

## **Frakcjonowanie popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla brunatnego metodą mokrą i separacji magnetycznej, oraz oznaczenie właściwości fizycznych, chemicznych oraz morfologii poszczególnych frakcji, Część 1**

### **Classification of brown coal fly ash fractions by wet, magnetic separation methods, and determination of physical, morphological, and chemical properties of separated fractions, Part 1**

#### **1. Wprowadzenie**

Popiół lotny jest główną pozostałością po spalaniu węgla. Jest on heterogenicznym proszkiem, mającym zastosowanie w przemyśle cementowym i betonowym, w produkcji zeolitów, geopolimerów, sorbentów, katalizatorów, w rolnictwie, w odzyskiwaniu aluminium i tytanu, w przemyśle ceramicznym i szklarskim, odzyskiwaniu germanu i galu, uzdatnianiu odpadów, oraz przy przygotowaniu materiałów mezoporowatych (1-3). Niemniej jednak, globalny stopień zagospodarowania popiołu lotnego wynosi jedynie 25%, i potrzebne są nowe metody jego przetwarzania, żeby zwiększyć wskaźnik zagospodarowania tego odpadu (3). W związku ze zwiększającym się zapotrzebowaniem na energię elektryczną, produkcja popiołu lotnego rośnie, a wzrost ten stanowi wyzwanie dla przemysłu energetycznego z punktu widzenia ochrony środowiska (4). Skład popiołu lotnego stanowi czasem przeszkodę w jego stosowaniu, gdyż niektóre jego składniki są pożądane w niektórych metodach zastosowania, natomiast utrudniają aplikację w innych (3-5). Separacja popiołu lotnego jest rozwiązaniem, które nie tylko zwiększa efektywność utylizacji popiołu, lecz również pozwala na otrzymywanie produktów o wartości dodanej zawierających oddzielone frakcje.

Po zmieszaniu z wodą część porowatych ziaren oraz mikrosfer unosi się na powierzchni. Dzięki gęstości mniejszej od wody mogą być one odzyskane za pomocą separacji flotacyjnej (6). Reszta porowatych ziaren, które toną podczas flotacji, może być odzyskana za pomocą roztworu metawolframanu litu (7). Po zmieszaniu z wodą popiół lotny klasy C [zgodnie z klasyfikacją ASTM] gwałtownie twardnieje w wyniku reakcji zawartego w nim aktywnego tlenku wapnia z wodą. Reakcji tej nie obserwuje się w popiołach typu F (7), co pozwala na mieszanie tych popiołów z wodą w celu uzyskania frakcji o różnej gęstości. Zawartość mikrosfer wynosi zazwyczaj pomiędzy 0,1% a 5% (8) lub pomiędzy 0,5% a 18%

#### **1. Introduction**

Fly ash is the main residue of coal combustion and it is a heterogeneous powdery material having applications in cement and concrete industry, usage for manufacturing zeolites, geopolymers, absorbents, catalysts, agriculture; aluminium and titanium recovery, ceramics and glass, germanium and gallium recovery, treatment of waste waters and for preparing mesoporous materials (1-3). However, global utilisation of fly ash is 25% and still more applications of fly ash are needed to increase its utilization (3). The production of fly ash is increasing due to demand for power generation and this increase is a challenge for the power industry as they seek to solve this environmental problem (4). Fly ash composition is itself a barrier for utilisation in several applications, since one part of it may be useful in certain applications but not required in the other (3-5). Separation of fly ash components is a solution not only to utilize fly ash effectively but as well as to manufacture value added products from fly ash separated components.

Part of hollow spheres or cenospheres float on the surface of water, when fly ash is mixed with water due to their density lower than that of water, and they can be recovered from the surface of water by sink float method (6). The rest of hollow spheres which sinks during wet separation can be recovered using Lithium Metatungstate solution (7). ASTM Class C fly ashes if added to water, reacts with water due to the high Ca content and the mixture rapidly hardens. Whereas, this phenomenon is not observed in ASTM Class F fly ashes (7), which therefore allow Class F fly ashes to be mixed with water, to obtain particles of different densities. The content of cenospheres is typically between 0.1% to 5% by mass of fly ash (8) and ferrospheres between 0.5% to 18% by mass of

---

Corresponding author: E-mail: usmanhaider6886@gmail.com

masy (9). Do separacji mikrosfer zawierających dużo tlenku żelaza stosuje się separatory magnetyczne lub elektromagnetyczne (10).

Większość badań dotyczących separacji popiołów lotnych dotyczy rozdzielania mikrosfer przeciętnym składzie lub mikrosfer bogatych w żelazo. Pozostałe 90%-99% popiołu lotnego pozostałego po separacji, opadającego na dno, nie zostało dokładnie przebadanych. W badaniach opisanych w pracy przeprowadzono mokrą separację popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego w konwencjonalnym kotle pyłowym, a następnie separację magnetyczną poszczególnych frakcji. Następnie zbadano właściwości uzyskanych frakcji popiołu lotnego.

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Separacja na mokro oraz separacja magnetyczna

W badaniach zastosowano popiół lotny ze spalania węgla brunatnego w elektrociepłowni Počerady. Na rysunku 1(a) pokazano, iż w przypadku separacji flotacyjnej, po zmieszaniu odpadu z wodą i odczekaniu czterech godzin na separację pod wpływem różnic gęstości, powstają trzy warstwy cząstek. Na rysunku 1(b) przedsta-

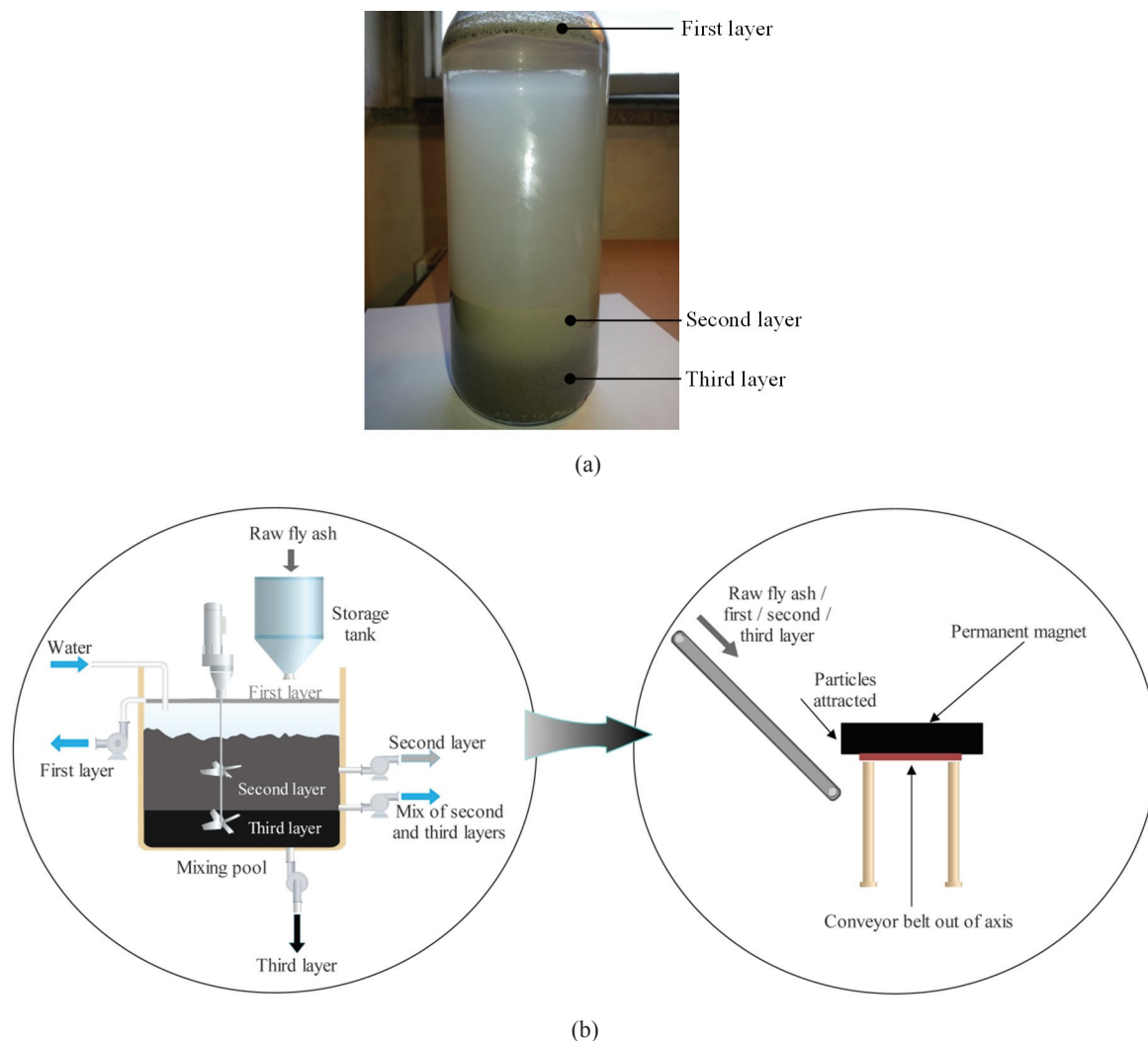
wy fly ash (9). For the recovery of ferrospheres particles permanent magnetic materials or electromagnetic separators can be used, as they are rich in Fe (10).

