



Wykorzystanie węgla o wysokiej zawartości siarki – przygotowanie czynnika flotacyjnego za pomocą pirolizy

Utilization of high-sulfur coal – preparation of a flotation agent through pyrolysis

*Peter FEČKO¹⁾, Michal GUZIUREK²⁾, Eva PERTILE³⁾, Radmila KUČEROVÁ⁴⁾,
Monika PODEŠVOVÁ⁵⁾, Josef VALEŠ⁶⁾, Barbara TORA⁷⁾*

¹⁾ Prof. Ing., CSc.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University Ostrava; 17.listopadu 15 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: peter.fecko@vsbcz, tel.: (+420) 597 324 168

²⁾ Ing.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University Ostrava; 17.listopadu 15 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: michal.guziurek@vsbcz, tel.: (+420) 597 323 519

³⁾ Mgr, Ph.D.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University Ostrava; 17.listopadu 15 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: eva.pertile@vsbcz, tel.: (+420) 597 325 188

⁴⁾ Doc. Dr. Ing.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University Ostrava; 17.listopadu 15 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: radmila.kucerova@vsb.cz, tel.: (+420) 597 323 339

⁵⁾ Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University Ostrava; 17.listopadu 15 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic

⁶⁾ Institute Brown Coal Research Institute; Budovatelu 2830, 434 37 Most, Czech Republic; e-mail: vales@vuhu.cz, tel.: (+420) 476 208 624

⁷⁾ Dr hab. inż., prof. AGH; Katedra Inżynierii Środowiska i Przeróbki Surowców, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, AGH – Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska; e-mail: tora@agh.edu.pl, tel.: (+48) 12 617 21 89

Streszczenie

W referacie mowa jest o przygotowaniu czynnika flotacyjnego z silnie zsiarczonego węgla brunatnego. Węgiel jest w pierwszej kolejności poddawany pirolizie, a otrzymany pirolityczny płynny produkt jest stosowany jako alternatywny czynnik flotacyjny we flotacji szlamu węgla kamiennego, podczas gdy celem eksperymentu jest otrzymać koncentrat flotacyjny o zawartości popiołu poniżej 10%. Próbkę węgla brunatnego jest również poddawana biodsiarowaniu w celu stwierdzenia, czy zawartość siarki miała jakikolwiek wpływ na uzysk z flotacji.

Słowa kluczowe: Piroliza, flotacja, olej pirolityczny

Wprowadzenie

Piroliza jest procesem termicznego rozpadu materiałów organicznych bez dostępu powietrza. Zasadą pirolizy jest ogrzewanie materiałów powyżej ich temperatury trwałości składników organicznych w nich zawartych, które prowadzi do ich rozszczepienia i utworzenia produktów o niskiej masie cząsteczkowej oraz trwałych pozostałości. Z technologicznego punktu widzenia, procesy pirolityczne mogą być sklasyfikowane według osiąganych temperatur na niskotemperaturowe (poniżej 500°C), średnotemperaturowe (500-800°C) oraz wysokotemperaturowe (powyżej 800°C) [7, 10, 11, 13].

Dominującymi składnikami gazu powstałego podczas pirolizy węgla brunatnego są CO oraz CO₂ co

Summary

The paper deals with preparation of a flotation agent from high-sulfur brown coal. The coal is first pyrolyzed and the pyrolytic liquid product is applied as an alternative flotation agent in the flotation of black-coal slurry, while the aim of the experiment is to obtain flotation concentrate with ash content below 10 %. A sample of brown coal is also treated by means of biodesulfurization in order to determine whether the content of sulfur has any influence on the flotation yields.

Keywords: pyrolysis, flotation, pyrolytic oil

Introduction

Pyrolysis is a thermal decomposition of organic materials under no access of oxygen. The principle of pyrolysis is heating materials over the thermal stability limit of the present organic compounds, which leads to their splitting all the way to stable low-molecular products and solid residues. From the technological point of view, pyrolytic processes may be classified according to the reached temperatures into low-temperature (temperature below 500°C), medium-temperature (500–800°C) and high-temperature (over 800°C). [7, 10, 11, 13]

Pyrolyzing brown coal the dominant constituents of the formed gas products are CO and CO₂ as brown

jest spowodowane dużą ilością tlenu w węglu brunatnym. Uzysk produktu płynnego zależy głównie od klasy węgla. Węgiel średniej klasy nie jest odpowiedni dla procesu pirolizy, dlatego jest on używany w przemyśle do produkcji koksu hutniczego, w produkcji chemicznej do wytwarzania gazów i smoły do pieców koksowniczych. Doskonalszym do pirolizy okazuje się być węgiel o niskiej kaloryczności, lecz dużej zawartości popiołu i wody [3].

Z powodu wysokich temperatur na materiale poddawany pirolizie aktywowane są fizyczno-chemiczne procesy konwersji strukturalnych substancji organicznych na poziomie międzycząsteczkowym natomiast cząsteczki się rozszczepiają [3]. W zależności od uzyskanej temperatury podczas pirolizy można zaobserwować wiele procesów, które mogą zostać podzielone na trzy przedziały temperaturowe. Przy temperaturach sięgających 200°C występuje suszenie, a para wodna formuje się przez fizyczne usunięcie wody. Te procesy są silne endotermiczne. Obszar zwany suchą destylacją zawiera się w przedziale od 200 do 500°C i objawia się silnym rozpadem łańcuchów bocznych w organicznych związkach wielkocząsteczkowych oraz konwersją tych struktur do gazowych i płynnych produktów organicznych i węgla stałego. W fazie gazowej, w temperaturze od 500 do 1200°C, produkty powstałe na skutek suchej destylacji ulegają dalszym rozpadom i transformacjom. Gaz stabilny, jak H₂, CO, CO₂ i CH₄, powstaje zarówno z węgla stałego jak i płynnych związków organicznych [12].

Hayashi i inni (2002) podzielili proces pirolizy na etapy pierwsze i drugie. Uważali oni za główną reakcję formowanie smoły, lekkiego węglowodoru i nieorganicznych gazów, trwałego produktu oraz trwałej pozostałości. Drugimi w kolejności reakcjami miały być: rozszczepienie włączając dealkilację, odtlenianie, aromatyzacja, polimeryzacja oraz formowanie się sadzy. Biorąc pod uwagę typ atmosfery w reaktorze (N₂, CO₂, He₂ itp.) mają również miejsce reakcje z O₂, H₂O, CO₂ i H₂, a wyprodukowana smoła jak i produkt trwały mogą być następnie zgazowane [5].

Reaktywność powietrza atmosferycznego zawierającego wodę w reaktorze pirolitycznym została udowodniona przez Jamil'a i innych (2004), którzy w warunkach szybkiej pirolizy (stopień ogrzewania 1000°C/s) węgla brunatnego w reaktorze z siatką drucianą udowodnili, że reakcyjność formowania, gazyfikowania i krakowania trwałego produktu jest większa w atmosferze. Naukowcy dowiedli również wzrostu w produktach gazowych ilości węgla do poziomu 60% wagowych przy 43% w atmosferze. Innym odkryciem był fakt, że trwała pozostałość po pirolizie węgla brunatnego zawiera znacznie więcej Ca oraz Na niż produkt pirolizy węgla kamiennego oraz, że pierwiastki te biorą udział w powyższych reakcjach wraz z wodą [6].

coal has high oxygen content. The liquid product yields predominantly depend on the coal rank. Medium-rank coal is not very suitable for pyrolysis as it is used in the industry to make metallurgical coke, in chemical production to make substances on the basis of coke-oven gas and tars, etc. It is coal with lower calorific values and higher ash and water contents that is suitable for pyrolysis [3].

