Možnosti zužitkovania energetických popolčekov

Andrea Mezencevová[1]

Possibilities of utilizing power plant fly ashes

The burning of fossil fuels in industrial power stations plays a significant role in the production of thermal and electrical energy. Modern thermal power plants are producing large amounts of solid waste, mainly fly ashes. The disposal of power plant waste is a large environmental problem at the present time. In this paper, possibilities of utilization of power plant fly ashes in industry, especially in civil engineering, are presented. The fly ash is a heterogeneous material with various physical, chemical and mineralogical properties, depending on the mineralogical composition of burned coal and on the used combustion technology. The utilization of fly ashes is determined of their properties. The fineness, specific surface area, particle shape, density, hardness, freeze-thaw resistance, etc. are decisive. The building trade is a branch of industry, which employs fly ash in large quantities for several decades.

The best utilization of fluid fly ashes is mainly in the production of cement and concrete, due to the excellent pozzolanic and cementitious properties of this waste. In the concrete processing, the fly ash is utilized as a replacement of the fine aggregate (fine filler) or a partial replacement for cement (active admixture). In addition to economic and ecological benefits, the use of fly ash in concrete improves its workability and durability, increases compressive and flexural strength, reduces segregation, bleeding, shrinkage, heat evolution and permeability and enhances sulfate resistance of concrete.

The aim of current research is to search for new technologies for the fly ash utilization. The very interesting are biotechnological methods to recovery useful components of fly ashes and unconventional methods of modification of fly ash properties such as hydrothermal zeolitization and mechanochemical modification of its properties. Mechanochemistry deals with physico - chemical transformations and chemical reactions of solids induced by mechanical action. It is known, that performance of fly ash in concrete improves with its increased fineness. Intensive milling of fly ash leads to the increasing fly ash fineness and to the enhancement of its hydration activity. The cement-fly ash composites with 25 wt.% of activated fly ash as cement replacement have exhibited a higher 28-day compressive strength in comparison with a reference concrete sample without fly ash. An unfavorable effect in milling process is the agglomeration of fine particles of fly ash. By high-energy milling of fly ash with addition of surfactants, the ultrafine products can be prepared. Concrete samples containing such fly ash have achieved higher compressive strengths than the reference sample without fly ash or with addition of non-milled fly ash. The considerable physical effect of ultrafine fly ash consists in superior filling of spaces between coarser cement particles and in the favorable influence of hardness of the mixtures at setting.

The current research activities in mechanochemistry are oriented to the mechanical activation of poly-component systems. The knowledge in this field indicate that by high-energy milling of fly ash as a poly-component system and following heating of prepared metastable precursors, the cement minerals could be prepared.

Key words: *energetic fly ash, fly ash utilization, building trade, cement, concrete, modification of fly ash properties, mechanochemical methods.*

Úvod

Zabezpečenie energie pre potreby ľudstva patrí k prioritám globálneho významu. Prevažujúcu časť energetických zdrojov v súčasnosti tvoria fosílne palivá, najmä uhlie, z ktorých je krytých takmer 90% potreby energie. Okrem veľkého množstva plynných emisií exhalovaných do atmosféry, dochádza pri spaľovaní uhlia v tepelných elektrárňach a teplárňach k vysokej produkcii tuhých odpadov, spomedzi ktorých k objemovo najrozšírenejším sa zaraďujú energetické popolčeky.

Súčasný vývoj technológií spaľovania menejhodnotného uhlia smeruje k zvyšovaniu účinnosti spaľovania a súčasne k minimalizácii negatívnych vplyvov na životné prostredie. Technické možnosti zníženia emisií oxidov síry a dusíka v prípade klasických kotlov spočívajú v predúprave uhlia, v primárnych a sekundárnych opatreniach. Primárne opatrenia sa týkajú konštrukčných zásahov v spaľovacom zariadení a realizácia sekundárnych opatrení znižovania emisií škodlivín súvisí s doinštalovaním odsírovacích a denitrifikačných technológií. Jedným zo základných smerov vývoja čistých technológií je využitie technológie spaľovania vo fluidnej vrstve. Inštaláciou ekologizačných technológií a náhradou dožitých granulačných a roštových kotlov a tiež cyklónových ohnísk fluidnými kotlami vznikajú kvalitatívne nové druhy odpadov.