Most of the research on separation of fly ash particles deals either with the separation of cenospheres or ferrospheres. The remaining 90% – 99% of fly ash after wet separation of cenospheres and ferrospheres lacks clear understanding. The fly ash particles properties which sink to the bottom during wet separation by water, after extraction of cenospheres are still not well known. In this research wet separation followed by magnetic separation of fly ash from combustion of brown coal in pulverized fuel boiler was carried out by water and permanent magnet. Then, physical, and chemical tests of separated parts of fly ash were carried out.

## 2. Material and methods

### 2.1 Wet and magnetic separation

In this research brown coal fly ash from Počerady power plant was used. Fig. 1(a) shows the results of formation of three layers when brown coal fly ash is thoroughly mixed with water and left



Rys. 1. (a) Efekt mieszania popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego z wodą (b) otrzymywanie frakcji w wyniku flotacji i separacji magnetycznej  
Fig. 1. Results of mixing brown coal fly ash with water (a) process of recovering fractions of brown fly ash by wet and magnetic separation

wiono schemat separacji w wyniku flotacji połączonej z separacją magnetyczną. Przebieg procesu separacji był następujący: do basenu flotacyjnego, wypełnionego w 30% wodą wprowadzano popiół lotny, jednocześnie dodając wodę, aż do momentu wypełnienia zbiornika mieszaniną w około 90%. Ograniczono stopień wypełnienia w związku z ryzykiem wylewania mieszaniny ze zbiornika podczas dalszego mieszania.

Po napełnieniu zbiornika kontynuowano mieszanie za pomocą mieszarki dwuwirnikowej o prędkości zwiększającej się z 500 do 1000 obr/min przez 30 minut. Następnie mieszanie zatrzymano na cztery godziny, aby pozwolić cząstkom na pływanie i opadanie zależnie od ich gęstości w stosunku do wody. Gdy nastąpiło rozdzielenie cząstek, włączano pompę umieszczoną po lewej stronie zbiornika w około 90% jego wysokości w celu usunięcia cząstek unoszących się na powierzchni zawiesiny, które następnie suszono w powietrzu przez 24 godziny. Wyniki badań pokazały, iż druga i trzecia warstwa flotacyjna, pokazana na rysunku 1(a), stanowi od 30% do 70% objętości całkowitej mieszaniny. W związku z tym, drugą pompę zainstalowano po prawej stronie zbiornika w połowie jego wysokości [rys. 1(b)] tak, aby uniknąć odbierania przez tę pompę materiału z górnej warstwy. Drugą warstwę, ze względu na dużą wilgotność wypompowano i suszono w powietrzu o temperaturze 105°C przez 24 godziny. Dolna pompa po lewej stronie zbiornika została zainstalowana na poziomie 25 procent wysokości zbiornika. Mieszanina wypompowana z tej wysokości była usuwana albo mieszana z niefrakcjonowanym popiołem lotnym podczas następnego etapu separacji. Trzecią warstwę flotacyjną odebrano pompą umieszczoną w dnie a następne poddano suszeniu w powietrzu.

Separację magnetyczną przeprowadzono przy użyciu magnesu stałego Y35 o wymiarach 150x100x25 mm firmy ABC Magnet s.r.o Praha, o remanencji 410 mT, zainstalowanego przy przenośniku taśmowym w odległości 50 mm od nachylnego przenośnika transportującego popiół lotny przed separacją [rys. 1(b)]. Uzyskane w ten sposób cząstki poddano dalszym badaniom. Pole magnetyczne, wygenerowane 50 mm od pochylonego przenośnika przez magnes stały wynosiło 0,32 T, zgodnie z równaniem 1.

## 2.2. Metody

Analizę uziarnienia przeprowadzono za pomocą urządzenia Analysette 22 firmy Fritsch, a jako materiału odniesienia użyto cementu

$$B = \frac{B_r}{\pi} \left[ \arctg \left( \frac{LW}{2z\sqrt{4z^2 + L^2 + W^2}} \right) - \arctg \left( \frac{LW}{2(D+z)\sqrt{4(D+z)^2 + L^2 + W^2}} \right) \right]$$

gdzie / where,

$B_r$  – Pole remanencji, niezależne od geometrii magnesu/Remanence field, independence of the magnets geometry

$z$  – Odległość od bieguna w osi symetrii/Distance from a pole face on the symmetry axis

$L$  – Długość bloku magnesu/Length of the block magnet

$W$  – Szerokość bloku magnesu/Width of the block magnet

$D$  – Grubość bloku magnesu/Thickness (or height) of the block magnet

Równanie 1. Wzór na pole magnetyczne magnesu stałego B [37]

Eq. 1. Formula for magnetic field, B of permanent magnet [37]

for four hours for its particles separation according to density. Fig. 1(b) shows the process of different fly ash components wet separation by water, followed by magnetic separation using permanent magnet. Firstly the mixing pool was nearly 30% filled with water and then the fly ash was fed into it from the storage tank while the water was still continuously added at a slower rate until around 90% of pool was filled with this mixture, after which the filling of the pool was stopped. The pool was filled only to 90% of its volume, to avoid the overflow of water with fly ash mixture during further mixing.

After filling the pool, mixing of the water with fly ash mixture inside the pool was carried out with the double fan mixer at a speed increased from 500 to 1000 rpm, for thirty minutes. Then the mixing was stopped for four hours to allow that the particles can float and settle according to their densities relative to water. After the particles attained steady state, the pump on the left side placed at 90% of the mixing pool volume, was turn on to remove the floating particles, which were then dried in air for 24 hours. It was seen from the results of the tests carried out on the mixture of water with fly ash that second and third layers shown in Fig. 1(a) vary from 30% to 70% of the total mixture volume. Therefore upper right side pump was installed at a level of 50% of the volume of the pool [Fig. 1(b)], as it was a very low probability that the third layer can reach above this level in the pool after mixing. Similarly, second layer was removed and dried for 24 hours at 105°C because of its high moisture. Lower right side pump was installed at the level of 25% of the volume of the pool. This volume containing the mix of second and third layer was recovered by this pump. This mixture was either removed or transferred back to the pool and mixed with raw fly ash and the process was subsequently repeated. The third layer of the mixture was recovered by the vertical pump and was also dried in air.

