

Úpravnicke technológie získavania užitočných zložiek z tuhých odpadov zo spaľovania uhlia v elektrárňach

Františka Michalíková¹, Vladimír Jacko², Martin Sisol¹ a Ivana Kozáková¹

Mineral processing technologies used to obtain valuable components of the solid wastes from coal combustion in power plants.

This paper presents mineral processing technologies used to achieve components from solid wastes of coal combusted in power plants. By combusting bituminous coal in smelting boilers, mineral novelties are formed which are separable by suitable mineral processing technologies.

The separation of unburned coal residues is realized by flotation, using nonionic flotation agents such as Flotalex MR, Flotalex bio, Flotakol NX and others. The Fe component created by the mineral novelty of magnetite is obtained by wet and dry low-intensity magnetic separation.

Optimal results were accomplished by the flotation process in which we obtained residues of unburned coal. The waste from the flotation was consequently separated by the wet low-intensity separation. The waste from the flotation and magnetic separation - subtilized fly ash, contained 0 – 2,5% LOI which can be used in architecture.

Key words: fly ash from slag-bottom boilers, valuable components - unburned coal and mineral novelty of magnetite, mineral processing technologies

Úvod

Pre každý ekonomicky vyspelý štát s rozvinutým priemyslom je nevyhnutné, aby disponoval dostatočným množstvom energie. To isté platí aj pre taký ekonomicky vyspelý priemyselný komplex, ako je U. S. Steel Košice, s. r. o. (USSK), ktorý získava energiu prevažne z neobnoviteľných zdrojov – spaľovaním fosílnych palív.

Energetika U. S. Steel Košice pri výrobe energie a tepla vo svojich prevádzkach spaľuje čierne uhlie a plyn. Spaľované uhlie obsahuje 12 až 20 % anorganických látok – *popolovín*, teda uhlie má 80 – 88 % straty žíhaním (ďalej s.ž.). Po spálení 1 kg bezvodého uhlia zostáva ako odpad 120 – 200 g popola, ktorý je následne skládkovaný.

Skládkovanie je najmenej vhodný postup nakladania s popolom, nakoľko platná legislatíva zaťažuje producenta odpadu finančnými nákladmi – poplatkami za uloženie odpadu a aj samotné skládkovanie niečo stojí. Z hľadiska materiálového a následne aj ekonomického je výhodnejšie jeho *zhodnotenie - zužitkovanie*.

Rozbor problému

Pre U. S. Steel Košice je dodávateľom tepla a väčšiny energie Energetika U. S. Steel Košice. Cieľom príspevku je prezentovať vlastnosti tuhého odpadu zo spaľovania čierneho uhlia vo výtavných kotloch a možnosti jeho *zhodnocovania s využitím úpravnicích technológií a zariadení*.

Výtavné kotly spaľujú čierne uhlie pri teplotách 1 400 – 1 550 – 1 600 °C. V procese horenia z popolovín v uhlí vzniká popol. Anorganická zložka popola je heterogénny materiál tvorený minerálnymi novotvarmi.

Počas spaľovania sú všetky zložky tuhého paliva – organické aj anorganické – na určitú dobu vystavené pôsobeniu vysokých teplôt, pričom môžu prechádzať oxidačným alebo redukčným prostredím. Doba prechodu spaľovaných častíc kúreniskom pri vysokej teplote je krátka (1 - 3 sekundy). Počas tejto doby dochádza k ich roztaveniu a k reakciám v tekutej fáze alebo len v povrchovej časti. V dôsledku toho popolčeky obsahujú okrem minerálnych zvyškov aj zvyšky pôvodného alebo tepelným procesom do rôzneho stupňa premeneného uhlia. Tuhý odpad z výtavných kotlov v USSK je tvorený:

- popolčekom – jemnozrnným materiálom, ktorý prúd spalín vynáša zo spaľovacej komory a je následne zachytávaný v odlučovačoch; popolček obsahuje 12 - 14 a viac % s.ž.,

¹ doc. Ing. Františka Michalíková, CSc., Ing. Martin Sisol, Ing. Ivana Kozáková, Technická univerzita v Košiciach, Fakulta BERG, Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií, Park Komenského 19, frantiska.michalikova@tuke.sk, martin.sisol@tuke.sk, ivana.kozakova@tuke.sk

² Ing. Vladimír Jacko, MBA, generálny manažér pre energetiku a energetické médiá, U.S. Steel Košice, s.r.o., Košice, vjacko@sk.uss.com

(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 3. 10. 2005)

- troskou – hrubozrnným kusovým materiálom, tvoreným minerálnymi látkami, ktoré prešli procesom tavenia; troska predstavuje sklovitú hutnú hmotu.

Čiernouhoľný popolček z výtavných kotlov obsahuje nasledovné užitočné zložky:

- zvyšky nespáleného uhlia, tepelným procesom čiastočne alebo úplne skoksovaného,
- častice Fe zložky, tvorenej minerálnym novotvarom magnetitu,
- mikrosféry – plerosféry a cenosféry.

Jednotlivé užitočné zložky je možné separovať s použitím úpravníckych technológií.