Tuhé odpady zo spaľovania uhlia v tepelných elektrárňach a teplárňach sú podľa Katalógu odpadov zaradené do skupiny 10 (Odpady z tepelných procesov) nasledovne:

10 01 01 popol, škvára a prach z kotlov (okrem kotlov zo spaľovania oleja),
10 01 02 popolček z uhlia,
10 01 05 tuhé reakčné splodiny z odsírovania dymových plynov na báze vápnika,
10 01 07 reakčné splodiny z odsírovania dymových plynov na báze kalu.

Bežnou praxou nakladania s popolovinami je zmiešavanie všetkých druhov - škváry, trosky, popolčeka spolu s odpadmi z odsírenia a ich skládkovanie. Okrem známych negatívnych vplyvov takýchto skládok

[1] *Mgr. Andrea Mezencevová:* Stavebná fakulta TU v Košiciach, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice
(Recenzované a revidovaná verzia dodaná 20.8.2002)

a odkalísk na životné prostredie, je budovanie skládok pre trvalé uloženie týchto odpadov investične náročné.

Výsledky výskumu dokazujú, že deponáciou popolčekov sa v dôsledku pôsobenia exogénnych a biogénnych faktorov in situ mení ich chemické a fázové zloženie, a tak sa znižujú možnosti ich ďalšieho využitia v budúcnosti (Kušnierová a kol., 2000).

Prax v zahraničí potvrdzuje, že ako druhotná surovina sú čerstvé popolčeky použiteľné v rôznych oblastiach, či už v pôvodnom neupravenom stave alebo po ich predchádzajúcej úprave.

Využitie energetických popolčekov ako druhotnej suroviny

Popolčeky ako druhotná surovina sa využívajú v zahraničí už niekoľko desaťročí. Sú lacnou surovinou, často s úžitkovými vlastnosťami, ktorá po spracovaní na produkty nepôsobí škodlivo na človeka a životné prostredie. Používajú sa v rôznych oblastiach, avšak najväčšia úloha pri ich uplatnení pripadá stavebníctvu.

Možnosti použitia popolčekov v stavebníctve

Stavebníctvo patrí medzi odvetvia, ktoré v pomerne veľkých množstvách spracováva energetický popolček. Kvalita jednotlivých druhov popolčeka závisí od druhu spaľovaného uhlia a od spôsobu spaľovania.

Využiteľnosť popolčekov pre stavebné účely je podmienená ich fyzikálnymi, chemickými a mineralo–gickými vlastnosťami. Základnými fyzikálnymi vlastnosťami popolčekov, ktoré ovplyvňujú rozhodovanie o ich použití je zrnitosť, resp. veľkosť špecifického povrchu, morfológia, hustota, sypná a objemová hmotnosť, tvrdosť, zhutniteľnosť, namŕzavosť, taviteľnosť a i.

Po chemickej stránke je rozhodujúci najmä obsah spáliteľných látok, obsah Ca, obsah škodlivých (S, Cd, As, Pb...) a rádioaktívnych prvkov (Ra, Th, K), minerálnych novotvarov vznikajúcich počas tepelných procesov, spomedzi ktorých mnohé majú puzolánové vlastnosti. Požiadavky na chemické a fyzikálne vlastnosti popolčekov pre ich využitie v stavebníctve u nás definuje súbor STN. Pre stavebné účely sa vyhľadávajú hlavne materiály s puzolánovými a hydraulickými vlastnosťami. Jedným z hlavných ukazovateľov ich kvality je jemnosť, obsah spáliteľného zvyšku, obsah síry a vápnika, obsah mullitu. Množstvo zvyškov nespáleného uhlia v popolčekoch kolíše od 0 - 20%, pre použitie v stavebníctve je STN limitovaný ich obsah na 7-10%. V prípade jeho vyššieho obsahu je nutná jeho separácia (triedením, flotáciou, elektrostatickou separáciou).

Prítomnosť mullitu, ktorý sa tvorí pri teplotách vyšších ako 950°C, znižuje reaktivitu popolčeka, a tým aj jeho použiteľnosť v stavebníctve. Fluidné popolčeky vzhľadom na pomerne nízku teplotu spaľovania (800–900°C) neobsahujú nereaktívny mullit (Brandštetr, Havlica, 1996).

