z vybraných vrstiev:

- vrchnej – mocnosť asi 60 cm, s priemerným obsahom 31,14 % s.ž,
- strednej – mocnosť asi 50 cm, s priemerným obsahom 37,10 % s.ž,
- spodnej – mocnosť asi 45 cm, s priemerným obsahom 25,32 % s.ž.

Celkový priemerný obsah s.ž. v testovanom profile odkaliska bol 32,70 %.

Flotačnými testami boli zisťované:

- optimálne množstvo zberača, resp. flotačného činidla,
- kinetika flotácie, t.j. určenie potrebnej doby flotácie na získanie zvyškov nespáleného uhlia/spáliteľných látok,
- počet prečistných, prípadne kontrolných stupňov,
- stanovenie obsahu s.ž. vo všetkých flotačných produktoch,
- určenie optimálnej schémy flotačného procesu.

Súbor hodnotených popolčekov - ako vstupnej vsádzky do flotácie - mal percentuálny obsah zvyškov spáliteľných látok v intervale 24 – 38 %. Už spomínané STN 722060-70 a ďalšie normy vyžadujú pre použitie v stavebníctve hodnoty, dané triedami (4; 5; 7; 10) % spáliteľných zvyškov, vyjadrených stratou žíhaním – s.ž. Nižší obsah s.ž. umožní ďalšie spôsoby zužitkovania popolčeka. Z toho dôvodu bol pri analýze laboratórnych testov sledovaný:

- percentuálny obsah spáliteľných látok vo flotačnom koncentráte a odpade v čase, a to ako absolútny údaj - frekvencia výskytu,
- percentuálna výťažnosť spáliteľných látok do flotačného koncentrátu v čase ako absolútny i kumulovaný absolútny údaj -distribúcia výskytu,
- percentuálny hmotnostný výnos produktov z flotačnej úpravy v čase – trend očakávaného výnosu. (Parameter času - časového priebehu flotácie - je tiež klasický ukazovateľ rýchlosti flotácie podľa Beloglazova a krivky kinetiky flotácie v diferenciálnom tvare.)

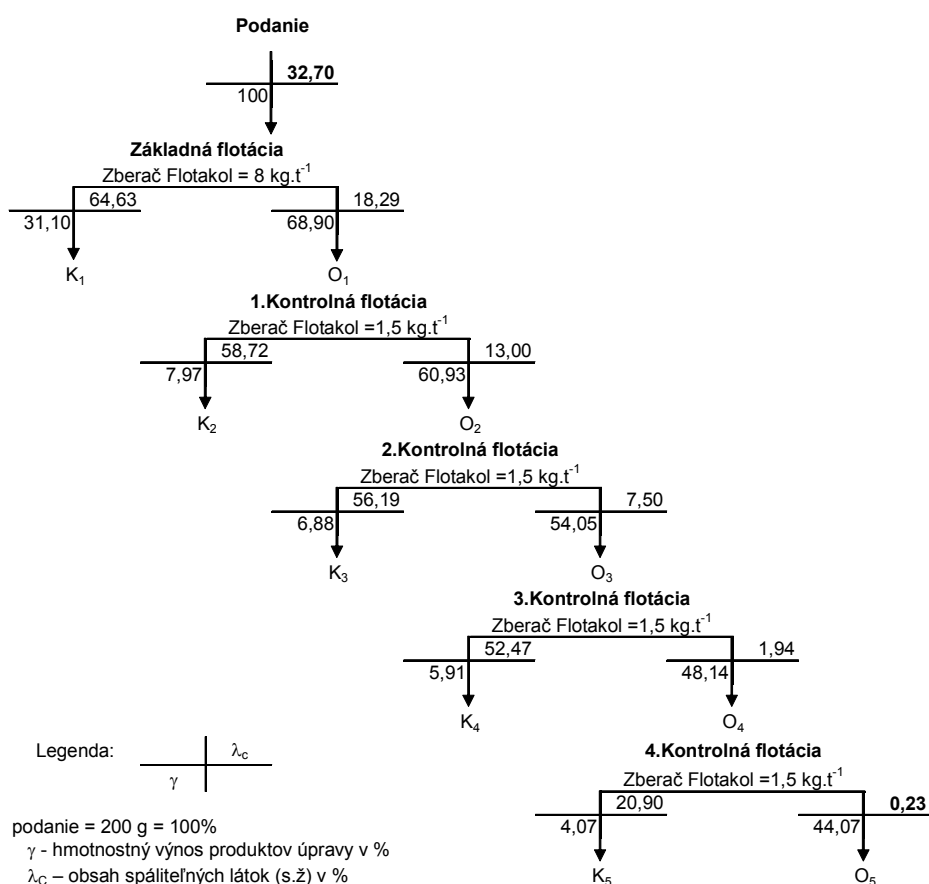
Postup určenia optimálneho množstva zberača/flotačného činidla je demonštrovaný na vzorke zo spodnej vrstvy popolčeka odobraného z odkaliska.