Magnetic separation was carried out using a permanent magnet, Y35 150 x 100 x 25, which was installed near the conveyor belt at a distance of 50 mm from inclined conveyor belt transporting the raw fly ash, as shown in Fig. 1(b). The attracted particles were used for further testing. Magnetic field of 0.32 T at a distance of 50 mm from the inclined conveyor belt was generated by the permanent magnet, which was calculated using Eq. 1.

portlandzkiego CEM I 42,5R. Gęstość suchego popiołu lotnego oraz poszczególnych frakcji zbadano piknometrem helowym Pycnomatic ATC, po uprzednim wysuszeniu próbek w suszarce. Do oceny morfologii cząstek popiołu lotnego użyto skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową [FE-SEM] Merlin firmy Carl Zeiss wyposażonego w detektor HE-SE. Obrazy uzyskano przy powiększeniu 75x. Analiza obszaru zdjęć w celu określenia składu chemicznego cząstek popiołu została wykonana za pomocą oprogramowania EDX AZtecEnergy firmy Oxford Instruments. Próbkę do badań FE-SEM zostały zaimpregnowane mieszaniną Araldit 2020/A [żywica epoksydowa] i Araldit 2020/B [utwardzacz] w proporcji 1:3 z dodatkiem dwóch kropeł roztworu ksylenu [na 50 cm<sup>3</sup> mieszaniny]. Po 48 godzinach twardnienia tak przygotowane próbki pocięto a następnie wyszlifowano i wypolerowano przy użyciu maszyny Struers Tegramin-25. Następnie próbki pokryto warstwą węgla za pomocą aparatu Quorum Q150R ES. Do analizy XRF zastosowano sekwencyjny spektrometr WD-XRF, model ARL 9400 XP. Uzyskane dane oceniono przy użyciu niestandardowego oprogramowania Uniquant 4.

### 3. Analiza wyników

#### 3.1. Właściwości fizyczne

##### 3.1.1. Analiza składu ziarnowego

Rozmiar cząstek stanowi ważną cechę fizyczną popiołu lotnego (11-14). Krzywe uziarnienia dla popiołu lotnego, pierwszej, drugiej i trzeciej warstwy, frakcji uzyskanych przez separację magnetyczną z popiołu niefrakcjonowanego oraz z pierwszej, drugiej i trzeciej warstwy pokazano na rysunku 2. Uzyskane krzywe tworzą trzy grupy o podobnych przebiegach. Do pierwszej z nich należy druga warstwa o najdrobniejszym uziarnieniu i odróżniająca się od

#### 2.2. Equipment and procedures

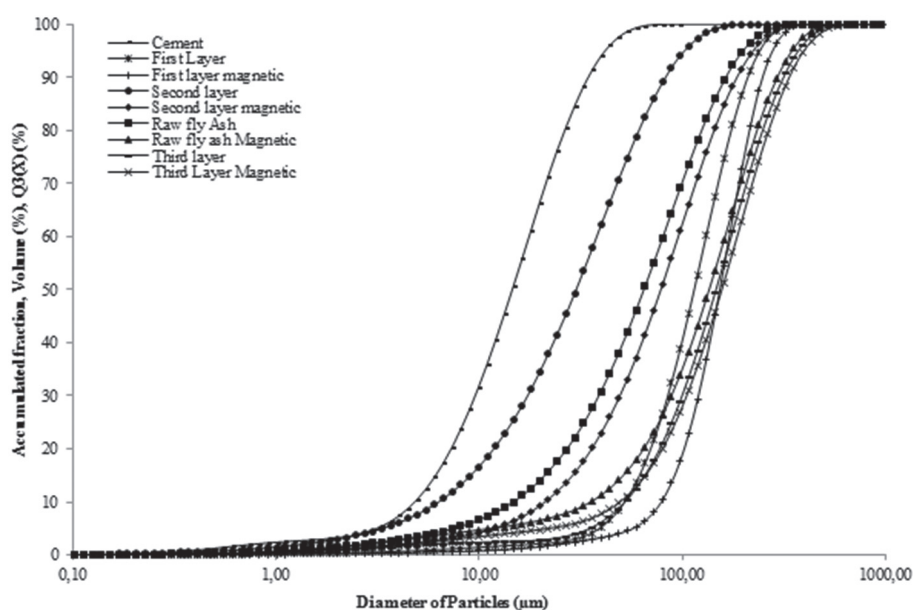
For particle size analysis of obtained samples Fritsch Analysette 22 was used and for comparison with separated fly ash fractions, cement CEM I 42.5 R was applied. For magnetic separation, permanent magnets Y35 150 x 100 x 25 from ABC Magnet s.r.o Praha 9, with Remanence 410 mT were used. Density of dry raw fly ash and of its separated fractions were determined using helium Pycnometer, Pycnomatic ATC, after oven drying of the samples. Merlin Carl Zeiss field emission electron microscope (FE-SEM) was used to determine the morphology of fly ash particles and images were captured by HE-SE detector. Images were obtained at 75x magnification. Total area analyses of these images were carried out by AZtecEnergy, EDX software by Oxford instruments, to determine the chemical composition of particles, present in separated fly ash specimens. Samples for FE-SEM testing were prepared using 1:3 solution of Araldite 2020/A (epoxy resin) to Araldite 2020/B (hardener) with two drops of Xylen solution in 50 ml solution. Specimens were left for 48 hours for hardening and then they were cut to the required shape, next brushed and finally polished on Struers, Tegramin-25 machine. Following the polishing, specimens were carbon coated with Quorum Q150R ES pumped sputter carbon coater. For XRF analyses, an ARL 9400 XP sequential WD-XRF spectrometer was used. The obtained data were evaluated by standardless software Uniquant 4.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Physical properties

##### 3.1.1. Particle size distribution

Particle size is an important physical property (11-14). Particles size distribution curves of raw fly ash, first layer, second layer,



Rys. 2. Rozkład ziarnowy przedstawiony krzywą sumacyjną niefrakcjonowanego popiołu lotnego, pierwszej warstwy, drugiej warstwy, trzeciej warstwy, niefrakcjonowanego popiołu lotnego po separacji magnetycznej, pierwszej warstwy, drugiej warstwy oraz trzeciej warstwy po separacji magnetycznej  
Fig. 2. Cumulative particle size distribution for particles of raw fly ash, first layer, second layer, third layer, raw fly ash magnetic, first layer magnetic, second layer magnetic, and third layer magnetic