Due to the effects of higher temperatures on the pyrolyzed material, activated are physical-chemical processes of structural conversions of organic substances on the level of inter-molecular interactions and the molecules split [3]. In dependence on the reached temperature a number of processes may be observed during pyrolysis, which can be divided into three temperature intervals. At the temperatures up to 200°C drying occurs and water vapour forms via the physical elimination of water. These processes are strongly endothermic. The area of the so-called dry distillation includes the temperatures from 200 to 500°C with prominent splitting-off of side chains from high-molecular organics and conversion of macromolecular structures to gaseous and liquid organic products and solid carbon. In the phase of gas formation, from 500 to 1200°C, the products formed as a result of dry distillation are further split and transformed. Stable gas, such as H₂, CO, CO₂ a CH₄, forms both from the solid carbon as well as from liquid organics [12].

Hayashi et al. (2002) divided the pyrolysis processes into primary and secondary ones. They consider the major reaction to be the formation of tar, light hydrocarbon and inorganic gases, solid product and solid residue. The secondary reactions then are splitting including dealkylation, deoxydation, aromatization, polymerization and formation of black. According to the type of atmosphere in the reactor (N₂, CO₂, He₂ etc.) there are also reactions with O₂, H₂O, CO₂ and H₂ and the generated tar as well as the solid product may further be gasified [5].

The reactivity of atmosphere, which contains water, in the pyrolytic reactor was confirmed by Jamil et al. (2004), who under the conditions of fast pyrolysis (heating rate of 1,000°C/s) of brown coal in a wire-mesh reactor proved the forming solid product in the atmosphere to become more reactive as well as its gasification and cracking. They also identified an increase in gas products as high as 60 wt % of carbon in the feed against 43% in the atmosphere formed by nitrogen. Another finding was that the solid residue of brown coal pyrolysis contains much more Ca and Na than the black coal pyrolysis product, and the elements support the above mentioned reactions along with water [6].

Produkty płynne pirolizy jak olej pirolityczny czy smoła, różnią się w odniesieniu do uzyskanego materiału w przypadku różnych rodzajów pirolizy. Jest to mieszanina skondensowanych węglowodorów zawierających związki aromatyczne z jednym do ośmiu pierścieni wraz z węglowodorami, w których skład wchodzi tlen, azot, siarka itp. Związki heterocykliczne włączając w to azot, siarkę czy tlen nie dominują. Oleje pirolityczne mogą być scharakteryzowane jako utlenione, kompleksowe organiczne ciecze, które w 40% lub w szczególnych przypadkach w 85% są rozpuszczalne w wodzie, kwasach i alkaliach. Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych polarnych takich jak glicerol jest ograniczona, a pirolityczne oleje są relatywnie nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych niepolarnych jak na przykład diesel, benzen, toluen i heksan. Jakkolwiek, oleje pirolityczne mogą być stopniowo mieszane z różnymi paliwami olejowymi. Jeśli chodzi o rodzaje olejów pirolitycznych to mogą być one frakcyjnie klasyfikowane na lekkie, ciężkie i asfalt [9, 15].

Istnieje wiele zastosowań dla olejów pirolitycznych. Obecnie są one przeważnie używane jako paliwo alternatywne. W 1996 roku Perez i Cortez odkryli inne zastosowanie oleju poprzez rozpuszczenie go w NaOH, dzięki czemu otrzymali alkaliczny roztwór smoły, który z kolei zastosowali jako czynnik spieniający we flotacji rud miedzi. Porównali go z olejem sosnowym będącym powszechnie używanym do tego celu. Zużycie alkalicznego roztworu smoły wyniosło 185–206 g/tonę rudy miedzi. Poprzez zastosowanie oleju sosnowego będącego w procesie flotacji stężenie użytecznego składnika i miedzi wyniosło kolejno 83,5% oraz 0,49%. W przypadku alkalicznego roztworu smoły udało się odzyskać 81,7% użytecznego składnika z rudy zawierającej 0,41% miedzi. Mimo, że rezultaty alternatywnego czynnika flotacyjnego są niższe, a jego zużycie wyższe o 40 g/t to jego produkcja jest w przybliżeniu sześć razy tańsza. Używanie takiego oleju w przemyśle znacznie zredukowałoby koszty produkcji [1].

Fecko i inni (2010) prowadzili badania nad zastosowaniem oleju pirolitycznego we flotacji węgla. Pirolizowali oni mieszkankę węgla kamiennego z gumą bądź plastikowymi odpadami, a następnie użyli otrzymanego oleju pirolitycznego w procesie flotacji węgla. Jego wydajność została porównana z czynnikiem flotacyjnym – Montanolem 551. Warunki flotacji były następujące: gęstość pulpy 150 g/l, dawka czynnika flotacyjnego 500 g/l, czas mieszania 1 min, a czas flotacji 5 min. Przeprowadzone eksperymenty sugerowały, że zastosowanie oleju pirolitycznego zmieszanego z Montanolem 551 w stosunku 1:1 pozwoliło na uzysk koncentratu powyżej 90% o zawartości popiołu poniżej 10% [4].

Węgiel brunatny zawiera jednak siarkę w swojej strukturze. Zastosowanie pewnych dodatków pozwa-

The liquid products of pyrolysis, pyrolytic oils or tars, differ in relation to the composition of the processed material and conditions under which pyrolysis takes place. It is a complex mixture of condensed hydrocarbons containing aromatic compounds with one to eight rings along with hydrocarbons including oxygen, nitrogen, sulfur, etc. Heterocyclic compounds incorporating nitrogen, sulfur and oxygen in their structure are low in volume. Pyrolytic oils may be characterized as oxidized, complex organic liquids, which are in 40% or 85% in particular cases soluble in water, acids or alkali. The solubility in polar organic solvents such as glycerol is limited and pyrolytic oils are relatively insoluble in non-polar organic solvents, e.g. diesel, benzene, toluene and hexane. However, pyrolytic oils may be gradually mixed with various fuel oils. According to the type of pyrolytic oil, they may be fractionally classified as light and heavy oils and asphalt [9, 15].

There many application options for pyrolytic oils. At present, they are predominantly used as alternative fuel. Back in 1996 Perez and Cortez found another use for pyrolytic oil as they solved it in NaOH and thus produced alkalic solution of tar and applied it as a flotation agent-frother in the flotation of copper ores. They compared it with pine oil commonly in use. The consumption of the tar's alkalic solution was 185–206 g/t of copper ore. Applying pine oil as a flotation agent in the flotation process the concentrate had 83.5 % of the useful component and the copper content was 0.49%. Using the tar's alkalic solution in flotation, 81.7% of the useful component was recovered from the ore containing 0.41% of copper. Although the results of the alternative flotation agent are slightly lower and its consumption is approximately higher by 40 g/t, its production is roughly six times less expensive. If the oil was used on an industrial basis, significant cost reductions would be achieved [1].

Fecko et al. (2010) researched in the application of pyrolytic oils in coal flotation. They pyrolyzed a mixture of black coal and rubber or waste plastics, and used the obtained pyrolytic oil in the process of coal flotation. Its efficiency was compared with the flotation agent of Montanol 551. The flotation conditions were as follows: pulp density of 150 g/l, flotation agent dose of 500 g/t, agitation time of 1 minute and flotation time of 5 minutes. The carried out flotation experiments implied that applying pyrolytic oil mixed 1:1 with Montanol 551, it was possible to obtain concentrate yield over 90 % with ash content below 10% [4].

However, brown coal includes sulfur in its structure. If undesirable sulfur compounds need to be re-

la na zmniejszenie ilości związków siarki w produktach pirolizy. Na przykład, amerykański patent nr 4,747,938 zgłoszony przez M.R. Khana (1988) dotyczy niskotemperaturowej pirolizy węgla i oleju łupkowego w obecności związków wapnia. Dodanie CaO (bądź CaCO_3 lub Fe_2O_3) w ilości 5–21% wagi wsadu pirolitycznego powoduje zmniejszenie zawartości siarki w produkcie płynnym (smole) z początkowej wynoszącej 0,72% o 7–50%, podczas gdy zawartość H_2S w produkcie gazowym została zredukowana z 3,7% o 97% [14].