Vzorka bola vsypaná do mixéra, jednu minútu bola premiešavaná vo vode a potom bola pridaná prvá dávka flotačného činidla v dávke  $8 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ . Dve minúty prebiehala agitácia rmutu. Flotácia trvala dovtedy, kým sa na hladine rmutu vytvárala flotačná pena. Po jej zotretí bolo opäť do rmutu pridané flotačné činidlo a agitácia rmutu prebiehala vo flotačnej cele. Tento postup bol opakovaný niekoľkokrát. Flotačný test bol ukončený vtedy, keď

sa po prídavku flotačného činidla na hladine rmutu namiesto bohatej uhoľnej peny vytvorila iba tenká „praskajúca“ vrstvička peny, v ktorej sa iba sporadicky nachádzali čiastočky zvyškov nespáleného uhlia. Po každom prídavku flotačného činidla bola odoberaná flotačná pena, ktorá po vysušení a zväžení bola analyzovaná na stratu žihánim (s.ž.) Po poslednej flotácii bol odobratý „komorový – celový“ produkt, ktorý bol tiež analyzovaný na s.ž. Vyhodnotenie bolo urobené spätným prepočtom. Priebeh flotácie a vývoj získaného hmotnostného výnosu úžitkovej zložky zvyškov nespáleného uhlia/nedopalu v koncentráte a v odpade sú uvedené na schéme na Obr.č. 2 a Obr.č. 3.

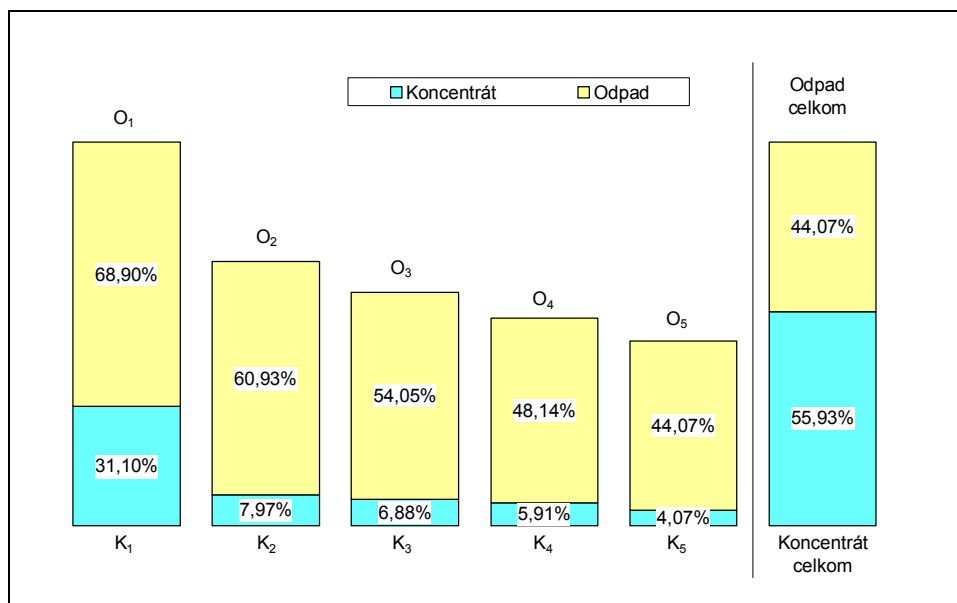
Priebeh flotačného testu potvrdil opodstatnenosť vysokej dávky flotačného činidla (14 kg) pre daný popolček. Uvedené výsledky demonštrujú, ako postupné prídavky flotačného činidla svojou následnou adsorpciou spôsobujú vyflotovanie ďalších častíc nedopalu. Prídavok zberača po 4. kontrolnej flotácii už nemôže ovplyvniť oddelenie spáliteľných zvyškov. Ďalšia – 5.kontrolná flotácia - by znamenala, že by bol flotovaný odpad zo 4.kontrolnej flotácie, ktorý obsahuje len 0,23 % s.ž. (Obr.č. 3). V praxi by to spôsobilo, že do koncentrátu t.j. do penového produktu by okrem zvyškov nespáleného uhlia flotovali tie častice popolčeka, ktoré získali hydrofóbnosť adsorpciou/adhézou novej dávky flotačného činidla. Môžu to byť častice napr. minerálneho novotvaru magnetitu, alebo častice s vyšším obsahom kovu (Fe, Ti) ako je jeho priemerný obsah v popolčeku.