Vyššie zastúpenie síry v popolčekoch (až do 20%) a obsah síranov (10 - 70%) v popolčekoch z odsírenia dáva predpoklad ich využitia ako suroviny pre výrobu cementov a sadry. Na druhej strane však môže nepriaznivo pôsobiť na stabilitu kompozitov na báze cementov (síranová korózia). Fluidné popolčeky sa vyznačujú vyšším zastúpením Ca (až do 60%) oproti klasickým popolčekom (2-3%), v dôsledku čoho vykazujú cementačné vlastnosti. Voľné vápno sa však môže prejavovať deštrukčne a spôsobovať objemovú nestálosť materiálov (vápenaté rozpínanie) (Sičáková, 1999).

Prekážkou v zužitkovaní popolčekov v stavebníctve môže byť ich rádioaktivita, spôsobená prítomnosťou rádionuklidov, ktorá je limitovaná Vyhláškou MZ SR č. 426/1992 Zb. nasledovne :

$$a_{Ra} \leq 120 Bq.kg^{-1},$$

$$a_{ekv} = 1{,}25 a_{Th} + a_{Ra} + 0{,}086 a_K \leq 370 Bq.kg^{-1}.$$

Energetické popolčeky možno využiť v týchto oblastiach stavebníctva:

- ***Výroba maltovín*** - umelých hydraulických vápien,
  - popolčekovo - portlandských cementov,
  - trosko - popolčekových cementov.

V cementárňach sa popolčeky spracúvajú ako zložka surovinových zmesí (čiastočná náhrada ílov) a ako hydraulická prísada pri mletí cementového slinku na reguláciu tuhnutia cementu. Popolček spravidla zlepšuje objemovú stálosť cementu, spomaľuje a znižuje vývoj hydratačného tepla a je odolný voči agresívnym látkam.

Cementáreň v Aalborgu (Dánsko) produkuje slinok v množstvách 4000 t/deň, v ktorom je ílovitá zložka úplne nahradená popolčekom (Majling a kol.,1993). Na Slovensku bola v cementárni CETU v Turni nad Bodvou odskúšaná troskopopolčeková zmes ako náhrada prírodných silikátových surovín (1:1).

- ***Výroba umelého kameniva***

Ľahčené kamenivo sa vyrába peletizáciou za studena pridávaním spojív, spekaním (Agloporit, Litag) alebo

hydrotermálnym vytvrdzovaním.

- ***Výroba betónov***

Pri spracovávaní betónových zmesí má popolček význam ako *náhrada stavebných materiálov cementu a kameniva.* Ak popolček slúži ako čiastočná náhrada cementov, predstavuje aktívnu zložku. Využitie popolčekov ako aktívnej prísady vyplýva z ich výborných hydraulických a puzolánových vlastností, ktoré priaznivo ovplyvňujú vývoj počiatočnej a konečnej pevnosti betónu. Puzolánová aktivita popolčeka predstavuje schopnosť SiO_2 a Al_2O_3 v popolčeku reagovať s $Ca(OH)_2$ v prítomnosti vody, za vzniku kalciumsilikátových a kalciumaluminátových hydratačných produktov, tzv. CSH-fáz, ktoré majú spojivové vlastnosti. Produkty reakcií popolčeka vypĺňajú medzery medzi časticami hydratovaného cementu v cementovej kaši, čím dochádza k obmedzovaniu tvorby trhlín, znižovaniu priepustnosti a rýchlosti difúzie vlhkosti a agresívnych látok do betónu (ACI Commitee, 1987).

Popolčekom sa nahrádza spravidla 20-30% cementu. V prípade náhrady najjemnejších frakcií kameniva vystupuje popolček prevažne ako neaktívna zložka, ale pritom plní aj funkciu aktívnej prísady. Použitím popolčeka sa zlepšuje spracovateľnosť a čerpateľnosť betónových zmesí, zvyšuje sa ich vodotesnosť a trvanlivosť, odolnosť voči agresívnym látkam. Použitie popolčeka v betóne sa zvyšuje so zvyšovaním jeho jemnosti. Pre použitie popolčeka ako čiastočnej náhrady za cement, resp. ako kameniva, platia ustanovenia STN 72 2064 a STN 72 2065, ktoré limitujú obsah spáliteľných látok v popolčekoch na 7%, resp. 10%, obsah síry na 3%.