Dodatki zostały również poddane polemice przez Li i Li Guan (2003), którzy zmniejszyli zawartość siarki w produktach płynnych i gazowych dzięki CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bądź CaO. Produkt gazowy został uwolniony od siarki w formie CaS, która została następnie uwięziona w trwałej pozostałości. Mimo redukcji ilości siarki w produkcie gazowym, jego uzysk również zmalał. Autorzy uważają, że jest to spowodowane przez dodatki bazujące na Ca zachowujące się jak katalizatory powodujące rozpad. [2] Dlatego też odsiarczanie bakteryjne ma swój udział w eksperymencie opisanym w tym referacie. Tym sposobem zarówno liczba emitowanych związków siarki zostaje zredukowana podczas pirolizy bez ograniczania tworzenia się z powodu dodatku wapna smoły, jak również przy porównywaniu wyników flotacji staje się możliwe dowiedzenie się, czy zawartość siarki wpływa na uzysk procesu.

Celem eksperymentu jest użycie wysokosiarkowego węgla brunatnego w celu przygotowania alternatywnego czynnika flotacyjnego. Próbkę węgla brunatnego są poddawane pirolizie, a otrzymane płynne produkty stosuje się we flotacji węgla kamiennego. W celu dowiedzenia się, czy zawartość siarki ma jakikolwiek wpływ na uzysk koncentratu lub zawartość popiołu, stosuje się odsiarczanie bakteryjne węgla brunatnego za pomocą *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Metody

Próbki węgla brunatnego z regionu Sokolov w Czechach zostały otrzymane z kompanii Sokolovska uhelna, pokład Antonin w kopalni Jiří. Ten pokład węgla znany jest z występowania liptodetrynitów oraz liptobiolitu wraz z węglem humusowym. W górnych partiach pokładu dominujący jest węgiel ksylitowy natomiast węgiel detrytowy dominuje w niższych partiach pokładu. Węgiel jest uzyskiwany z trzeciego wydobycia powyżej części oznaczonej jako 30. Jest on bogaty w siarkę i zawiera piryty.

W celu uzyskania próbek zidentyfikowania charakteru mineralogiczno-petrologicznego próbki przygotowano cienkie przekroje zgodnie z normą CSN ISO 7404-2. Analiza macerału została przeprowadzona na wypolerowanej próbce zgodnie z normą

produced in the pyrolysis products, this may be achieved applying certain additives. For example, a US patent No. 4,747,938 filed by M. R. Khan (1988) deals with low-temperature pyrolysis of coal and oil shale in the presence of calcium compounds. Adding CaO (alternatively CaCO_3 or Fe_2O_3) amounting to 5–21% (as high as 35% in case of Fe_2O_3) of charge weight into the pyrolysis reactor, the sulfur content in the liquid product (tar) was reduced from the initial 0.72% by 7–50%, while the content of H_2S in the gas product was reduced from 3.7% by over 97% [14].

However, additives are disputed by an experiment carried out by Guan, Li and Li (2003) who decreased the sulfur content in the liquid and gas products by CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or CaO. The gas product was rid of sulfur in the form of CaS which was then trapped in the solid residue. Despite reducing the sulfur content in the liquid product, its yield dropped too. The authors claim this being caused by the Ca-based additives' surface acting as a catalyst causing its decomposition. [2] This is the reason why bacterial desulfurization makes part of the experiment described in this paper. This way the amounts of sulfur compound emissions get reduced during pyrolysis without limiting the volumes of forming tar due to lime additives as well as comparing the flotation results it is possible to find out whether the sulfur content influences its yields.

The aim of the experiment is to use high-sulfur brown coal to prepare alternative flotation agents. The brown coal samples are subjected to pyrolysis and the obtained liquid products are used in the flotation of black-coal slurry. In order to find out whether sulfur content has any influence on the concentrate's yield or its ash content, bacterial desulfurization of a brown coal sample applying *Acidithiobacillus ferrooxidans* makes part of the experiment.

Methods

The brown coal samples from the Sokolov Region in the Czech Republic are obtained from the company of Sokolovska uhelna, the Seam of Antonin of Jiří Mine. This coal seam is characteristic for the alternation of liptodetrites and liptobiolites with darker humites. In the upper parts of the seam the xylitic component prevails and the detritic component dominates towards the lower section of the seam. Coal is drawn from the third coal cut above the parting labelled 30. This coal is rich in sulfur and contains pyrite.

In order to identify the mineralogical-petrologic character of the coal sample, thin sections are prepared according to CSN ISO 7404-2 Standard. The maceral analysis is conducted on grain polished specimen according to Standard CSN ISO 7404-3. The petro-

CSN ISO 7404-3. Analiza petrograficzna odbyła się przy użyciu mikroskopu NU2 Carla Zeissa Jena w zanurzeniu w oleju przy $n_D = 1,515$, $\lambda = 546$ nm oraz temperaturze 20°C.

Próbki poddano rozgniecione w kruszarce szczękowej (Zelba, Spiska Nova Ves), następnie węgiel jest rozdrabniany w mniejszej kruszarce, a właściwy wymagany rozmiar uzyskuje się za pomocą przesiewania na przesiewaczu Retsch AS 200. Uzyskane ziarna wielkości poniżej 0,5 mm są odpowiednie do ługowania bakteryjnego. Biorąc pod uwagę lepsze operowanie próbkami, frakcja w przedziale 0,5 do 3 mm używana jest do pirolizy w przypadku próbek nieodsiarzonego węgla brunatnego z rejonu kopalni Jiří, który nie jest stosowany w ługowaniu bakteryjnym. Frakcje nie spełniające wymagań są poddawane dalszej obróbce w młynie wibracyjnym VM4-386.

Do ługowania bakteryjnego stosuje się próbki węgla wielkości cząstek poniżej 0,5 mm. Taki rozmiar cząstek jest właściwy dla bioługowania podobnie jak i dla pirolizy w reaktorze opisanej poniżej. Wsadem jest tutaj 500 g węgla umieszczonego w 10 litrowym reaktorze. Do reaktora dodaje się 7 litrów czynnika 9K wolnego od $FeSO_4$ i miesza go w celu ujednorodnienia zawiesiny, a na koniec 1100 ml uprzednio przygotowanego roztworu zawierającego *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Stężenie bakterii wynosi 10^9 w 1 ml roztworu. Proces ługowania bakteryjnego trwa 28 dni w temperaturze laboratoryjnej. Wartość pH w zawieszynie jest mierzona laboratoryjnym pehametrem WTW pH 330 i podczas całego procesu jest utrzymywana w optymalnej wartości 1,8–2,2 dzięki zastosowaniu 5 mol/l H_2SO_4 . Po ługowaniu próbki węgla są myte, suszone i poddawane chemicznej analizie w Instytucie Badawczym Węgla Brunatnego w Most.

Obie, odsiarzona i nieodsiarzona próbka węgla, są używane do testów pirolitycznych realizowanych w Institute of Rock Structure and Mechanics of Science of the CR w Pradze (USMH AV CR). Wspomniane wcześniej stanowisko z pirolityczną jednostką laboratoryjną jest używane do tego badania. Proces podgrzewania kontrolowany jest przez mikroprocesor, a uzyskane wyniki zapisywane na komputerze. Rdzeniem pieca o mocy 2,6 kW jest pionowa ceramiczna rura o średnicy 85 mm i długości 500 mm, na którą z kolei nakreślony jest kanталowy przewód ($\varphi = 1,5$ mm). Rura umiejscowiona jest w stalowym płaszczu zamkniętym metalowym spodem i przykrywą oraz posiada ceramiczne wyłożenie. Zamknięcie diatomowe odgrywa rolę izolacji elektrycznej i termicznej. Aparat reakcyjny wykonany jest z kwarcowej rury z uszczelnionym dnem i ma średnicę 60 mm oraz długość 500 mm. Lotne produkty są odprowadzane z reaktora do oddzielnego obszaru (pojemnik ochłodnic). Skroplone płynne produkty są magazynowane

graphic analysis is carried out using a NU 2 microscope of Carl Zeiss Jena in oil immersion at $n_D = 1.515$, $\lambda = 546$ nm and the temperature of 20°C.