Množstvo flotačného činidla, potrebné na úplné vyflotovanie spáliteľných látok z jednotlivých vrstiev sa pohybuje od 10 do 14 kg.t<sup>-1</sup> popolčeka. Veľká spotreba je vysvetliteľná obsahom zvyškov nespáleného uhlia/nedopalu – okolo 30% - a ich veľkým povrchom, na ktorý sa flotačné činidlo adsorbuje (formou fyzikálnej adsorpcie, alebo iba formou adhézie) a zabezpečí hydrofobizáciu častíc.



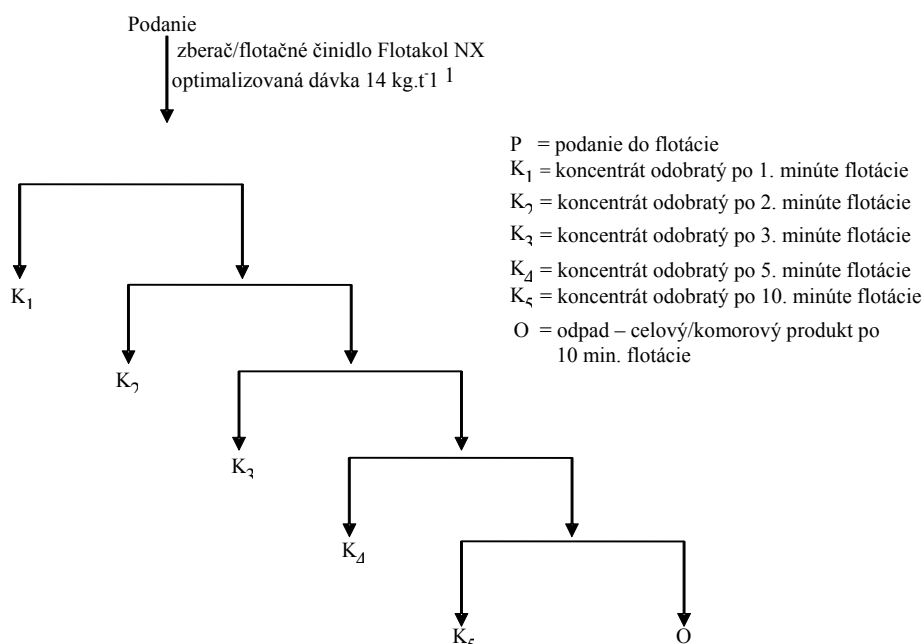
Obr. 2. Schéma priebehu flotácie popolčeka z odkaliska Telek – stanovenie optimálnej dávky flotačného činidla.

Fig. 2. Scheme fly ash flotation course from the sludge bed Telek – the assessment of the optimum quality of flotation reagent.



Obr. 3. Vývoj hmotnostného výnosu penovej a nepenovej zložky flotácie  
 Fig. 3. Development of the weight yield of the froth and nonfroth component of the flotation

Kinetika procesu flotácie zvyškov nespáleného uhlia bola overovaná podľa schémy na Obr.č. 4, výsledky flotácie sú uvedené v Tab.č. 1.