Tablica 1 / Table 1

## WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

## PHYSICAL PROPERTIES

| Próbka/Particles  | Mediana średnicy<br>Median diameter,<br>$d_{50}$ mm | Średnica największych cząstek<br>Upper limit diameter, $d_{97}$ , mm | Gęstość<br>Density<br>g/cm <sup>3</sup> |
|---|---|--|---|
| Cement  | 14.6  | 47.0   | 3.15                                    |
| Popiół lotny/Raw fly ash  | 64.7  | 223.3  | 2.21                                    |
| Popiół lotny po separacji magnetycznej / Raw fly ash magnetic     | 135.7   | 382.8  | 2.80                                    |
| Pierwsza warstwa / First layer                                    | 114.5   | 261.0  | 0.75                                    |
| Pierwsza warstwa po separacji magnetycznej / First layer magnetic | 153.0   | 299.5  | 0.84                                    |
| Druga warstwa / Second layer                                      | 30.1  | 116.3  | 1.98                                    |
| Druga warstwa po separacji magnetycznej / Second layer magnetic   | 78.5  | 249.4  | 2.30                                    |
| Trzecia warstwa / Third layer                                     | 146.7   | 413.3  | 2.75                                    |
| Trzecia warstwa po separacji magnetycznej / Third layer magnetic  | 156.6   | 438.1  | 2.88                                    |

pozostałych krzywych uziarnienia. Drugą grupę stanowi niefrakcjonowany popiół oraz frakcja uzyskana magnetycznie z drugiej warstwy. Próbki te mają małą ilość ziaren o rozmiarze pomiędzy 5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . Trzecią grupę tworzą pozostałe frakcje: trzecia warstwa, pierwsza warstwa, oraz niefrakcjonowany popiół lotny, trzecia warstwa i pierwsza warstwa po separacji magnetycznej. Zawierają one mało ziaren o rozmiarze mniejszym niż 90  $\mu\text{m}$ , natomiast dużo ziaren o większych rozmiarach, dochodzących aż do 300  $\mu\text{m}$ . Niemniej jednak, mała zawartość drobnych ziaren decyduje o małej mialkości tych frakcji. Trzeba zaznaczyć, iż frakcje uzyskane przez separację magnetyczną zawierają więcej grubych ziaren w porównaniu do frakcji pozostałych po separacji magnetycznej.

### 3.1.2. Rozmiar i gęstość cząstek

Tablica 1 przedstawia medianę rozmiaru cząstek badanych frakcji: Wartość ta jest najmniejsza dla cementu. Druga warstwa ma mniejszą medianę niż niefrakcjonowany popiół lotny a warstwa pierwsza oraz trzecia większą. Frakcje uzyskane magnetycznie z niefrakcjonowanego popiołu, warstwy pierwszej, drugiej oraz trzeciej mają większą medianę niż frakcje, z których zostały uzyskane. Podobne zależności dotyczą średnicy,  $d_{97}$ .

Z literatury wiadomo, że ziarna cementu mogą być drobniejsze lub grubsze od niefrakcjonowanego popiołu lotnego, w zależności od procesu otrzymywania zarówno cementu jak i popiołu lotnego (15). W procesie odbioru popiołu lotnego z elektrowni węglowych im większa odległość zsypu od kotła, tym mniejszy rozmiar cząstek popiołu lotnego, i na odwrót (16). Dlatego też rozmiar ziaren niefrakcjonowanego popiołu lotnego jest zależny w dużym stopniu od zsyków elektrofiltru, które odprowadzają wytrącony popiół lotny.

Cząstki z pierwszej warstwy mają większy rozmiar niż popiół niefrakcjonowany ponieważ ziarna unoszące się na wodzie zawierają gazy tworzące pęcherzyki (17). Trzecia warstwa ma grubsze ziarna gdyż podczas flotacji opada na dno właśnie dzięki większym rozmiarom cząstek w porównaniu do ziaren warstwy

third layer, raw fly ash magnetic, first layer magnetic, second layer magnetic, and third layer magnetic particles are shown in Fig. 2. The different fly ash samples three groups of particles size distribution curves are formed. In the first one is the "second layer" which has the highest fineness and the difference to the remaining fly ash separated fractions is important. Then there are the raw fly ash and the "second layer magnetic", however, they have much lower content of small particles between about 5  $\mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m}$ . The third group is formed by the remaining separated fractions i.e. "raw fly ash magnetic", "third layer", "third layer magnetic", "first layer" and "first layer magnetic. Their content of the particles up to about 90  $\mu\text{m}$  is much lower and they increase in coarser fractions is relatively quick, than they are mitting the 100% of particles at about 300  $\mu\text{m}$ . However, the low content of fine fractions mean that the fineness of these separated samples will be low. Finally it can be stated that magnetic fractions extracted from each layer show a coarser distribution as compared to the particles from which these magnetic particles were magnetically separated.

### 3.1.2. Size and density of particles

Table 1 shows that the median diameter of cement is the lowest, second layer particles shows a lower median diameter as compared to raw fly ash. First layer and third layer particles show comparatively higher diameter as compared to raw fly ash particles. Magnetic particles of raw fly ash, first layer, second layer, and third layer show higher median diameters as compared to the particles from which they were separated. Similar trend is seen in Table 1 for upper limit diameter,  $d_{97}$ .

According to the literature, cement particles are finer than the raw fly ash or coarser as well, depending on manufacturing process of both cement and raw fly ash (15). In fly ash recovery process of coal power plants, the higher the distance of the hopper in electrostatic precipitator from the boiler, the lower is the particle size of fly ash and vice versa (16). Therefore particle size of raw fly ash depends a lot on the hoppers of electrostatic precipitator from which they are recovered.

drugiej. Wszystkie frakcje uzyskane przez separację magnetyczną mają większy rozmiar cząstek w stosunku do frakcji, z których zostały uzyskane, co zgadza się z wynikami otrzymanymi przez innych autorów (18). Co więcej, cząstki wydzielone magnetycznie zawierające żelazo formują się w kotle/piecu wcześniej, ze względu na temperatury topienia składowych tlenków, co powoduje iż mają większą średnicę niż cząstki składające się głównie z krzemionki (18). Równanie 2 pokazuje, iż medianę średnicy cząstek niefrakcjonowanego popiołu lotnego można przedstawić wzorem opartym na masie poszczególnych frakcji. Współczynniki frakcji w równaniu odpowiadają względnej masie cząstek otrzymanych podczas separacji. Równanie jest prawidłowe jeżeli mediana średnicy ( $d_{50}$ ) zostanie zastąpiona największym rozmiarem cząstki ( $d_{97}$ ). Równanie to zostało opracowane dla jednej frakcji cząstek, gdyż masy drugiej i trzeciej frakcji wahają się w przedziale od 30% do 70%, a podobne równania mogą być opracowane dla odpowiednich kombinacji zawartości frakcji. Tablica 1 pokazuje również, iż gęstość frakcji uzyskanych magnetycznie jest większa w stosunku do frakcji, z których zostały otrzymane, co wynika z dużej masy atomowej żelaza zawartego w tych frakcjach w stosunku do krzemu zawartego w szklistych ziarnach nie wykazujących właściwości magnetycznych (10).