Veľmi pozoruhodné výsledky s využívaním popolčekov pri výrobe betónu sa dosahujú v USA, kde sa počiatky výskumu v tejto oblasti datujú už od 30. rokov 20. storočia. Popolčekový betón sa uplatňuje pri veľmi hmotných konštrukciách, ako sú mohutné základy, stavby mostov a priehrad, nevhodné je jeho použitie pre subtílne konštrukcie. U nás sa popolčekový betón doteraz využil hlavne pri stavbách vodných diel a na výrobu transportného betónu. Prvé rozsiahlejšie využitie popolčekov v bývalej ČSFR bolo na stavbe priehrady Orlík.

- ***Výroba ľahkých betónov***

Popolčeky z klasického spaľovania s vysokým obsahom SiO_2 sa uplatňujú v pórobetónoch ako náhrada kremičitého piesku. Prednosťou popolčekových pórobetónov sú ich výborné tepelno-izolačné vlastnosti.

Výroba pórobetónu je dobre rozvinutá v Poľsku, pričom popolček sa uplatňuje hlavne ako kamenivo a čiastočne ako spojivo. U nás sa vo výrobe pórobetónu najlepšie uplatňuje hnedouhoľný popolček z ENO Nováky a čiernouhoľné popolčeky dovážané z ČR.

- ***Výroba tehál a keramiky***

V tehliarskej výrobe sa popolček využíva ako *korekčná prísada*, kedy je vhodným ostrivom znižujúcim citlivosť výrobkov voči sušeniu a zrýchľujúcim priebeh sušenia, alebo ako *základná surovina*, keď čiastočne nahrádza prírodné suroviny - hlinu a íly potrebné pre výrobu tehál.

- ***Použitie v cestnom staviteľstve***

Požiadavky využitia popolčeka v cestnom staviteľstve sú uvedené v STN 72 2070 a ON 736133. Popolčeky možno využiť pri dopravných stavbách na stabilizáciu podkladových vrstiev vozoviek, pre stavbu zemného telesa a pre podsypné vrstvy. Slúžia predovšetkým ako náhrada primárnych surovín - zemín, piesku a štrkopiesku. Pre použitie popolčeka vo funkcii spojiva zohrávajú dôležitú úlohu jeho puzolánové vlastnosti. Častejšie sa používajú popolčeky v stabilizáciách ako prímes ku kamenivu - náhrada za jemné častice kameniva. Popolček priaznivo ovplyvňuje spracovateľnosť zmesi a zvyšuje odolnosť voči chemickým účinkom prostredia a agresívnym síranovým vodám (Krličková, 1998). Vrstvy vytvorené použitím popolčeka vykazujú dostatočné pevnostné a pretvárne vlastnosti, odolnosť voči účinkom dopravného zaťaženia a premŕzaniu.

Využitie popolčekov v iných odvetviach priemyslu

- ***V hutníctve*** možno popolčeky využiť pri výrobe ocele na prípravu liacich zásypov a zatepľujúcich vrstiev a zmesí, ďalej ako zásypové samomazné hmoty, formovacie hmoty pri odlievaní ocele a zliatín, cenosférové zmesi spolu s grafitovým prachom, izolačné zásypové zmesi - mikrosféry s koksovým prachom, atď. (Michalíková, 2000)

- ***V baníctve*** sa zužitkovávajú popolčeky na zakladanie vydobytých banských priestorov. Popolček obsahujúci aktívne zložky (najmä CaO a MgO) môže čiastočne nahradiť drahé spojivá (napr. cement) alebo nedostatkové jemné podiely v základkovej zmesi (Líčka, 1993).

- ***V poľnohospodárstve*** sa popolčeky využívajú na úpravu ťažkých pôd (znižuje sa hustota a objemová hmotnosť pôdy, zlepšuje sa cirkulácia a retencia pôdnej vlahy), pri príprave bioorganominerálnych hnojív, na

obaľovanie osiva. Z hľadiska obsahu škodlivín v popolčekoch sa vyžaduje pravidelná kontrola ich kvality (Růžičková a kol., 1983).