Obr. 4. Schéma overovania kinetiky flotácie  
 Fig. 4. Scheme of the verification of the flotation kinetics

V procese jedného flotačného testu je preukázaná skutočnosť, že pri optimálnej dávke flotačného činidla je proces flotácie prakticky ukončený pred 10 minútou. Určenie potrebnej doby základnej flotácie bolo vykonané nasledovným spôsobom: Agitácia rmutu sa uskutočnila s prídavkom celého potrebného množstva flotačného činidla (viď Obr.č. 2). Po naliatí rmutu po agitácii do flotačnej cely a inštalovaní prívodu vzduchu, bola po uplynutí 1., 2., 3., a 5. minúty flotácie odoberaná flotačná pena.

$\beta_p$  - obsah s.ž. v produkte [%],  $\alpha$  - obsah s.ž. v podaní - vo vzorke popolčeka (26,88 % s.ž.)

Tab. 1. Výsledky flotácie čiernouhoľného popolčeka z úložiska Telek.  
Tab. 1. The Results of black coal fly ash flotation from the sludge bed Telek.

	Doba flotácie [min]	Hmotnostný výnos produktu – $\gamma_p$		Obsah zložky [%] C	Výťažnosť $\varepsilon = \frac{\beta_p}{\alpha} \gamma_p$
		[g]	[%]		[%] C
P	-	126,7	100,00	26,88	100,00
K <sub>1</sub>	1	28,7	22,65	75,37	63,51
K <sub>2</sub>	2	14,1	11,13	71,24	29,50
K <sub>3</sub>	3	4,1	3,24	40,47	4,88
K <sub>4</sub>	4	1,1	0,87	11,06	0,36
K <sub>5</sub>	5	0,7	0,55	3,56	0,07
O <sub>z</sub>	-	78,0	61,56	0,73	1,68

Teoretický vývoj percentuálneho obsahu zvyškov nespáleného uhlia (s.ž) je viazaný na teoretický vývoj spotreby flotačného činidla v procese flotácie, ktorý je získaný z pokusov pre jeho optimalizáciu. Zo zhrnutia podstatných kvantitatívnych výsledkov štúdia flotácie zvyškov nespáleného uhlia vyplývajú údaje prezentované v Tab.č. 2.

Obdobným spôsobom boli vykonané flotačné testy s popolčekom odobraným z jednotlivých výsypiek kotla PK3. Odber bol vykonaný suchou cestou predtým ako bol popolček z jednotlivých výsypiek mokrou cestou dopravený na odkalisko. Výsledky flotačných testov popolčeka sú uvedené v Tab.č. 3.

Tab. 2 Podstatné výsledky flotačných testov získavania zvyškov nespáleného uhlia v čiernouhoľných popolčkoch z výtavného kotla z TEKO Košice.  
Tab. 2 The relevant results of flotation tests of the residuals of non-burnt coal treatment in black coal fly ash flotation from TEKO Košice.

Test číslo	Vstupný obsah spáliteľných látok s.ž. [%]	Čas flotácie [min]	Obsah spáliteľných látok (s.ž) v odpade [%]	Obsah spáliteľných látok (s.ž) v koncentráte [%]	Výťažnosť s.ž. do koncentrátu [%]	Hmotnostný výnos koncentrátu [%]
1	34,34	5	1,01	25,99	98,48	48,5
		10	0,74	8,81	98,93	50,3
		$\delta$	-0,27	-17,18	+0,45	+1,8
2	38,13	5	0,63	18,3	99,18	50,5
		10	0,58	2,6	99,26	51,7
		$\delta$	-0,05	-15,7	+0,08	+1,2
3	26,88	5	0,76	11,06	98,25	37,9
		10	0,73	3,56	98,32	38,4
		$\delta$	-0,03	-7,50	+0,07	+0,5
4	24,09	5	0,25	5,25	99,39	40,1
		10	0,21	1,20	99,49	42,2
		$\delta$	-0,04	-4,05	+0,10	+2,2

Zo stĺpcov pre obsahy spáliteľných látok v odpade a v koncentráte, prípadne aj pre hmotnostný výnos koncentrátu vyplýva, že predlžovanie času flotácie až na 10 minút nemá z praktického hľadiska zmysel. K zníženiu percentuálneho obsahu spáliteľných látok v odpade už temer nedochádza, ani ku zvýšeniu percenta výťažnosti. Naopak, ak by sa flotačný cyklus ponechal v dĺžke 5 - 6 minút, čo by bolo z hľadiska percentuálneho obsahu spáliteľných látok postačujúce, dosiahol by sa tým značný ekonomický efekt - zníženie nákladov na flotáciu, resp. zvýšenie kapacity flotačnej linky takmer o polovicu. Tento trend potvrdzujú výsledky flotačných testov ako popolčeka z odkaliska, tak aj popolčeka odobraného z jednotlivých výsypiek (Tab.č.1 a 2).