The drawn samples are first crushed in a jaw crusher (Zelba, Spisska Nova Ves), next the coal is crushed in a smaller crusher and the required particle size is obtained by means of sieving on a control sieve shaker Retsch AS 200 below 0.5 mm required for bacterial leaching. Considering better handling of the samples, 0.5 to 3 mm fraction is used for pyrolysis in case of the non-desulfurized brown coal sample from the locality of Jiří Mine, which is not subjected to bacterial leaching. The fractions not meeting the requirements are further ground in a laboratory vibration mill VM4-386.

For the bacterial leaching tests, the coal sample is ground to 100 % particle size below 0.5 mm. This particle size is suitable for bacterial leaching as well as this is the minimum size suitable for pyrolysis in the reactor described below. The charge of the sample is 500 g of coal placed in a ten-litre reactor. Adding 7 litres of 9K medium free of $FeSO_4$ and subsequent stirring to homogenize the suspension, 1,100 ml of pre-cultured bacterial culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, is inserted in the reactor. The concentration is 10^9 bacteria in 1 ml of the bacterial solution. The leaching process lasts for 28 days at the laboratory temperature. The pH value in the suspension is measured by a laboratory pH metre WTW pH 330 and during the overall process it is kept at an optimal value from 1.8 to 2.2 by means of 5 mol/l H_2SO_4 . After leaching the coal samples are washed, dried and undergo a chemical analysis in the Brown Coal Research Institute in Most.

Both the desulfurized and non-desulfurized coal samples are used for the tests of pyrolysis implemented at the Institute of Rock Structure and Mechanics of the Academy of Sciences of the CR in Prague (USMH AV CR). A laboratory pyrolytic unit, set up at the aforementioned workplace, is used. The heating process is controlled by a microprocessor and the obtained data are recorded in a computer. The core of the oven of 2.6 kW output is a vertical ceramic tube of 85 mm diameter and length of 500 mm, onto which a kanthal wire is wound up outwards ($\varphi = 1.5$ mm). The tube is placed in a steel shell shut off by a metal bottom and top and has a ceramic lining. Diatomite closing plays the role of thermal and electric insulation. The reactor is made up by a quartz tube with a sealed bottom, diameter of 60 mm and length of 500 mm. Volatile products are conducted away from the reactor into a separation section (a flask and cooler). The condensed liquid products are collected

w zbiorniku poniżej chłodnicy, a schłodzony pirolityczny gaz zostaje uwięziony w pojemniku do tego przeznaczonym (ASIO s.r.o. Brno). Chłodzenie jest zapewniane przy zewnętrznej jednostkę chłodzącą (FRIGERA Kolin). Temperatura czynnika chłodzącego (etanol) wynosi -10°C . Diagram jednostki pirolitycznej przedstawia rysunek 1 [8].

Waga próbki poddawanej pirolizie wynosi 100 g. Ze względu na zastosowaną technologię odsiarczania, rozmiar cząstek mieści się poniżej 0,5 mm. W przypadku nieodsieczanej próbki węgla brunatnego z kopalni Jiří, rozmiar cząstek wynosi od 0,5 do 3 mm. Stopień podgrzewania wynosi $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do osiągnięcia końcowej temperatury 900°C , którą utrzymuje się przez 30 min.

Płynne produkty pirolizy analizuje się w laboratoriach VSB-TU w Ostrawie używając spektrometru FT-IR, model Nicole NEXUS 470 (ThermoElectron, USA). Próbkę są mierzone przy użyciu pojedynczego odbicia krystalicznego germanu (próbka jest umieszczana na kryształ ATR i badana). Widma mierzone się w przedziale $4\,000\text{--}675\text{ cm}^{-1}$ robiąc 512 skanów w rozdzielczości 8 cm^{-1} . Odczytane spektra są modyfikowane poprzez usunięcie pasm CO_2 (około $2\,300\text{ cm}^{-1}$), korekcja ATR dokonywana jest w celu uzyskania spektrów transmisyjnych, a linia podstawowa automatycznie umieszczana jest pomiędzy nimi.

W celu zbadania olejów flotacyjnych porównano ich wydajność do czynnika flotacyjnego, którym był w tym przypadku Montanol 800. Testy flotacyjne zostały przeprowadzone w laboratorium należącym do Institute of Environmental Engineering of VSB-TU w Ostrawie

in a flask below the cooler, and the cooled pyrolytic gas is trapped in a gas holder (ASIO s.r.o. Brno). Cooling is ensured by an outside condensing cooling unit (FRIGERA Kolin). The temperature of the cooling medium (ethanol) is -10°C . A diagram of the pyrolytic unit is in Figure 1 [8].

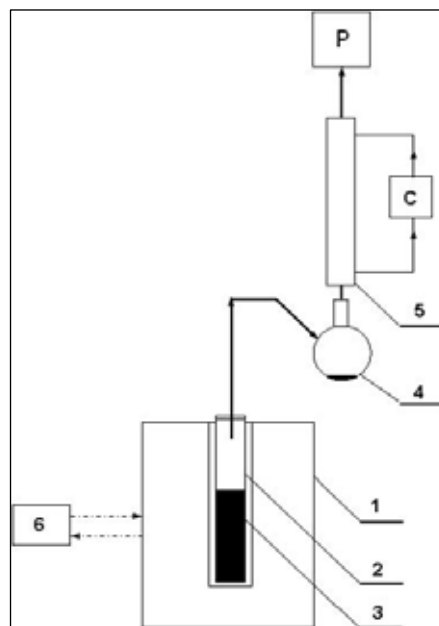
The sample charge for the tests of pyrolysis is 100 g. Because of the applied desulfurization technology, the particle size is 100 % below 0.5 mm. In case of the non-desulfurized brown coal sample from the locality of Jiří Mine, the particle size is from 0.5 to 3 mm. The heating rate is $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to the final temperature of 900°C and the holding time is 30 min.

The liquid pyrolytic products are analyzed in the laboratories of VSB-TU Ostrava using an FT-IR spectrometer Nicolet NEXUS 470 (ThermoElectron, USA). The samples are measured using the single reflection ATR germanium crystal technique (the sample is dripped on an ATR crystal and measured consequently). The spectra are measured within $4,000\text{--}675\text{ cm}^{-1}$ doing 512 scans in resolution of 8 cm^{-1} . The read spectra are modified removing the bands of CO_2 (around $2,300\text{ cm}^{-1}$), an ATR correction is made in order to obtain transmission spectra and the basic line is automatically interlaid.

In order to test the flotation oils, the efficiency of the obtained pyrolytic oils is compared with the flotation agent of Montanol 800. The flotation tests are implemented in the laboratory of the Institute of Environmental Engineering of VSB-TU Ostrava

Uwagi:

- 1) pionowy piec rury;
- 2) reaktor kwarcowy;
- 3) próbki poddane pirolizie;
- 4) kolba z produktami płynnymi;
- 5) chłodnicy;
- 6) programowalny regulator temperatury;
- P) pojemnik gazu z rejestracją objętości gazu;
- C) układ chłodzenia.



Notes:

- 1) vertical tube oven;
- 2) quartz reactor;
- 3) pyrolyzed sample;
- 4) flask with liquid products;
- 5) cooler;
- 6) programmable temperature control unit;
- P) gas holder with gas volume registration;
- C) cooling unit.

Rys. 1
Schemat jednostki pirolitycznej [8]

Fig. 1
A diagram of the pyrolytic unit [8]

stosując do tego urządzenie flotacyjne VRF-1 będące produktem RD Pribram. Szlam węgla kamiennego pochodzący ze zbiornika na odpady w regionie Ostrawa-Karvina użyto do testów flotacyjnych. Na początku flotacja jest przeprowadzana przy użyciu odpowiedniego czynnika flotacyjnego jakim jest Montanol 800, a następnie czynniki flotacyjne są mieszane w różnych proporcjach zaczynając od 4:1 do 0:5 (Montanol 800 : olej pirolizowy). Wraz z przebiegiem testów gęstość pulpy była równa 150g/l, dawka czynnika flotacyjnego wyniosła 500 g/t, czas mieszania 1 minuta, a czas flotacji 5 minut. Otrzymane koncentraty są szacowane pod względem zawartości popiołu jak również uzysku.