Separácia úžitkových zložiek z popolčekov

Veľmi zaujímavý je v popolčekoch obsah Fe, Al, Ti a niektorých iných kovov. Ak príslušný obsah kovu dosiahne ekonomicky prijateľnú hodnotu, možno uvažovať o spôsoboch jeho získavania alebo získania jeho minerálnych modifikácií. Pre tieto účely sa používajú klasické fyzikálne alebo fyzikálno-chemické postupy úpravy. Nízkointenzitnou magnetickou separáciou čiernouhoľného popolčeka z výtavných kotlov s obsahom 8 - 10% Fe sa získali koncentráty s obsahom 50 - 56% Fe pri výťažnosti 30 - 35% (Michalíková, 1993). Takto získaná magnetitová forma Fe môže slúžiť ako vsádzka pre výrobu surového železa, alebo sa môže použiť ako zaťažkávadlo pri rozdružovaní v ťažkých suspenziách. Popolčeky s vyšším obsahom hliníka sa dajú spracovať v spoločnej výrobe Al_2O_3 a rýchlovázného cementu.

Pre získanie úžitkovej zložky z popolčekov nadobúdajú čoraz väčší význam netradičné postupy, spomedzi ktorých sú perspektívne *biotechnologické* postupy. Existuje celý rad mikroorganizmov, ktoré sú schopné pomocou svojich metabolitov selektívne vylúhovať niektoré úžitkové zložky (Ti, Fe) z popolčekov (Kušnierová, Štyriaková, 1999). Naviac, kvalita tuhých zvyškov po biologickom lúhovaní popolčekov je z environmentálneho hľadiska zlepšená a umožňuje bezproblémové využitie takýchto materiálov pre stavebné účely .

Netradičné spôsoby modifikácie vlastností popolčekov

Hydrotermálna zeolitizácia

Tento netradičný postup spočíva v autoklávovaní popolčeka so zmesou roztokov KOH a NaOH pri teplote 130°C a tlaku 160 kPa, čím dochádza k syntéze metastabilných kryštalických fáz zeolitov. Produkty alterácie sa vyznačujú iónovo-výmennou schopnosťou a preukazujú dobré sorpčné vlastnosti, čo možno využiť v mnohých ekologických, priemyselných a poľnohospodárskych aplikáciách (Bačinský a kol., 1999). Syntetické zeolity pripravené z popolčeka vykazujú výbornú sorpčnú schopnosť pre ťažké kovy (napr. Cu, Pb, Cd, Zn) (Lee et al, 2000), ako aj pre ióny NH_4^+, čo sa môže využiť pri čistení odpadových vôd (Kovanda, Koloušek, 1993).

Mechanochemické metódy

K perspektívnym metódam modifikácie štruktúry a vlastností popolčekov patria mechanochemické metódy. Mletie sa v materiálovom inžinierstve využíva na zmenšovanie veľkosti častíc a homogenizáciu práškových materiálov. Intenzívnym mletím tuhých látok dochádza účinkom mechanickej energie k celému radu procesov a premien, ktoré výrazne ovplyvňujú reaktivitu práškových materiálov. V mletej látke sa vytvárajú metastabilné stavy rôzneho druhu a životnosti. Zdrojom morfologickej metastability je aktivita čerstvých povrchov, spôsobujúca zhlukovanie jemných častíc do agregátov. Štruktúrna metastabilita je výsledkom porušenia kryštalickej štruktúry tuhej látky. Prechod do metastabilného stavu stimuluje rozličné tuhofázové procesy v priemysle (Tkáčová, 1989, Tkáčová a kol., 1992).

Spomedzi mnohých efektov mechanickej aktivácie jednokomponentných systémov je možné spomenúť aktiváciu anorganických spojív, ktorá viedla k zlepšeniu hydraulických vlastností spojív a hrá dôležitú úlohu v produkcii stavebných materiálov. Z literatúry je známe, že s rastúcou jemnosťou a povrchovou aktivitou mletých častíc spojív rastie rýchlosť procesov hydratácie a tuhnutia a rastie aj pevnosť vytvrdnutých betónov (Tkáčová, 1989, Juhász, Opoczky, 1982, Šatochina a kol., 1990).