Z hodnotenia výsledkov laboratórných testov a z ich formalizácie vyplýva, že optimalizácia dávky hydrofobizujúcej reagentie – flotačného činidla/zberača má technologický, ekologický/ environmentálny a ekonomický efekt, ktorý spočíva najmä v možnosti riadenia priebehu flotácie pre požadovanú kvalitu odpadu na základe jej teoretického priebehu.

Na výsledkoch flotácie jednotlivých vzoriek čiernouhoľného popolčeka z TEKO Košice a čierneho ostravského uhlia môžeme demonštrovať mieru adsorpcie/adhézie flotačného činidla Flotakol NX. Zvyšková koncentrácia zberača Flotakolu NX bola stanovená manganistanovou a dichromanovou metódou ako CHSK – chemická spotreba kyslíka v  $\text{mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ . Celá dávka potrebného zberača bola podaná do agitácie rmutu naraz, agitácia bola uskutočňovaná v mixeri, flotácia prebiehala v laboratórnej 1.litrovej flotačnej cele. Výsledky flotačných testov sú v Tab.č. 3 a sú potvrdením, že dávkovanie Flotakolu NX bolo optimálne.

Tab. 3 Optimálna dávka flotačného činidla Flotakolu NX a jeho zvyšková koncentrácia po flotácii čiernouhoľného popolčeka z TEKO Košice a čierneho uhlia z Ostravska.  
Tab. 3 The optimum quantity of flotation reagent Flotakol NX and its residual concentration after the black coal Fly ash flotation from TEKO Košice and Ostrava black coal.

Vzorka	Strata žíhaním [%]	Spotreba Flotakolu NX [ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$ ]	Zvyšková koncentrácia zmeraná v rmutu základnej flotácie v [%] z pôvodného množstva
Popolček z úložiska			
• vrchná vrstva	34,34	9	11,50
• stredná vrstva	38,13	10	8,22
• spodná vrstva	26,88	6	5,17
Popolček čerstvý	24,09	6	6,75
Čierne uhlie	64,03	0,5	19,84

Pre zistenie vhodného typu matematického modelu vývoja percentuálneho obsahu spáliteľných látok vo flotačnom koncentráte a odpade v závislosti na dobe flotácie sme hodnotili niekoľko rôznych typov. Vo všeobecnosti vychádza, že tento vývoj je popisateľný kvadratickou spline funkciou:  $Y = f \cdot t^2 + g \cdot t + h$ . Iné hodnotené závislosti nedokázali totiž zachytiť:

prudký výkmit sledovaného parametra pri nábehu flotácie už v prvej minúte,

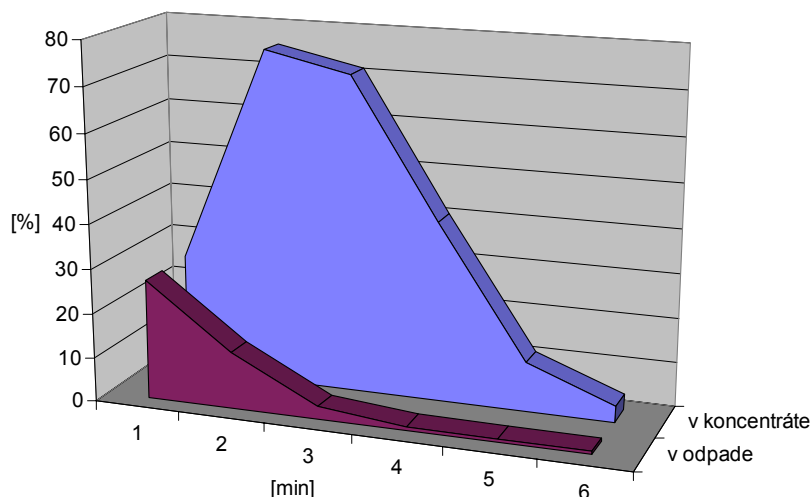
pozvoľné dobiehanie sledovaného parametra od piatej až desiatej minúty flotácie.