Wyniki

Wyniki analizy petrograficznej

Kompozycja macerałowa węgla jest jedną z cech charakterystycznych odpowiedzialną za jego szeroki zakres różnorodności właściwości fizykochemicznych. Dlatego też przydatne staje się dokładne poznanie kompozycji macerału zanim zostanie on poddany dalszej utylizacji, a zwłaszcza spalaniu.

Analiza petrograficzna została przeprowadzona na próbce węgla brunatnego, którego współczynnik odbicia równy jest $R_0 = 0.34\%$. Macerał składa się w 92% z huminitu (z którego 2% stanowi atrynit, 97% densynit, 6% tekstynit, 38% ulminit, 1% melinit oraz 3% korpohuminit), 6% leptynitu oraz 2% substancji mineralnej.

Próbka jest charakteryzuje się wysoką zawartością huminitu, niską liptynitu, a co więcej, jest minimalnie zmineralizowana. Wyróżnia się powszechnym występowaniem form żelowych huminito-densynitu (rysunek 2), ulmanitu (rysunek 3), melinitu oraz korpohuminitu, atrynitu i tekstynitu.

using a laboratory agitation flotation machine VRF-1, a product of RD Pribram. Black-coal slurry from Lazy Mine tailings pond in the Ostrava-Karvina District is used for the flotation tests. First, flotation is conducted using the reference flotation agent of Montanol 800 and next, the flotation agents are mutually mixed in various proportions, from 4:1 to 0:5 (Montanol 800 : pyrolytic oil). During the flotation tests, the pulp density is 150 g/l, flotation agent dose is 500 g/t, agitation time is 1 minute and the flotation time is 5 minutes. The individual obtained concentrates are evaluated both for ash content as well as for mass yields of the concentrates.

Results

Results of petrographic analysis

Along with rank, the maceral composition of coal is one of the characteristics responsible for the wide range of variability in the physical-chemical properties of coal. It is therefore useful to understand the coal maceral composition before further utilisation of the sample, particularly in combustion.

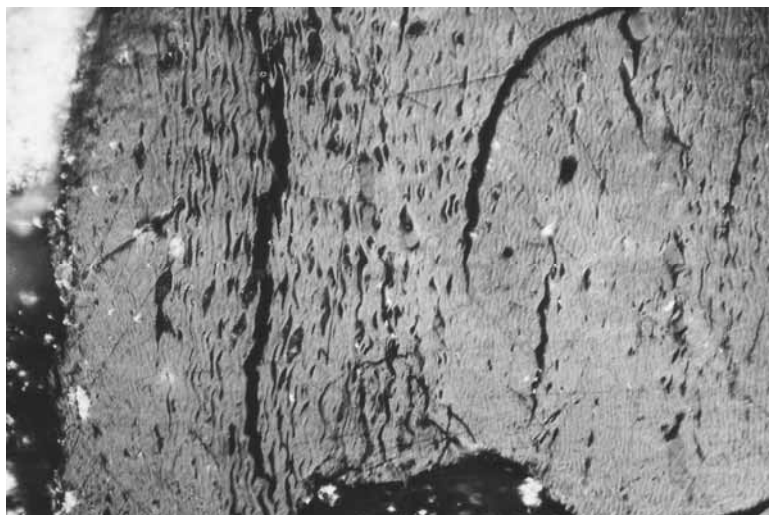
A petrographic analysis is carried out with the tested brown coal sample, whose reflectance is $R_0 = 0.34\%$. The maceral composition totals to 92% of huminite (out of which attrinite amounts to 2%, densinite 97%, textinite 6%, ulminite 38%, gelinite 1% and corpohuminitite 3%), 6% of liptinite and 2% of mineral matter.

The sample is characteristic for a high content of huminite with low liptinite and it is mineralized in a minimum way. It is distinguished for the prevalence of gel forms of huminite-densinite (Figure 2), ulminite (Figure 3), gelinite and corpohuminitite, attrinite and textinite.



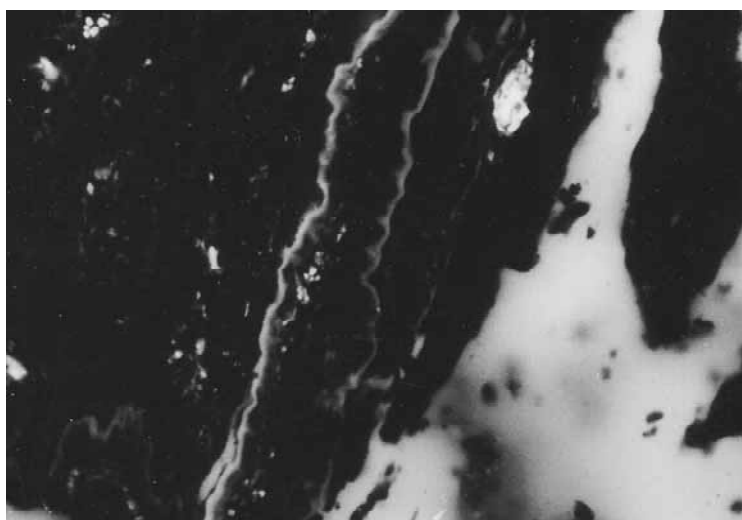
Rys. 2
Poszczerpiony sklerotynit, rezynit z FeS_2 i formy framboidalne densynitu

Fig. 2
Jagged sclerotinite, resinite with FeS_2 and framboids in densinite



Rys. 3
Ulmanit

Fig. 3
Ulminite



Rys. 4
Kutynit

Fig. 4
Cutinite

Analiza fluorescencyjna określa zawartość kuty-
nitu (rysunek 4), fluorynitu, sporynitu, liptodetrynitu
oraz rezynitu w próbce. Wśród macerałów inertynitu
wykryto również zarodniki funginitu.

Wyniki analizy petrograficznej sugerują, że śred-
niej rangi węgiel brunatny zawiera duże ilości siarki.

Wyniki ługowania bakteriynego

Tabela 1 zestawia wyniki testów ługowania bak-
teryjnego.

Okazuje się, że 57,82% całkowitej siarki może być
usunięte, dzięki czemu jej zawartość może być zredu-
kowana z początkowej 3,58% do 1,51%. Najtrudniej-
szą do usunięcia siarką jest ta posiadająca organiczne
ograniczenie, przez co usuwa się jej około 35%.

A fluorescence analysis determines cutinite (Fi-
gure 4), fluorinite, sporinite, liptodetrinite and resi-
ninite in the sample. Among the inertinite macerals
rare spores of sclerotinite fungi are also identified.

The results of the petrologic analysis imply that
it is medium rank, jellied brown coal of a detroxylytic
character with high sulfur content.

Results of bacterial leaching

Table 1 summarizes the results of bacterial leach-
ing tests.

The results of bacterial leaching reveal that
57.82% of total sulfur may be removed and its
content may thus be reduced from the initial 3.58%
to 1.51%. The most difficult sulfur to remove is or-
ganically bound, i.e. a removal of about 35%.

Wyniki testów pirolitycznych

Tabela 2 przedstawia uzyski poszczególnych produktów pirolitycznych.

Jak wynika z tabeli 2, dodatek 100 g nieodsiarzonego węgla brunatnego dostarcza niemal 50 g produktu płynnego, natomiast w przypadku 100 g odsiarzonego węgla brunatnego dostaje się 35,40 g płynnego produktu pirolizy. Biorąc pod uwagę fakt, że próbki są różnych rozmiarów cząsteczkowych, może istnieć pewien wpływ na poszczególne uzyski produktu.

Wyniki analizy FT-IR

Wykresy na rysunkach 5 i 6 pokazują wyniki analizy FTIR płynnych produktów pochodzących od nieodsiarzonego i odsiarzonego węgla brunatnego.