Mechanochemické metódy sa v súčasnosti čoraz viac uplatňujú aj v prípade druhotných surovín. Pre výskum vplyvu mechanickej aktivácie na vlastnosti popolčeka bol zvolený fluidný úletový popolček. Pre hodnotenie puzolánovej aktivity mletých popolčekov sa využíva metóda stanovená STN EN 450, ktorej princíp spočíva v zhotovení kompozitov s 25% náhradou cementu popolčekom a stanovení pevnosti v tlaku kompozitu po 28 a 90 dňoch. V prácach (Števulová 2000, Števulová a kol. 2000) bolo ukázané, že suché vibračné mletie popolčeka bolo v dôsledku prítomnosti vápenatých zložiek sprevádzané zhlukovaním jemných častíc do rozmerovo väčších agregátov, čo negatívne ovplyvnilo pevnosť v tlaku betónových kompozitov pripravených s 25%-ným hmotnostným podielom mletého popolčeka. Tá bola nižšia ako hodnota odpovedajúca 75% pevnosti v tlaku porovnávajúceho kompozitu. Vytriedenie jemnozrnnej frakcie pod 40 μm z produktov mletia a jej použitie ako náhrady cementu do betónu síce viedlo k zvýšeniu hodnôt pomernej pevnosti v tlaku kompozitov cca o 20-25%, ale vzhľadom k nízkemu hmotnostnému výnosu triedy pod 40 μm (< 20%) sa javí takáto predúprava popolčeka ako neefektívna.

Optimalizácia podmienok mechanickej aktivácie fluidného úletového popolčeka s použitím prísad povrchovoaktívnych látok (PAL) - kyseliny olejovej (KO) a trietanolamínu (TEA) na zabránenie tvorby

agregátov ukázala, že použitím prísad PAL v procese mletia sa pripravili ultrajemné produkty (tab. 1) (Mezencevová, Števulová, 2002). Kompozity, v ktorých sa použili tieto produkty mletia, vykazovali hodnoty pomernej pevnosti v tlaku po 28 dňoch vyššie ako pevnosť porovnávacej vzorky a spĺňali požiadavky normy, t.j. pevnosť v tlaku týchto kompozitov prevyšovala 75% pevnosti v tlaku porovnávacej vzorky kompozitu po 28 dňoch, resp. 85% po 90 dňoch.

Mechanická aktivácia popolčeka spôsobuje zvýšenie jeho hydratačnej aktivity, čo urýchľuje tvorbu CSH-fázy pri reakcii s hydroxidom vápenatým počas tuhnutia cementovopopolčekových kaší. Na rozvoji puzolánovej reakcie a vzniku hydratovaných kalciumsilikátových produktov s cementovým spojivom sa významnou mierou podieľajú aj röntgenamorfné oxidy SiO_2 a Al_2O_3. Významný fyzikálny účinok jemnodisperzných častíc popolčeka spočíva v dokonalejšom vypĺňaní priestorov medzi hrubšími časticami cementu, čím sa priaznivo ovplyvňuje spevňovanie zmesí pri ich tuhnutí (Berdov a kol, 1983).

Tab.1. Stredný rozmer častíc d_m, špecifický povrch S_M a pomerné pevnosti K_R po 28 a 90 dňoch cementového a cementovopopolčekových kompozitov s 25 hm.% zastúpením popolčekov mletých s povrchovo-aktívnymi látkami (KO – kyselina olejová, TEA – trietanolamín).
Tab.1. Mean particle diameter d_m, specific surface area S_M and relative compressive strengths K_R after 28 and 90 days of cement and cement-fly ash composites with 25 wt.% replacement of fly ashes milled with surfactants (KO – oleic acid, TEA – trietanolamine).