Tab.č. 4 obsahuje dané a vypočítané hodnoty nezávisle a závisle premenných a vypočítaných koeficientov spline funkcie pre vložené uzly k. V tejto situácii sme uvažovali s tým, že na začiatku flotácie, v čase  $t = 0$  neexistuje ešte žiadny odpad po flotácii, teda vstupná hodnota obsahu spáliteľných látok v odpade je 0.

$x \equiv t$ [min]	$y \equiv s.L$ [%]	$Y \equiv s.L$ [%]	$k_i$ [min]	$f_i$	$g_i$	$h_i$
0	0,00	15,10	1,6	-13,229	25,909	1,5.10
1	12,68	12,68	2,1	11,378	-52,834	62,994
2	2,84	2,84	2,6	4,949	-25,829	34,639
3	0,90	0,90	10,0	0,009	-0,143	1,247
5	0,76	0,76				
10	0,73	0,73				
$s_{\text{rez}}^2 = 1,39 \cdot 10^{-19}$			extrém	X[min]	Y[min]	
			maxima	0,98	12,27	
			minima	7,83	0,69	

Existuje však druhá možnosť, ak uvažujeme v nulovom čase vstupnú hodnotu spáliteľných látok rovnakú ako má vsádzka. Vtedy je vývoj percentuálneho obsahu spáliteľných látok, popisateľný závislosťou exponenciálneho typu  $T_r = a \cdot \exp(bt + ct^2)$ . Jeho parametre sú:  $a = 28,03$ ;  $b = -1,24$ ;  $c = 0,08$ ; celkový rozptyl 111,79; reziduálny rozptyl 5,57; index korelácie  $I = 0,97$  a hodnota kritéria adekvátnosti  $F = 20,07$  voči kritической hodnote 6,16.

Vzájomný vzťah zmeny percentuálneho obsahu spáliteľných látok v odpade a koncentráte v procese flotácie ilustruje Obr.č.5.



	1	2	3	4	5	6
■ v odpade	26,88	12,68	2,84	0,9	0,76	0,73
■ v koncentráte	26,88	75,37	71,24	40,47	11,06	3,56

Obr. 5. Zmeny percentuálneho obsahu spáliteľných látok v odpade a koncentráte.

Fig. 5. The changes of the percentage content of combustible substances in waste and concentrate.

Pri hodnotení výťažnosti spáliteľných látok do flotačného koncentrátu, ktorej absolútne hodnoty v čase majú tiež typický priebeh, je dôležitý priebeh kumulovaných absolútnych hodnôt. Tento je popísateľný dvoma typmi kriviek, hyperbolicou a exponenciálnou.

Typický tvar hyperbolickej závislosti je  $T_r = a + b.t^{-1} + c.t^{-2}$ , má hodnoty parametrov  $a = 107,99$ ;  $b = -43,89$ ;  $c = 3,31$  a index korelácie  $I = 0,98$ . Tento typ spôsobuje výpočtové problémy pri nábehu. Keďže na začiatku flotácie v čase  $t = 0$  je aj výťažnosť nulová, posunula by sa asymptota, časová os mimo reálne hodnoty (do záporných). Rovnako asymptota rovnobežná s osou  $t$  musí byť maximálne v úrovni  $y = 100\%$ . Pri praktických výsledkoch môže prísť k prekročeniu tejto hodnoty, čo z hľadiska zadania je logický nezmysel. Preto sa zdá technologicky výhodnejšie považovať za model pre výťažnosť spáliteľných látok v čase exponenciálnu závislosť  $T_r = a \cdot \exp(b.t + c.t^2)$ . Jej parametre však nedávajú očakávané výsledky.