First layer particles have larger size as compared to raw fly ash particles because the particles of first layer floating on water contains trapped gases and form bubbles of larger sizes (17). Third layer particles are coarser because during density separation by water, the particles of third layer sink faster comparing to particles from the second layer due to their larger size as compared to the particles in the second layer. All of the magnetic particles separated by the magnetic separation showed larger particle sizes as compared to particles from which they were separated, as observed by (18). Further magnetically attracted particles / Fe-dominant particles were easier to form and formed earlier in the boiler / furnace, due to the differential melting points of compositional oxides, giving them a larger diameter as compared to Si dominant particles (18). Eq. 2 shows that the median diameter of raw fly ash particles can be represented by an equation which was developed from the fractions of measured masses of recovered particles. Fractional coefficients in the equation represent the relative abundance of particles recovered during separation. The equation holds true if all of median diameter ( $d_{50}$ ) of particles were replaced with upper limit diameter ( $d_{97}$ ). This verifies that such an equation to distribute the particle sizes with their relative abundance is valid for these particle sizes. This equation is only developed for one possibility of particles, as second and third layer varies in abundance from 30

$$d_{50,rfi} = 0.008 d_{50,fi} + 0.675 d_{50,si} + 0.297 d_{50,ti} + 0.002 d_{50,flm} + 0.003 d_{50,slm} + 0.015 d_{50,tlm}$$

gdzie / where,

$d_{50,rfi}$  – Mediana średnicy cząstek popiołu lotnego/Average median diameter of raw fly ash particles

$d_{50,fi}$  – Mediana średnicy cząstek pierwszej warstwy/Median diameter of first layer particles

$d_{50,si}$  – Mediana średnicy cząstek drugiej warstwy/Median diameter of Second layer particles

$d_{50,ti}$  – Mediana średnicy cząstek trzeciej warstwy/Median diameter of third layer particles

$d_{50,flm}$  – Mediana średnicy cząstek pierwszej warstwy po separacji magnetycznej/Median diameter of first layer magnetic particles

$d_{50,slm}$  – Mediana średnicy cząstek drugiej warstwy po separacji magnetycznej/Median diameter of second layer magnetic particles

$d_{50,tlm}$  – Mediana średnicy cząstek trzeciej warstwy po separacji magnetycznej/Median diameter of third layer magnetic particles

Równanie 2. Wzór na medianę średnicy cząstek popiołu lotnego

Eq. 2. Splitting of median diameter of fly ash particles

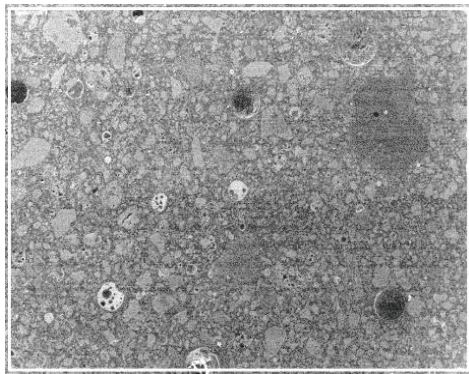
### 3.2. Właściwości chemiczne

Ziarna popiołu przedstawione na rysunku 3 zostały poddane analizie EDX. Analizowano całe ziarna przy możliwie małym powiększeniu w celu określenia zawartości procentowej jedenastu pierwiastków występujących najczęściej w popiele lotnym. Wyniki uzyskane dla popiołu niefrakcjonowanego, pierwszej, drugiej i trzeciej warstwy niemagnetycznej oraz frakcji uzyskanych magnetycznie z pierwszej, drugiej i trzeciej warstwy przedstawiono w tablicy 2. Oznaczono składy chemiczne tych samych frakcji przy zastosowaniu XRF, a wyniki również przedstawiono w tablicy 2. Zarówno materiał niefrakcjonowany, jak i pierwsza, druga oraz trzecia warstwa zawierają dużo  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , i względnie mało  $Fe_2O_3$ . Potwierdza to, iż większość tych cząstek popiołu lotnego zawiera fazę szklistą (19). Niemniej jednak, trzecia warstwa zawiera więcej żelaza niż pierwsza i druga warstwa, ponieważ podczas separacji

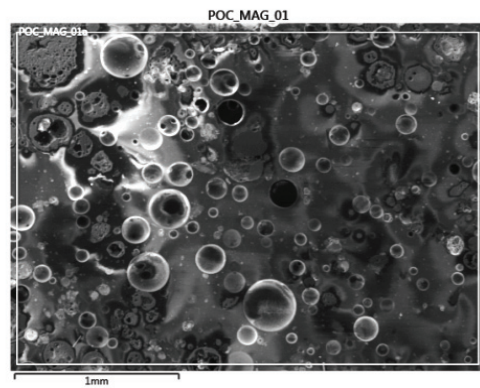
to 70%, similar several equations can be developed for recovered combinations. Table 1 also shows that the densities of magnetic fractions are higher as compared to the particles from which they were attracted, which is primarily because the relative atomic mass of Fe rich particles is higher than Si rich glassy non-magnetic fraction of particles (10).

### 3.2. Chemical properties

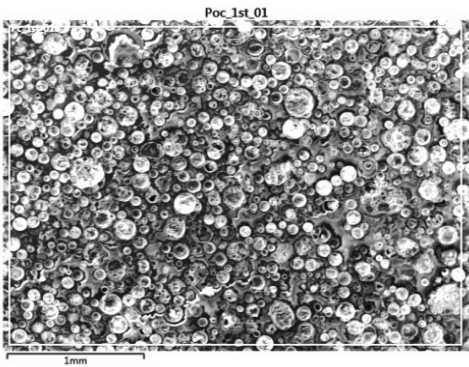
Fly ash grains presented in Fig. 3 were analysed for chemical composition using EDX, in which total area was selected at lowest possible magnification to determine percentage of eleven elements which have significant content in fly ash particles of raw fly ash, first layer, second layer, third layer, first layer magnetic, second layer magnetic, third layer magnetic and the results of analyses are shown in Table 2. Similarly, for the same fractions of particles



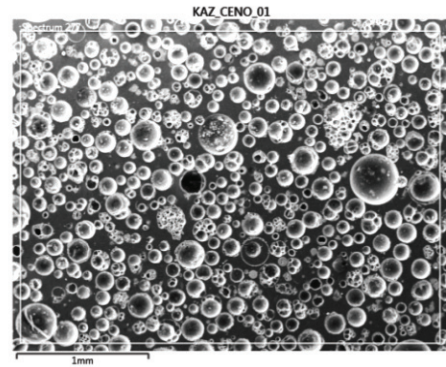
(a) Popiół niefrakcjonowany / Raw fly ash



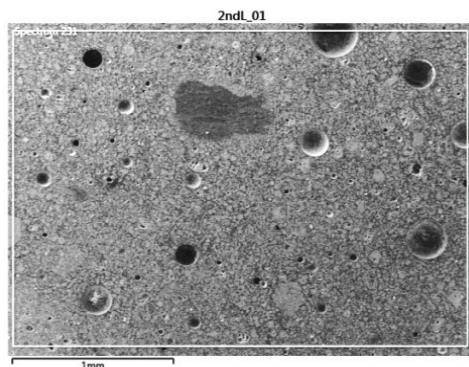
(b) Popiół niefrakcjonowany po separacji magnetycznej / Raw fly ash magnetic



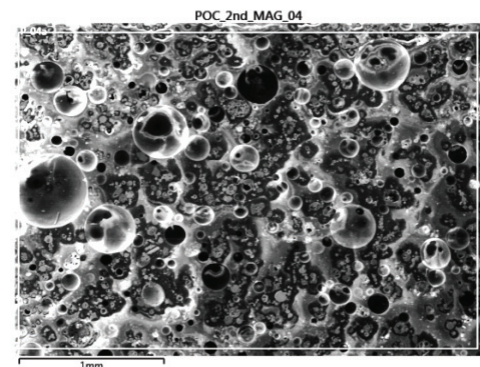
(c) Pierwsza warstwa / First layer



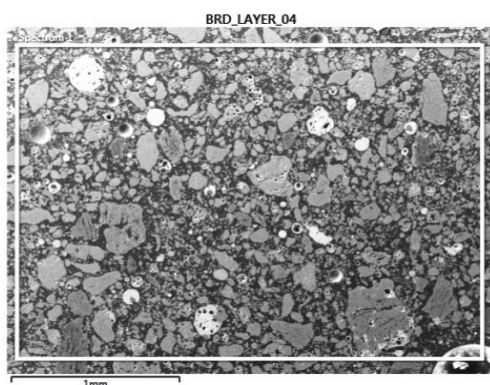
(d) Pierwsza warstwa po separacji magnetycznej / First layer magnetic