Vzorka	d_m [μm]	S_M [$m^2.g^{-1}$]	K_R 28 dní [%]	K_R 90 dní [%]
Cement	12,28	0,77	100,0	100,0
Vstupný popolček	29,18	5,00	96,8	106,2
Popolček mletý 75´+ 0,02% KO	5,71	7,02	105,0	94,2
Popolček mletý 90´ + 0,2% TEA	4,09	10,19	115,8	117,0

Mechanochemické metódy prenikli do moderných oblastí preparačnej techniky začiatkom 80. rokov a vytvorili rozsiahle možnosti prípravy reaktívnych prekurzorov urýchlením tuhofázových syntéz a vysoko–teplotných procesov spekania. Súčasné výskumné aktivity v mechanochémii sú zamerané na mechanickú aktiváciu viackomponentných sústav, t.j. vysokoenergetickým mletím zmesí tuhých látok sa intenzifikujú ”medzi-látkové” interakcie či reakcie. Prechod do metastabilného stavu v zmesi tuhých látok vedie k tvorbe zárodkov produktu (centrá kompozičnej metastability), ktoré spolu so štruktúrnymi poruchami predstavujú centrá pre ďalší rozvoj chemickej reakcie v následnom termickom štádiu (Tkáčová, 1989).

Mechanochemické premeny fluidného úletového popolčeka počas jeho intenzívneho mletia v planetárnom mlyne boli sledované v práci (Mezencevová a kol., 2002). Intenzívnym mletím popolčeka počas 120 minút a následným tepelným spracovaním metastabilného popolčekového systému pri teplote 1000 °C došlo k vzniku novej kryštalickej fázy, ktorá bola identifikovaná ako kremičitan vápenatý $CaO.SiO_2$ (parawollastonit a wollastonit). V súčasnosti sa uskutočňuje výskum orientovaný na pridávanie vápenatej zložky do reakčnej zmesi s popolčekom, s cieľom zabezpečiť optimálny pomer CaO/SiO_2 pre mechanosyntézu slinkových minerálov - dikalciumsilikátu (2 $CaO.SiO_2$) a trikalciumsilikátu (3 $CaO.SiO_2$).

Záver

Technológia výroby klasických stavebných materiálov podlieha rýchlemu vývoju spojenému s novým pokrokom v materiálovom výskume. Vývoj v oblasti tradičných materiálov je zameraný na využitie druhotných surovín a zlepšenie technických a prevádzkových parametrov produktov. Poznatky a skúsenosti s využitím odpadov z energetiky v stavebníctve nasvedčujú tomu, že existujú široké možnosti ich uplatnenia, ak sa popolčeky podrobia vhodnému postupu modifikácie ich vlastností. Súčasné mechanochemické poznatky sú predpokladom, že intenzívnym mletím energetických popolčekov ako viackomponentnej zmesi látok, by sa mohli pripraviť mechanosyntézou také produkty, ktoré by slúžili ako základná surovina pre výrobu cementu alebo by boli jeho náhradou v betónových zmesiach. Takáto úplná materiálová recyklácia popolčekov v stavebníctve by v budúcnosti zabezpečila bezodpadové hospodárstvo teplární a elektrární.

Práca vznikla pri riešení projektu VEGA č.2/7040/00.

Literatúra

ACI Commitee: Use of fly ash in concrete. ACI Materials Journal, Sept.-Oct. 1987, p. 381-404

BAČINSKÝ, P., KUŠNIEROVÁ, M., VAŠKOVÁ, M.: Hydrotermálna premena energetických popolčekov. *Acta Montanistica Slovaca,* 3, 1999, s. 323-326.

BERDOV, G.I., BALACHNIN, M.B., PROTALINSKIJ, A.H.: Mechanochimičeskaja aktivacija zol burych ugľej. *Izvestija Sib. otd. AN SSSR, Ser. chim. nauk,* 1983, N6, s. 45-47

BRANDŠTETR, J., HAVLICA, J.: Phase composition of solid residues of fluidized bed coal combustion, quality tests, and application possibilities. *Chem. Papers,*50 (4), 1996, p. 188-194.

JUHÁSZ, A.Z., OPOCZKY, Ľ.: Mechanical activation of silicates by fine grinding. *Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982.*

KOVANDA, F., KOLOUŠEK, D.: Možnosti využití syntetických zeolitů při odstraňování amonných iontů z odpadních vod. In: Zb. medzin. konferencie Energetické odpady a životné prostredie, Piešťany, 1993, s. 111-115.

KRLIČKOVÁ, E.: Možnosti využitia teplárenských popolčekov v cestnom staviteľstve. *Acta Montanistica Slovaca,* 3, 1998, s. 314-317.