Na spektrach widoczne są następujące pasma (rysunki 5 i 6):

- 3400 cm^{-1} – drgania rozciągające grupy –OH,
- 2960 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} – drgania rozciągające grup –CH₃, –CH₂ w węglowodorach alifatycznych,
- 2720 cm^{-1} – drgania rozciągające grupy –CH w aldehydach,
- 1680 cm^{-1} – drgania rozciągające grupy C=O w nienasyconych lub aromatycznych aldehydach i/lub ketonach,
- 1600 cm^{-1} – drgania walencyjne wiązania C=C w węglowodorach aromatycznych,
- 1455 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} – drgania deformacyjne grup –CH₃, –CH₂ w węglowodorach alifatycznych,

Results of pyrolysis tests

Table 2 below states the yields of the individual pyrolytic products.

As clear from Table 2, a 100 gram charge of nondesulfurized brown coal provides almost 50 g of liquid product and a 100-gram charge of desulfurized brown coal provides 35.40 g of liquid product of pyrolysis. Considering the fact the samples are of different particle sizes, there may be a possible influence of the individual product yields in this respect.

Results of FTIR analyses

Figures 5 and 6 show the outputs of the FTIR analyses of the pyrolytic liquid products of both the nondesulfurized brown coal and desulfurized brown coal samples.

The following important bands are apparent on both the spectra (Figures 5 and 6):

- 3,400 cm^{-1} – valence vibrations of –OH water group,
- 2,960 cm^{-1} , 2,925 cm^{-1} , 2,855 cm^{-1} – valence vibrations of group –CH₃ a –CH₂ in aliphatic hydrocarbons,
- 2,720 cm^{-1} – valence vibrations of group –CH in aldehydes,
- 1,680 cm^{-1} – valence vibrations of group C=O in unsaturated or aromatic aldehydes and/or ketones,
- 1,600 cm^{-1} – valence vibrations of bond C=C in aromatic hydrocarbons,
- 1,455 cm^{-1} , 1,380 cm^{-1} – deformation vibrations of group –CH₃ a –CH₂ in aliphatic hydrocarbons,

Tabela 1
Rezultaty ługowania bakteryjnego

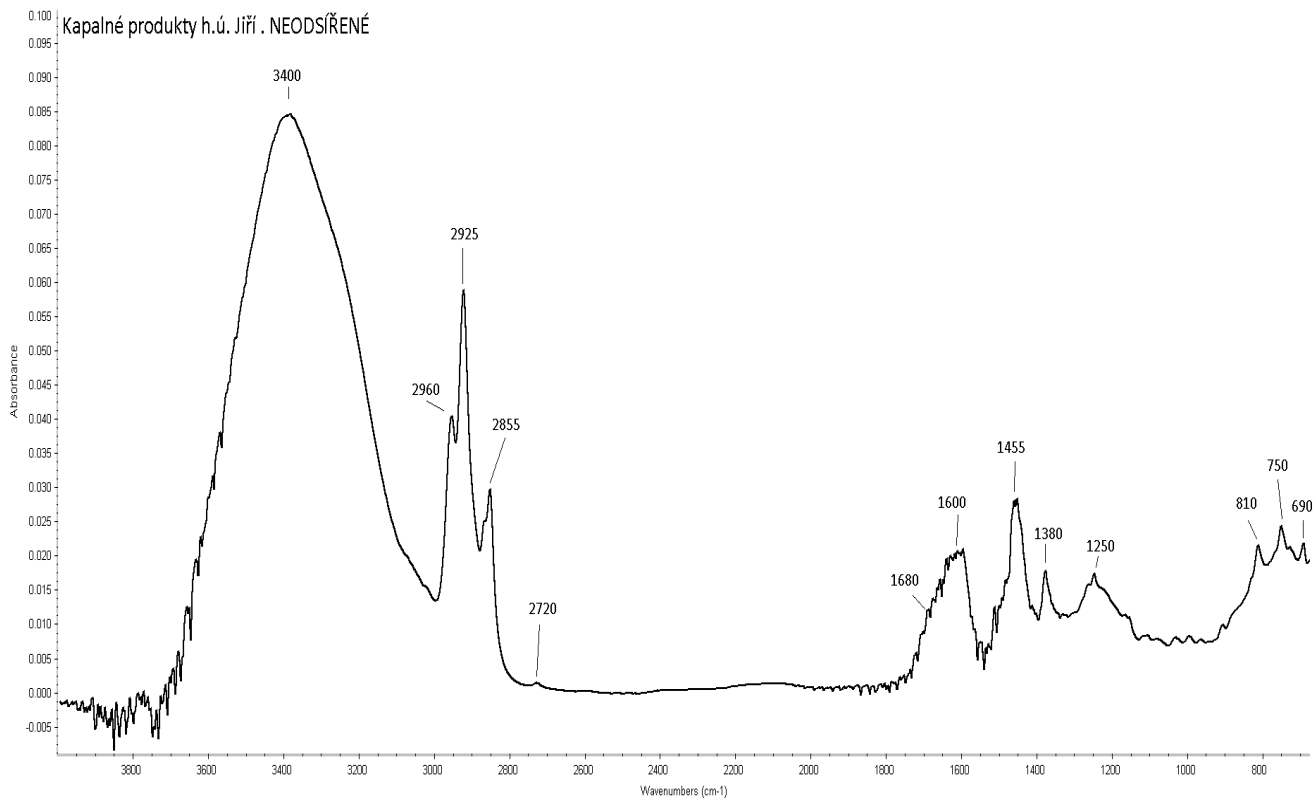
Table 1
Results of bacterial leaching

Siarka Sulfur	Przed ługowaniem [%] Prior to leaching [%]	Po ługowaniu [%] After leaching [%]	Odsiarczanie [%] Sulfur removal [%]
S _c	3,58	1,51	57,82
S _s	1,20	0,48	60,00
S _p	2,10	0,85	59,52
S _o	0,28	0,18	35,71

Tabela 2
Końcowe masy produktów pirolizy

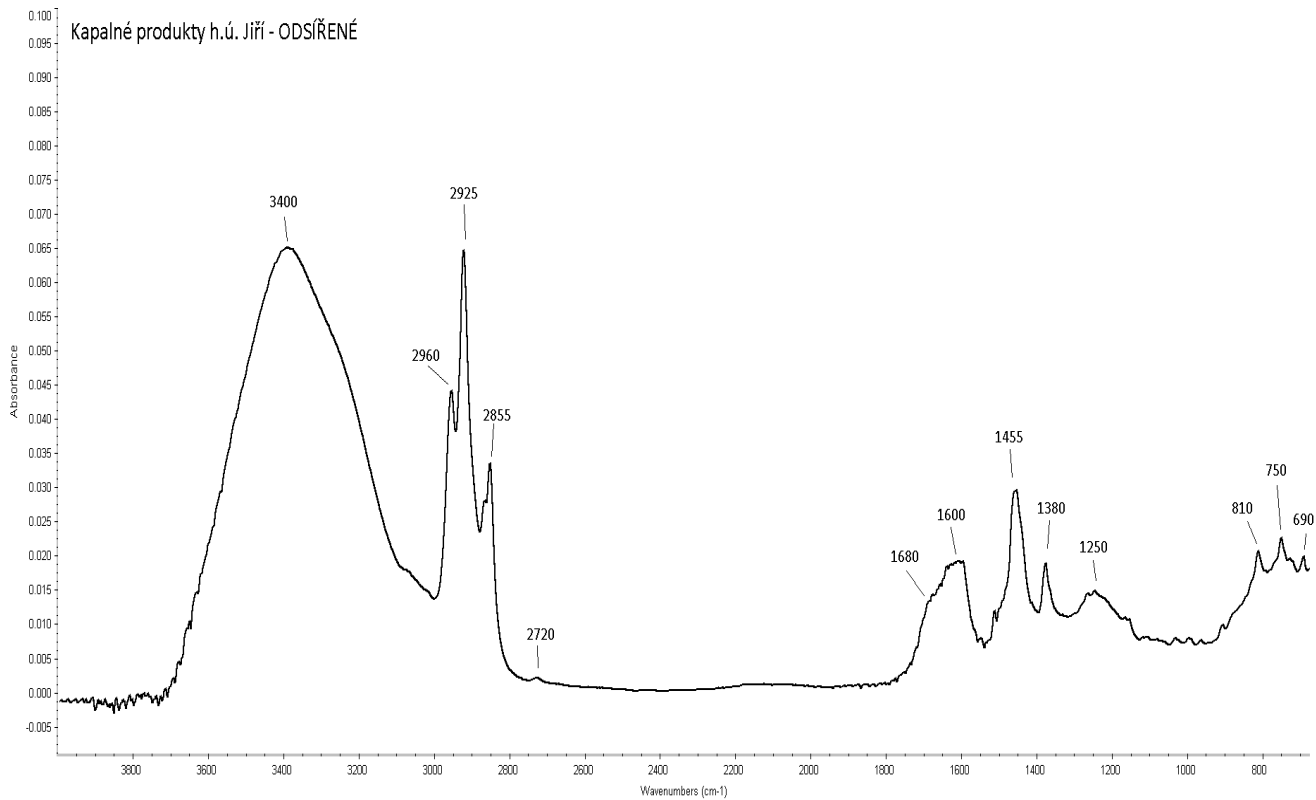
Table 2
Final mass of the pyrolytic products