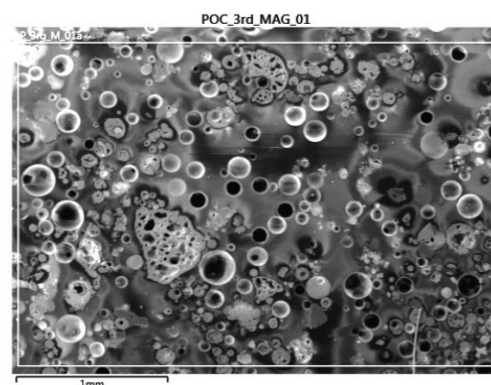
(e) Druga warstwa / Second layer



(f) Druga warstwa po separacji magnetycznej / Second layer magnetic



(g) Trzecia warstwa / Third layer



(h) Trzecia warstwa po separacji magnetycznej / Third layer magnetic

Rys. 3. Obrazy mikrostruktury popiołu wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu 75x dla niefrakcjonowanego popiołu lotnego (a), niefrakcjonowanego popiołu lotnego po separacji magnetycznej (b), pierwszej warstwy (c), pierwszej warstwy po separacji magnetycznej (d), drugiej warstwy (e), drugiej warstwy po separacji magnetycznej (f), trzeciej warstwy (g), trzeciej warstwy po separacji magnetycznej (h)

Fig. 3. Microstructure under electron microscope at 75 times magnification for particles of raw fly ash (a), raw fly ash magnetic (b), first layer (c), first layer magnetic (d), second layer (e) second layer magnetic (f), third layer (g), and third layer magnetic (h)

Tablica 2/ Table 2

SKŁAD CHEMICZNY NIEFRAKCYJONOWANEGO POPIOŁU LOTNEGO, NIEFRAKCYJONOWANEGO POPIOŁU LOTNEGO PO SEPARACJI MAGNETYCZNEJ, PIERWSZEJ WARSTWY, PIERWSZEJ WARSTWY PO SEPARACJI MAGNETYCZNEJ, DRUGIEJ WARSTWY, DRUGIEJ WARSTWY PO SEPARACJI MAGNETYCZNEJ, TRZECIEJ WARSTWY, TRZECIEJ WARSTWY PO SEPARACJI MAGNETYCZNEJ

CHEMICAL COMPOSITION OF RAW FLY ASH, RAW FLY ASH MAGNETIC, FIRST LAYER, FIRST LAYER MAGNETIC, SECOND LAYER, SECOND LAYER MAGNETIC, THIRD LAYER, AND THIRD LAYER MAGNETIC PARTICLES

| Składnik<br>Type of<br>particle<br>element | EDX pow.<br>całk.<br>Total area           | XRF  | EDX pow.<br>pow.<br>całk. To-<br>tal area                             | XRF  | EDX pow.<br>całk.<br>Total<br>area | XRF  | EDX pow.<br>całk.<br>Total<br>area                            | XRF  | EDX pow.<br>całk.<br>Total<br>area | XRF  | EDX pow.<br>całk.<br>Total<br>area                        | XRF  | EDX pow.<br>całk.<br>Total<br>area | XRF  | EDX pow.<br>całk.<br>Total<br>area                            | XRF  |
|--|---|------|---|------|------------------------------------|------|---|------|------------------------------------|------|---|------|------------------------------------|------|---|------|
|  | Popiół<br>niefrakcjonowany<br>Raw fly ash |      | Popiół<br>niefrakcjonowany<br>po sep. mag.<br>Raw fly ash<br>magnetic |      | Pierwsza<br>warstwa<br>First layer |      | Pierwsza<br>warstwa po<br>sep. mag<br>First layer<br>magnetic |      | Druga<br>warstwa<br>Second layer   |      | Druga warstwa<br>po sep. mag.<br>Second layer<br>magnetic |      | Trzecia<br>warstwa Third<br>layer  |      | Trzecia<br>warstwa po<br>sep. mag.<br>Third layer<br>magnetic |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 31.8                                      | 35.9 | 18.2  | 25.5 | 25.1                               | 27.4 | 25.1  | 26.3 | 26.0                               | 30.3 | 21.0  | 22.3 | 25.3                               | 27.3 | 16.0  | 21.6 |
| SiO <sub>2</sub>                           | 56.8                                      | 51.3 | 34.0  | 34.3 | 53.7                               | 55.5 | 48.6  | 52.2 | 60.3                               | 63.6 | 39.0  | 41.1 | 53.8                               | 56.4 | 27.5  | 27.8 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 2.4                                       | 4.9  | 34.9  | 32.6 | 1.5                                | 0.9  | 7.5   | 8.4  | 1.9                                | 1.2  | 21.8  | 23.3 | 8.9                                | 8.1  | 43.4  | 42.7 |
| Na <sub>2</sub> O                          | 1.5                                       | 0.3  | 2.9   | 0.2  | 17.0                               | 12.1 | 0.9   | 0.5  | 0.7                                | 0.5  | 4.5   | 3.5  | 0.6                                | 0.3  | 3.5   | 0.2  |
| SO <sub>3</sub>                            | 0.2                                       | 0.0  | 0.0   | 0.4  | 1.8                                | 1.3  | 0.7   | 0.5  | 0.2                                | 0.1  | 1.2   | 1.1  | 0.2                                | 0.1  | 0.0   | 0.1  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>              | 0.2                                       | 0.2  | 0.1   | 0.1  | 0.1                                | 0.2  | 0.5   | 0.4  | 0.1                                | 0.0  | 0.6   | 0.5  | 0.3                                | 0.4  | 0.7   | 0.1  |
| K <sub>2</sub> O                           | 2.1                                       | 1.8  | 1.8   | 1.1  | 0.2                                | 0.1  | 3.9   | 2.1  | 2.2                                | 1.3  | 3.2   | 3.1  | 4.1                                | 2.5  | 1.1   | 0.9  |
| CaO  | 2.3                                       | 1.9  | 3.2   | 2.6  | 0.2                                | 0.1  | 8.5   | 6.2  | 1.9                                | 1.2  | 3.8   | 2.5  | 2.4                                | 1.5  | 3.8   | 2.9  |
| TiO <sub>2</sub>                           | 0.9                                       | 1.9  | 0.9   | 0.7  | 0.1                                | 0.2  | 2.4   | 2.3  | 1.0                                | 0.5  | 1.0   | 0.8  | 1.6                                | 1.9  | 0.6   | 0.7  |
| MnO  | 0.0                                       | 0.0  | 0.6   | 0.5  | 0.0                                | 1.0  | 0.0   | 0.1  | 0.1                                | 0.0  | 0.0   | 0.1  | 0.2                                | 0.1  | 0.5   | 0.5  |
| MgO  | 1.4                                       | 1.0  | 1.5   | 1.6  | 0.1                                | 0.2  | 1.0   | 0.5  | 0.7                                | 0.5  | 1.7   | 1.2  | 1.1                                | 0.8  | 2.0   | 2.0  |