KRLIČKOVÁ, E.: Fluidized Ash in Stabilized Underlayers. In: Proc. 10th International Scientific Conference "Communications on the Edge of the Millenniums", TU Žilina, 1998, s. 227-230.

KUŠNIEROVÁ, M., FEČKO, P., ŠTYRIAKOVÁ, I., BOLDIŽÁROVÁ, E: Prognóza vplyvu vybraných druhov mikroorganizmov na štruktúru a prvkovú stabilitu deponovaných energetických popolčekov. *Acta Montanistica Slovaca,* 5, 2000, s. 286-288.

KUŠNIEROVÁ, M., ŠTYRIAKOVÁ, I: The extraction of titanium and iron from energy fly ash using bacteria of Bacillus genus. In: New Trends in Mineral Processing III., VŠB Ostrava, 1999, s. 205-207.

LEE, M.*G.*, YI, G., AHN, B.J., RODDICK, F.: Conversion of coal fly ash into zeolite and heavy metal removal characteristics of the products. *Korean Journal of Chemical Engineering,* 17 (3), 2000, p. 325-331.

MAJLING., J., DELLA, M.R.: The potential of fly ash in cement manufacture. *Amer. Cer. Soc. Bull.,* 72, 1993, p. 77-80.

MICHALÍKOVÁ, F.: Využitie tuhých odpadov z energetiky v stavebníctve. In: Zb. III. odborného seminára Partikulárne látky vo vede, priemysle a životnom prostredí, Košice, 2000, s. 91-94 (ISBN 80-7099-621-8).

LÍČKA, M.: Efektivní využívání popílku v objektech uhelních dolů a odvalů. In: Zb. medzin. konferencie Energetické odpady a životné prostredie, Piešťany, 1993, s. 142-145.

MEZENCEVOVÁ, A., ŠTEVULOVÁ, N.: Vplyv mechanickej aktivácie fluidného úletového popolčeka s prídavkom povrchovoaktívnych látok na jeho puzolánovú aktivitu. In: Zb. VII. Vedeckej konferencie s medzin. účasťou, sekcia Environmentálne inžinierstvo, SvF TU Košice, 2002, s. 234-237 (ISBN 80-7099-811-3).

MEZENCEVOVÁ, A., ŠTEVULOVÁ, N., BOLDIŽÁROVÁ, E.: Mechanochemická modifikácia fluidného úletového popolčeka pre jeho využitie ako základnej suroviny vo výrobe cementu. In: Zb. medzin. konferencie TOP 2002, SjF STU Bratislava, 2002, s. 41-46.

RŮŽIČKOVÁ, Z., SRB, J., MAYEROVÁ, M.: Popílky – jejich úprava a využití. *SNTL,* Praha, 1983.

SIČÁKOVÁ, A.: Odpady z fluidného spaľovania a odsírovania spalín. In: XI. mezinárodní vědecká konference, SvF VUT Brno, 1999, s. 49-52.

ŠATOCHINA, L.P., ZDOROV, A.I. et al.: Povyšenije kačestva cementov s dobavkoj aktivirovannoj zoly-unosa. Tsement, 7, 1990, p. 20-21.

ŠTEVULOVÁ, N.: Možnosti využitia fluidných popolčekov v stavebníctve. In: Zb. I. medzinárodnej konferencie " Mineralurgia a environmentálne technológie", TU Košice, 2000, s. 60-64 (ISBN 80-7165-268-7).

ŠTEVULOVÁ, N., MEZENCEVOVÁ, A., SIČÁKOVÁ, A.: Využitie energetických popolčekov ako aktívnej prísady do betónov. In: Števulová, N. a Plešingerová, B. (eds.), Zborník III. odb. seminára "Partikulárne látky vo vede, priemysle a v životnom prostredí", TU Košice, 2000, s. 95-98 (ISBN 80-7099-621-8).

TKÁČOVÁ, K.: Mechanical Activation of Minerals. *Elsevier* Amsterdam, 1989.

TKÁČOVÁ, K., ŠTEVULOVÁ, N.: Mechanická aktivácia tuhofázových procesov mletím a jej význam pre vyspelé technológie výroby keramických materiálov. *Ceramics-Silikáty* 36, 1992, s. 109-117.