Próbka Sample	Wsad [g] Charge [g]	Koks [g] Coke [g]	Produkty płynne [g] Liquid products [g]	Gaz [g] Gas [g]
Kopalnia Jiří, nieodsiarczona (–3 mm) Jiří Mine, non-desulfurized (–3 mm)	100,00	37,14	49,59	8,30
Kopalnia Jiří, odsiarczona (–0,5 mm) Jiří Mine, desulfurized (–0,5 mm)	100,00	48,48	35,40	10,20



Rys. 5
Widmo IR nieodsiarconej próbki produktu płynnego

Fig. 5
IR spectrum of the nondesulfurized sample liquid product



Rys. 6
Widmo IR odsiarconej próbki produktu płynnego

Fig. 6
IR spectrum of the desulfurized sample liquid product

- 1250 cm⁻¹ – drgania deformacyjne grupy –OH w fenolach,
- 810 cm⁻¹, 750 cm⁻¹, 690 cm⁻¹ – drgania nie-płaskie deformacyjne wiązania C–H w węglowodorach aromatycznych.

Na spektrach można dostrzec, że próbki są bogate w węglowodory alifatyczne. W próbkach dominującymi są dłuższe łańcuchy węglowodorów alifatycznych (pasmo 2925 cm⁻¹ należące do asymetrycznego drgania rozciągającego grupy –CH₂ jest znacznie intensywniejsze niż pasmo 2960 cm⁻¹ będące asymetrycznym drganiem rozciągającym grupy –CH₃).

Próbki zawierają również wodę, o czym świadczy pasmo znajdujące się w okolicach 3400 cm⁻¹ (włączając w to niewielkie pasmo powyżej 3500 cm⁻¹), jak również pasma w pobliżu 1600 cm⁻¹ oraz zwiększona linia podstawowa spektrum poniżej liczby falowej 1000 cm⁻¹.

W spektrach próbek wysokoprawdopodobne są pasma węglowodorów aromatycznych, fenoli oraz nienasyconych bądź aromatycznych aldehydów lub ketonów. Ich bliższa analiza jest trudna ze względu na obecność pasm wody w obu spektrach.

Spektra obu próbek zawierają identyczne pasma. Możliwe jest stwierdzenie na podstawie spektrów, że nieodsiarczona próbka węgla brunatnego zawiera większe ilości wody niż odsiarczony węgiel.

Ponieważ olej napędowy, który zawiera nasycone węglowodory i kilka procent węglowodorów aromatycznych, może być zastosowany we flotacji węgla (Zhu i inni, 2009), istnieje możliwość użycia pirolitycznych olejów we flotacji ze względu na fakt, że powyższe spektra wykazują analogiczny skład.

Flotacja – wyniki eksperymentów

Tabele 3 oraz 4 pokazują wyniki eksperymentów.

Tabela 3 podsumowuje wyniki flotacji, gdy szlam węgla kamiennego z Lazy Mine poddawany jest flotacji przy użyciu czynnika flotacyjnego w formie pirolitycznego oleju pochodzącego z nieodsiarzonego węgla brunatnego. Biorąc pod uwagę wyniki testów 1–4, zmieszanie konwencjonalnego czynnika flotacyjnego (Montanol 800) oraz wspomnianego oleju pirolitycznego powoduje osiągnięcie lepszych rezultatów pod względem otrzymania popiołu niż w przypadku zastosowania samego Montanolu 800. Najniższa zawartość popiołu (8,58%) jak również najwyższy uzysk koncentratu (76,76%) są spowodowane zastosowaniem 100 g/t oleju + 400 g/t Montanolu 800. Co więcej, zawartość popiołu nieznacznie rośnie do wartości 9,99%, a uzysk koncentratu spada do 61,13%. Użycie jedynie oleju pirolitycznego powoduje osiągnięcie uzysku na poziomie 18,47% oraz zawartości popiołu równej 37,62%. Niemniej jed-

- 1,250 cm⁻¹ – deformation vibrations of group –OH in phenols,
- 810 cm⁻¹, 750 cm⁻¹, 690 cm⁻¹ – out-of-plane deformation vibrations of bond C–H in aromatic hydrocarbons.

It is apparent from the spectra that the samples are rich in aliphatic hydrocarbons. In the samples there are dominant longer chains of aliphatic hydrocarbons (band 2,925 cm⁻¹ belonging to an asymmetrical valence vibration of group –CH₂ is significantly more intense than the band 2,960 cm⁻¹ belonging to the asymmetrical valence vibration of group –CH₃).

The samples also contain water, which is manifested by the band around 3,400 cm⁻¹ (including the fine structure of tiny bands above 3,500 cm⁻¹) as well as by the fine structure of bands around 1,600 cm⁻¹ and the increased basic line of spectra below the wave number 1,000 cm⁻¹.

In the samples' spectra there are highly probable bands of aromatic hydrocarbons, phenols and unsaturated or aromatic aldehydes or ketones. Their closer specification is very difficult due to the present water bands in both the spectra.

The spectra of both the samples contain identical bands. It is possible to conclude from the spectra that the nondesulfurized brown coal sample contains a higher proportion of water than the desulfurized brown coal sample.

As diesel oil, which contains saturated hydrocarbons and several percent of aromatic hydrocarbons, may also be applied in coal flotation (Zhu et al., 2009) there is an option to use the pyrolytic oils in flotation as the spectra above imply analogous compositions.

Results of flotation experiments

Tables 3 and 4 display the results of the flotation experiments.

Table 3 summarizes an overview of the flotation results when black coal slurry from Lazy Mine is floated using a flotation agent in the form of the pyrolytic oil from nondesulfurized brown coal. As clear from the results, in tests No. 1 to 4, combining the conventional flotation agent Montanol 800 and the mentioned pyrolytic oil, better ash content results are obtained than using the own Montanol 800 which provides higher yields. The lowest ash content as well as the highest concentrate yield is reached combining 100g/t of the oil + 400 g/t of Montanol 800, i.e. 8.58% and 76.76% respectively. Next, the ash content slightly rises as high as 9.99% and the concentrate yield falls as low as 61.13%. Applying the pyrolytic oil only, the concentrate yield is 18.47% with ash content of 37.62%. Nevertheless, it may be stated that

Tabela 3
Pirolityczny olej z nieodsiarconej próbki węgla brunatnego z kopalni Jiří + Montanol 800

Table 3
Pyrolytic oil from nondesulfurized Jiří brown coal sample + Montanol 800

Próbka nr Test No	Dawka [g/t] Dose [g/t]	Frakcja Fraction	Uzysk [%] Yield [%]	Zawartość popiołu [%] Ash content [%]
0	0 + 500	C	80,60	12,42
		T	19,40	78,03
		F	100,00	25,15
1	100 + 400	C	66,67	8,70
		T	33,33	80,26
		F	100,00	32,55
2	200 + 300	C	69,96	8,07
		T	30,04	76,17
		F	100,00	28,53
3	300 + 200	C	72,62	9,49
		T	27,38	77,09
		F	100,00	28,00
4	400 + 100	C	59,64	10,08
		T	40,36	65,93
		F	100,00	32,62
5	500 + 0	C	30,16	19,85
		T	69,84	43,49
		F	100,00	36,36

Uwagi:

C – koncentrat; T – odpady; F – nadawa

Notes:

C – concentrate; T – tailings; F – feed

nak można stwierdzić, że użycie oleju pirolitycznego z nieodsiarconego węgla brunatnego pozwala na otrzymanie zawartości popiołu poniżej 10% oraz wysokiego uzysku koncentratu. Można tego dokonać dzięki zastosowaniu oleju pirolitycznego i Montanolu 800 w proporcjach 100 + 400 g/t oraz 200 + 300 g/t.