na mokro mikrosfery zawierające dużo żelaza mają większą gęstość niż inne cząstki, przez co szybciej opadają na dno zbiornika. Próbkę uzyskaną magnetycznie stanowią 2% pierwszej warstwy, 3-4% drugiej, oraz około 15% trzeciej, zawierającej najwięcej Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wszystkie frakcje uzyskane magnetycznie zawierają więcej Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Większa ilość żelaza zawartego w tych frakcjach odpowiada za podatność na separację magnetyczną tych cząstek. Niemniej jednak, frakcje te oprócz żelaza zawierają również krzem, glin oraz inne pierwiastki, w tym pierwiastki śladowe (20). Celem separacji magnetycznej niefrakcjonowanego popiołu lotnego było porównanie ilości zawartego w tej frakcji żelaza w stosunku do pierwszej, drugiej oraz trzeciej warstwy separowanej magnetycznie i ustalenie, jaki odsetek cząstek zawierających żelazo znalazł się w każdej z tych frakcji. W odróżnieniu od innych badań (21-22) przeprowadzono separację magnetyczną poszczególnych warstw flotacyjnych w celu określenia cząstek bogatych w żelazo, mikrosfer bogatych w żelazo oraz magnetosfer. Cząstki pierwszej warstwy zawierają mało żelaza. Potwierdzają to obserwacje mikrostruktury. Na rysunku 3 pokazano heterogeniczne regiony faz ferrosfery na skorupkach mikrosfer, co pokazuje, iż nie jest to warstwa zawierająca jedynie cząstki bogate w żelazo. Druga warstwa separowana magnetycznie zawiera dużo żelaza, jak pokazano w Tabeli 1. Niemniej jednak, jego zawartość jest mniejsza niż w przypadku popiołu niefrakcjonowanego separowanego magnetycznie, jednak większa niż dla pierwszej warstwy

the chemical composition were also determined with XRF and the results are also shown in Table 2. It can be seen from Table 2 that raw fly ash, first layer, second layer, and third layer particles have the high content of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and relatively low content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; this proves that these fly ash particles are in majority formed of glass (19). But third layer particles show higher content of iron as compared to either first layer or second layer particles. Because, during the wet separation, iron rich ferrospheres, having higher density as compared to other fly ash particles, sink to the bottom. During magnetic separation, content of magnetically attracted particles were 2% in the first layer, in the second layer 3-4%, and in the third layer about 15%, due to which third layer particles are rich in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Whereas, raw fly ash magnetic, first layer magnetic, second layer magnetic, and third layer magnetic particles show higher contents of Fe, SiO<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Because of the higher content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in these fractions, they were attracted by the permanent magnet, during magnetic separation. However, fractions of particles attracted by the permanent magnet are not entirely composed of Fe but they also are containing SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and other components, including trace elements (20). The purpose of obtaining raw fly ash magnetic particles was to compare its Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents with first layer magnetic, second layer magnetic, and third layer magnetic particles to determine how much percentage of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rich particles are present in each of them. Then to justify the magnetic separation followed by wet separation, rather than



separowanej magnetycznie. Najwięcej żelaza zawiera trzecia warstwa separowana magnetycznie. Wynika to z największej spośród wszystkich frakcji zawartości bogatych w żelazo mikrosfer, co tłumaczy większą gęstość tych cząstek w stosunku do cząstek złożonych głównie z  $\text{SiO}_2$ . Niefrakcjonowany popiół lotny po separacji magnetycznej zawiera cząstki bogate w żelazo pochodzące z pierwotnego materiału, o obszarach o różnym zagęszczeniu tych składników, przeciętnie niższym niż w przypadku trzeciej warstwy poddanej separacji magnetycznej. Frakcja ta pokazana na rysunku 3 zawiera nieregularne, kanciaste/podłużne cząstki, oraz cząstki sferyczne, co pokazuje iż  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  występuje również w postaci nieregularnych cząstek we frakcjach separowanych magnetycznie (23). Cząstki pierwszej warstwy zawierały dużo sodu, co potwierdzają badania Zyrkowskiego i in. (24). Wynika to z niższej masy atomowej sodu w stosunku do krzemu i glinu. Sód występuje więc w dużej ilości w pierwszej warstwie cząstek. Inna istotna różnica pomiędzy frakcjami przedstawiona w tablicy. 2 dotyczy ilości  $\text{CaO}$  w pierwszej warstwie separowanej magnetycznie. Wynika to obecności fazy  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  w bogatych w żelazo mikrosferach, co zgadza się z wynikami Anshitsa i in. (25).

#### 4. Wnioski

W artykule przedstawiono wyniki badań separacji popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, przeprowadzonej za pomocą flotacji i separacji magnetycznej. Zbadano właściwości fizyczne oraz chemiczne popiołu lotnego oraz poszczególnych frakcji. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Popiół lotny poddano separacji na trzy frakcje, zależne od stosunku gęstości badanego materiału do gęstości wody.
2. Pierwsza warstwa cząstek unoszących się na wodzie zawiera puste mikrosfery, druga warstwa, opadająca na dno składa się częściowo z pustych sfer oraz bardzo drobnych cząstek o kształcie kulistym lub nieregularnym. Trzecia warstwa, również opadająca na dno charakteryzuje się największą gęstością, a składa się głównie z cząstek o kształcie nieregularnym.
3. Ziarna popiołu z pierwszej, drugiej, oraz trzeciej warstwy zawierają dużo  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , i względnie mało  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ponieważ w większości składają się z fazy szklistej. Największą zawartość żelaza wykazuje trzecia warstwa, ponieważ cząstki zawierające ten pierwiastek mają większą gęstość i opadają na dno podczas separacji w wodzie.
4. Frakcje uzyskane separacją magnetyczną zawierają więcej żelaza niż frakcje pozostałe po separacji. Trzecia warstwa po separacji magnetycznej zgodnie z wynikami badań EDX zawiera więcej żelaza w porównaniu do frakcji uzyskanej z separacji magnetycznej popiołu lotnego.
5. Zastosowanie separacji w wodzie połączonej z separacją magnetyczną pozwoliło na uzyskanie cząstek bogatych w żelazo, dając lepsze wyniki niż separacja przeprowadzona jedynie metodą magnetyczną.

magnetic separation from raw fly ash alone, as have been carried out by several researchers (21-22) to obtain  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rich particles / ferrospheres / magnetospheres. It can be seen that particles of first layer show a relatively lower content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . It can be observed from the microstructures of Fig. 3 that the first layer magnetic particles have heterogeneous regions of ferro-spinel phase, on the shell of a hollow sphere / cenospheres. Therefore they are not entirely composed of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rich particles. Shown in Table 1 second layer magnetic fraction has relatively higher content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . However, still they have lower  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content than raw fly ash magnetic particles. But, they have higher content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  compared to first layer magnetic particles. However, third layer magnetic particles show very high content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , which is higher than the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content of raw fly ash magnetic, first layer magnetic, or second layer magnetic particles. This means that higher content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  containing ferrospheres are abundant in third layer particles, because of their higher densities in comparison to  $\text{SiO}_2$  containing particles. Whereas, raw fly ash magnetic particles contain  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rich particles from the raw fly ash, which contains regions of low to high  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content and as an average they show relatively lower content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  than the third layer magnetic fraction. Third layer magnetic fraction is also showing in Fig. 3 are containing irregular angular / elongated, irregular rounded particles, along with spherical particles which proves that the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rich particles are also present in irregular magnetic fractions (23). Particles of first layer were rich in Na, as were also found by Zyrkowski et al. (24). This is due to the lower atomic mass of  $\text{Na}_2\text{O}$  as compared to  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Therefore, Na is present in high amount in floating first layer particles. Another noticeable difference can be seen in Table 2 concerning the content of  $\text{CaO}$  in first layer magnetic particles. This  $\text{CaO}$  content is high due to the presence of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  phase in ferrospheres as also was observed by Anshits et al. (25).