Hodnotiť hmotnostný výnos produktov úpravy z hľadiska ich absolútnych hodnôt je tiež vhodné pomocou spline funkcie rovnakého typu. Jedná sa o vzťah odvodený, lebo súčet hmotnostných výnosov koncentrátu a odpadu je  $100\%$ . Pre kumulovaný hmotnostný výnos je vhodná hyperbolicá, resp. exponenciálna závislosť rovnakého typu a s rovnakými problémami ako v predchádzajúcej časti. Pripomíname, že hmotnostný výnos koncentrátu sa pohybuje pri sledovaných vzorkách popolčeka v rozmedzí (50,3; 51,7; 38,4; 42,2)%. Tento kvantitatívny parameter nie je podstatný, ale je vhodné poukázať na to, že kumulovaný hmotnostný výnos odpadu (49,7; 48,3; 61,6; 57,8) % znamená, že prakticky polovicu z celkového množstva čiernouhoľných popolčiekov by bolo možné druhotne využiť v stavebníctve.

Priemyselným flotačným oddelením spáliteľných látok z energetických popolčiekov vzniknú dva produkty – úžitkové zložky:

- flotačný koncentrát, ktorý je recyklovateľný, alebo iným spôsobom použiteľný,
- flotačný odpad, ktorý môže byť zúžitkovateľný v stavebníctve.

V súčasnosti sa na Slovensku vyše 60 % produkcie popolčiekov z energetiky ukladá na odkaliská. Z čiernouhoľných popolčiekov je to takmer 100 %. Priemyselný technologický proces flotačného separovania zvyškov spáliteľných látok z energetických popolčiekov môže byť prínosom, nakoľko úpravou popolčeka - ako odpadu - sa získajú produkty recyklovateľné alebo použiteľné v priemyselných odvetviach. Tým odpadajú problémy s budovaním odkalísk, s úhradou poplatkov za skládkovanie popolčiekov. Recyklovanie flotačného koncentrátu spaľovaním v kotli sa môže uplatniť po jeho premlení. DTG výsledky potvrdili, že rozklad flotačného koncentrátu začína pri teplote  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , pri  $700\text{ }^\circ\text{C}$  došlo k jeho úplnému vyhoreniu (s.ž.=0). Teplota spaľovania vo výtavných kotloch sa pohybuje medzi  $1\ 400$  až  $1\ 550\text{ }^\circ\text{C}$ , teda recyklovateľnosť bude úspešná.



### Záver

Matematické hodnotenie flotácie zvyškov nespáleného uhlia z tuhého odpadu z energetiky – z popolčeka – je prínosom pre optimalizáciu procesu flotačnej úpravy. Cieľom je získanie:

- flotačného koncentráту s maximálnym obsahom s.ž.,
- flotačného odpadu s minimálnym obsahom nedopalu, teda s obsahom s.ž, blízkym 0.

Predložené spôsoby matematického hodnotenia úpravnickeho fyzikálno-chemického procesu flotácie sú dôkazom ich opodstatnenej aplikácie a potvrdzujú, že flotačný proces je jednou z možností premeny odpadu na produkty a ich následné využitie v rôznych priemyselných oblastiach, najčastejšie v stavebníctve.

### Literatúra -References

- Michalíková, F., Floreková, L., Benková, M.: Príspevok k matematickému hodnoteniu kinetiky flotácie popolčekov., Proceedings of the International Conference „Environment and Mineral Processing“, Ostrava, 1994, Part II, p. 255-265.
- Michalíková, F.: Kompletný prvkový rozbor popola z uhlia spaľovaného v SEP – Tepelná energetika Košice, *HZ* č. 2/94.
- Michalíková a kol.: Stanovenie vlastností energetického fluidného popolčeka zo závodu Energetika Třinec, a.s., *HZ* č. 27/94.
- Michalíková, F., Floreková, L., Benková, M.: Flotacija elektrofilterskih pepela: Tehnološke, ekološke i ekonomske mogućnosti/Flotation of Waste Fly Ashes: Technological, Environmental and Economic Possibilities. *Zbornik radova Rudarsko – geološkog fakulteta, sv.34, Transactions of the Faculty of Mining and Geology, Beograd 1995, YU ISSN 0409-0233*
- Michalíková, F., Floreková, L., Benková, M.: Flotation of Slovak Fly Ashes., *Journal Physicochemical Problems of Mineral Processing – Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* – volume 30 ,1996. ISSN 0137-1282 No Indeksu 32213X, p. 49-55.
- Michalíková, F., Floreková, L., Benková, M.: Vlastnosti energetického odpadu – popola., *Využitie technológií pre environmentálne nakladanie. Monografia, Tlačiareň Krivda, 2003, 228 str., ISBN 80-8073-054-7.*