Tabela 4 zawiera końcowe wartości osiągnięte podczas flotacji olejem pirolitycznym pochodzącym z odsiarconego węgla brunatnego. Otrzymany uzysk koncentratu i jego zawartość popiołu mieszczą się odpowiednio w przedziałach 59,64–72,62% oraz 8,07–10,08%. Najgorsze rezultaty osiągnięto w teście nr 5, gdzie wspomniany olej pirolityczny jest jedynym użytym czynnikiem flotacyjnym. Uzysk koncentratu wynosi 30,16%, a zawartość popiołu 19,85%. Odwrotnie natomiast dzieje się w teście nr 2, gdzie zastosowano czynniki (olej i Montanol 800) w proporcjach 200 + 300 g/t.

Wnioski

Na podstawie wyników eksperymentów możliwe jest stwierdzenie, że pirolityczny olej otrzymany z węgla brunatnego może być stosowany jako alternatywny czynnik flotacyjny. Zawartość popiołu oszacowana w teście 1 i 3 nie przekracza granicy 10%, a uzysk koncentratu mieści się w wartościach 66–76%. Na

using the pyrolytic oil from nondesulfurized brown coal relatively high concentrate yields with ash content below 10% may be obtained, namely combining the pyrolytic oil with Montanol 800 in the proportions 100 + 400 g/t and 200 + 300 g/t.

Table 4 summarizes the final values achieved during flotation applying pyrolytic oil from desulfurized brown coal. The obtained concentrate yields and their ash contents range from 59.64 to 72.62%, and from 8.07 to 10.08% respectively. The worst results occur in test No. 5, when the mentioned pyrolytic oil is the only flotation agent used. The concentrate yield value is 30.16% and the ash content is 19.85%. On the contrary, the lowest ash content with a relatively high concentrate yield (almost 70%) is reached in test No. 2, when the applied agents (oil and Montanol 800) are combined in the proportion 200 + 300 g/t.

Conclusion

On the grounds of the flotation experiment results it is possible to conclude that the pyrolytic oils made from brown coal may be applied as alternative flotation agents. The ash content values in tests No. 1 to 3 do not exceed the required 10% limit and the concentrate yields range from 66 to 76%.

Tabela 4
Pirolityczny olej z odsiarczanej próbki węgla brunatnego
z kopalni Jiří + Montanol 800

Table 4
Pyrolytic oil from desulfurized Jiří brown coal
sample + Montanol 800

Próbka nr Test No	Dawka [g/t] Dose [g/t]	Frakcja Fraction	Uzysk [%] Yield [%]	Zawartość popiołu [%] Ash content [%]
0	0 + 500	C	80,60	12,42
		T	19,40	78,03
		F	100,00	25,15
1	100 + 400	C	76,76	8,58
		T	23,24	85,65
		F	100,00	26,49
2	200 + 300	C	75,86	8,63
		T	24,14	73,11
		F	100,00	24,20
3	300 + 200	C	66,96	9,99
		T	33,04	59,26
		F	100,00	26,27
4	400 + 100	C	61,13	8,99
		T	38,87	51,56
		F	100,00	25,54
5	500 + 0	C	18,47	37,62
		T	81,53	33,16
		F	100,00	33,16

Uwagi:

C – koncentrat; T – odpady; F – nadawa

Notes:

C – concentrate; T – tailings; F – feed

podstawie powyższych stwierdzeń można wysnuć następujące wnioski:

- osiągnięto zawartość popiołu poniżej 10%,
- w przypadku flotacji węgla kamiennego optymalnymi kombinacjami oleju pirolitycznego z węgla brunatnego i Montanolu 800 są proporcje 2:3 i 3:2,
- wynik osiągnięty podczas stosowania jedynie oleju pirolitycznego nie spełnił wymagań (zawartość popiołu poniżej 10%), ale olej ten może być użyty wraz z Montanolem 800,
- zawartość siarki w węglu nie miała wpływu na uzysk koncentratu w procesie flotacji.

The following conclusions may be drawn on the basis of the above mentioned:

- the aim for the required flotation concentrate ash content below 10% is accomplished;
- in black coal flotation the optimal combinations of brown coal pyrolytic oil and Montanol 800 appear to be the proportions of 2:3 and 3:2;
- the results of the own pyrolytic oil application do not meet the requirements (ash content below 10%), but they may be used when combined with the conventional flotation agent of Montanol 800;
- the sulfur content in the coal has no effect on the flotation concentrate yields.

Literatura – References

- Brossard, L.E.; Cortez, L.A.B. *Potential for the use of pyrolytic tar from bagasse in industry. Biomass and Bioenergy.* 1997, 12, 5, p. 363-366.
- Guan, Rengui; Li, Wen; Li, Baoqing. *Effects of Ca-based additives on desulfurization during coal pyrolysis. FUEL.* 2003, 82, 15-17, s. 1961-1966. ISSN 0016-2361.
- Gyulmaliev, A.M.; Gagarin, S.G. *Theoretical principles of the use of coal fractions with different densities for pyrolysis. Solid Fuel Chemistry.* 2009, 43, 4, p. 208-214. ISSN 0361-5219.

4. Fečko, Peter, et al. Application of pyrolysis residue from waste materials on black coal flotation. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2010, 2, p. 62-66. ISSN 1509-8117.
5. Hayashi, Jun-Ichiro, et al. Roles of inherent metallic species in secondary reactions of tar and char during rapid pyrolysis of brown coals in a drop-tube reactor. *Fuel*. 2002, 81, 15, p. 1977-1987. ISSN 0016-2361.
6. Jamil, Kawser; Hayashi, Jun-ichiro; Li, Chun-Zhu. Pyrolysis of a Victorian brown coal and gasification of nascent char in CO₂ atmosphere in a wire-mesh reactor. *Fuel*. 2004, 83, 7-8, p. 833-843. ISSN 0016-2361.
7. Kuraš, Mečislav, et al. *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. Praha: ČEÚ, 1994. 243 p. ISBN 80-85087-32-4.
8. Kříž, Vlastimil. *Dynamický model pyrolýzy uhlí s organickými odpady*. [s.l.], 2005. 125 p. PhD Thesis. VŠB-TU Ostrava.
9. Mallan, G.M., Preston, G.T. 1980. Removal of chlorine from pyrolytic oils. US Patent 4234388.
10. Obroučka, Karel. *Termické zneškodňování odpadů*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1997. 144 p. ISBN 80-7078-505-5.
11. Obroučka, Karel. *Termické odstraňování a energetické využívání odpadů*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2001. 143 p. ISBN 80-248-0009-8.
12. Roubíček, Václav; Buchtele, Jaroslav. *Chemie uhlí a jeho využití*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996. 213 p. ISBN 80-7078-406-7.
13. Straka, František. *Metody likvidace a energetického využití odpadů*. Praha: VUSTE, [199-]. 237 p. ISBN 80-85122-07-3.
14. United States Department of Energy. *Low Temperature Pyrolysis of Coal or Oil Shale in the Presence of Calcium Compounds*. Rashid Khan, M. United States of America. Patent. 4,747,938.
15. Li, Chunsan; Suzuki, Kenzi. Resources, properties and utilization of tar. *Resources, Conservation and Recycling*. 2010, 54, 11, p. 905-915. ISSN 0921-3449.