#### 4. Conclusions

In this research wet followed by magnetic separation of brown coal raw fly ash was carried out with water and permanent magnet. Raw fly ash and separated fractions were tested for their physical properties and chemical composition. The following conclusions are obtained from the results:

1. Raw fly ash was separated into three layers of particles based on their densities relative to water, when raw fly ash was mixed with water.
2. First layer particles which floats on the water consists of hollow / cenospheres, second layer of particles, which sinks to the bottom contains fraction of hollow spheres and very fine porous compact spherical and rounded irregular particles. Third layer of particles which also sinks to the bottom have higher density, as compared to third raw fly ash particles, and they mostly contain compact irregular particles.
3. First layer, second layer, and third layer particles showed high contents of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and relatively low content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , therefore they contain mostly glass particles. However, third

## Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Instytutowi Planowania, Technologii oraz Infrastruktury Budownictwa dla Zrównoważonego Rozwoju za wsparcie badań nad projektem badawczym TE 02000077 przez TAČR.

## Literatura /References

1. P. Duxson, J. L. Provis, Designing precursors for geopolymer cements, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 3864–3869 (2008).
2. M. Aboustait, T. Kim, M. Tyler Ley, J. M. Davis, Physical and chemical characteristics of fly ash using automated scanning electron microscopy, *Constr. Build. Mat.*, **106**, 1–10 (2016).
3. R. S. Blissett, & N. A. Rowson, A review of the multi-component utilization of coal fly ash, *Fuel*, **97**, 1–23 (2012).
4. H. T. B. M. Petrus, Tsuyoshi Hirajima, Yuji Oosako, Moriyasu Nonaka, Keiko Sasaki, Takashi Ando, Performance of dry-separation processes in the recovery of cenospheres from fly ash and their implementation in a recovery unit, *Intern. J. of Mineral Processing*, **98**, 15–23 (2011).
5. K. H. Pedersen, A. D. Jensen, M. S. Skjøth-Rasmussen, K. Dam-Johansen A review of the interference of carbon containing fly ash with air entrainment in concrete, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **34**, 135–54 (2008).
6. L. Ngu, H. Wu and D. Zhang, Characterization of Ash Cenospheres in Fly Ash from Australian Power Stations, *Energy Fuels*, **21**, 3437–3445 (2007).
7. P. K. Kolay, S. Bhusal, Recovery of hollow spherical particles with two different densities from coal fly ash and their characterization, *Fuel* **117**, 118–124 (2014).
8. J. Li, A. Agarwal, S. M. Iveson, A. Kiani, J. Dickinson, J. Zhou, K. P. Galvin, Recovery and concentration of buoyant cenospheres using an Inverted Reflux Classifier, *Fuel Process. Techn.*, **123**, 127–139 (2014).
9. S.V. Vassilev, R. Menendez, A. G. Borrego, M. Diaz-Somoano, M. R. Martinez-Tarazona, Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates, *Fuel*, **83**, 1563–83 (2004).
10. O. M. Sharonova, N. N. Anshits, M. A. Fedorchak, A. M. Zhizhaev, A. G. Anshits, Characterization of Ferrospheres Recovered from High-Calcium Fly Ash, *Energy Fuel*, **29**, 5404–5414 (2015).
11. A. Rawle, The importance of particle sizing to the coatings industry. Part 1: particle size measurement, *Adv. Colour Sci. Technol.*, **5**, 1–12 (2002).
12. B. Y. Shekunov, P. Chattopadhyay, H. H. Y. Tong, A. H. L. Chow, Particle size analysis in pharmaceuticals: principles, methods and applications, *Pharm. Res.*, **24**, 203–227 (2007).
13. O. Scheibelhofer, M. O. Besenhard, M. Piller, J. G. Khinast, Comparing particle size distributions of an arbitrary shape, *Powder Technology*, **294**, 134–145 (2016).
14. J. Blondeau, R. Kock, J. Mertens, A. J. Eley, L. Holub, Online monitoring of coal particle size and flow distribution in coal-fired power plants: Dynamic effects of a varying mill classifier speed, *Applied Thermal Engineering*, **98**, 449–454 (2016).
15. S. H. Lee, E. Sakai, M. Daimon, W. K. Bang, Characterization of fly ash directly collected from electrostatic precipitator, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1791 – 1797 (1999).
16. S. H. Lee, H. J. Kim, E. Sakai, M. Daimon, Effect of particle size distribution of fly ash–cement system on the fluidity of cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **33**, 763 – 768 (2003).

layer particles have higher content of Fe rich particles of higher density, because during wet separation, they fall in the third layer.

4. Magnetically attracted particles showed higher content of Fe than the particles from which they were attracted. Third layer magnetic particles showed higher contents of Fe in total area of EDX analyses compared to raw fly ash magnetic particles.
5. This justifies that to obtain particles rich in iron from brown coal fly ash, wet separation followed by magnetic separation should be adopted rather than only magnetic separation from raw fly ash.

## Acknowledgements

The authors would like to thank Buildings and Settlement Information Modelling, Technology and Infrastructure for Sustainable Development under the project TE 02000077 by TAČR for providing funding for this research.

17. M. Zyrkowski, R. Costa Neto, L. F. Santos, K. Witkowski, Characterization of fly-ash cenospheres from coal-fired power plant unit, *Fuel*, **174**, 49–53 (2016).
18. X. L. Zhang, G. J. Wu, T. D. Yao, et al., Characterization of individual fly ash particles in surface snow at Urumqi Glacier, No. 1, Eastern Tianshan, *Chinese Sci Bull.*, **56**, 3464–3473 (2011).
19. M. Aboustait, T. Kim, M. Tyler Ley, J. M. Davis, Physical and chemical characteristics of fly ash using automated scanning electron microscopy, *Constr. Build. Mat.*, **106**, 1–10 (2016).
20. Y. Zhao, J. Zhang, J. Sun, X. Bai, C. Zheng, Mineralogy, Chemical Composition, and Microstructure of Ferrospheres in Fly Ashes from Coal Combustion, *Energy & Fuels*, **20**, 1490-1497 (2006).
21. E. V. Sokol, V. M. Kalugin, E. N. Nigmatulina, N. I. Volkova, A. E. Frenkel, N. V. Maksimova, Ferrospheres from fly ashes of Chelyabinsk coals: chemical composition, morphology and formation conditions, *Fuel* **81**, 867-876 (2002).
22. Sh. R. Malikov, V. P. Pikul, N. M. Mukhamedshina, V. N. Sandalov, S. Kudiratov, E. M. Ibragimova, Content and Distribution of Transition Metals and Rare Earth Elements in Magnetically and Mechanically Separated Brown Coal Ash, *J. of Magnetism*, **18**, 365-369 (2013).
23. Q. F. Xue, S. G. Lu, Microstructure of ferrospheres in fly ashes: SEM, EDX and ESEM analysis, *Journal of Zhejiang University, SCIENCE A*, **9**, 1595-1600 (2008).
24. M. Zyrkowski, R. Costa Neto, L. F. Santos, K. Witkowski, Characterization of fly-ash cenospheres from coal-fired power plant unit, *Fuel*, **174**, 49–53(2016).
25. A. G. Anshits, O. M. Sheronova, N. N. Anshits, S. N. Vereshchagin, E. V. Rabchevskii, L. A. Solovjev, Ferrospheres from fly ashes: composition and catalytic properties in high-temperature oxidation of methane, *World of Coal Ash (WOCA), Int. Conference, USA* (2011).