Úpravnícké technológie spracovania popolčeka

Separácia zvyškov nespáleného uhlia

V popolčeku z výtavných kotlov zostáva určitý podiel zvyškov nespáleného uhlia – nedopal. Nedopal je výborne flotovateľný s použitím neionogénnych flotačných činidiel, ktoré sa používajú vo flotácii prírodného čierneho uhlia. Sú to nasledovné činidlá: Flotalex MR, Flotalex bio (obidve sú používané v OKR od r. 1995), Flotakol NX, Montanol a tiež zberač K 315 s peničom OXO HE. (Sfúkaný olej – vedľajší produkt z koksárne VSŽ Košice - bol použitý ako zberač vo flotácii popolčeka z VSŽ). Spotreba reagentov je viac ako dvojnásobná, nakoľko zvyšky nespáleného uhlia majú, v dôsledku čiastočného vyhorievania a prekoksovania, väčší povrch, často až 10 m² na 1 gram. Výťažnosť nedopalu do flotačného koncentráту sa pohybuje od 92 do 98 %.

Spalné teplo vzorky flotačného koncentráту zvyškov nespáleného uhlia s obsahom 82,48 % s.ž. stanovené v laboratóriách USSK je 27,59 MJ.kg⁻¹.

Priemyselná realizácia procesu flotácie nedopalu má význam v prípade popolčeka USSK, pretože popolček má vyšší obsah nedopalu ako limitné obsahy pre popolčeky používané v stavebníctve, v zmysle STN 722060-70 a EN 206-1. V tomto prípade je vhodné uvažovať o odstránení nedopalu v procese flotácie*.

Výskum úpravníckych separačných postupov na získavanie zvyškov nespáleného uhlia a ďalších užitočných zložiek z popolčekov bol vykonávaný v rámci riešenia grantových projektov VEGA na Katedre mineralurgie a environmentálnych technológií Fakulty BERG TU v Košiciach. Výsledky testov potvrdili úspešnosť flotačného spôsobu separácie nedopalu, ktorý má za následok „očistenie“ popolčeka od nedopalu, čím otvára možnosti pre jeho široké použitie v stavebníctve.

Separácia Fe zložky

Všetky druhy popolčekov, z výtavných, granulovaných aj fluidných kotlov, obsahujú železo. Určitý podiel tohto železa tvorí minerálny novotvar - magnetit. Čistý minerál magnetit Fe₃O₄ obsahuje 77 % Fe. Minerálny novotvar magnetit v popolčeku je prerastený jalovinovými zložkami, ktoré tvoria popoloviny v spaľovanom uhli.

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

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

Získavanie Fe zložky je možné:

- suchým nízkointenzitným magnetickým rozdrúžovaním,
- mokrym nízkointenzitným magnetickým rozdrúžovaním
- bez flotácie spáliteľných látok – zvyškov nespáleného uhlia,
- s predradenou flotáciou spáliteľných látok, teda kombinovaná technológia s mokrym nízkointenzitným magnetickým rozdrúžovaním popolčeka,
- suchým magnetickým rozdrúžovaním popolčeka s následnou flotáciou spáliteľných látok.

Výsledky nášho výskumu, získané testovaním najmä čiernouhoľných popolčekov z výtavných kotlov (teplota 1 400 – 1 600°C), ďalej hnedouhoľných z granulovaných kotlov, čierno- a hnedo- uhoľných z fluidných kotlov, oprávňujú k tvrdeniu, že obsah Fe v popolčekoch a v koncentrátoch značne kolíše.

* Poznámka: Počas flotácie zvyškov nespáleného uhlia dochádza aj k čiastočnému vyflotovaniu Fe zložky. Flotujú iba tie častice, obsahujúce Fe, ktorých povrch je hydrofóbny a flotovateľný neionogénnymi flotačnými činidlami.

Relatívne nízku výťažnosť železa do koncentrátov spôsobuje skutočnosť, že iba časť z celkového množstva železa je prítomná vo forme minerálneho novotvaru magnetitu.

V nasledujúcej časti sú uvedené postupy, ktoré objasňujú vlastnosti a správanie popolčiek podrobených úpravnickým technologickým testom. V našich výskumných prácach sme testovali možnosti separácie popolčiek z mnohých elektrární a teplární. Boli to testy na získavanie Fe zložky, nakoľko mnohé popolčky mali obsah nedopalu v rozsahu 0,1 - 1 - 1,5 % s.ž.

Suché nízko-intenzitné magnetické rozdzružovanie popolčeka*

Úspešný proces suchého NMR sme vykonali na elektromagnetickom rozdzružovači v Akadémii gorniczo-hutniczej, na Katedre preróbki i vykoristania surowcow mineralnych v Krakowe (princíp rozvinutého statora).

V priemyselných podmienkach, v prevádzke elektrárne Skawina v Poľsku je čiernouhoľný popolček separovaný NMR na výstupe z odľučovačov. Koncentráty obsahujú 56-60 % Fe s hmotnostným výnosom 2-3 %.

Preradenie suchého nízko-intenzitného magnetického rozdzružovania pred mokrý proces flotácie nedopalu má nasledovné výhody:

- pri suchom nízko-intenzitnom magnetickom rozdzružovaní nie je žiadna spotreba vody,
- ak je suché NMR uskutočňované na výstupe z výsypiek pri teplote 130-150 °C (nad teplotou rosného bodu) je eliminovaný vplyv adhézie prachových častíc.

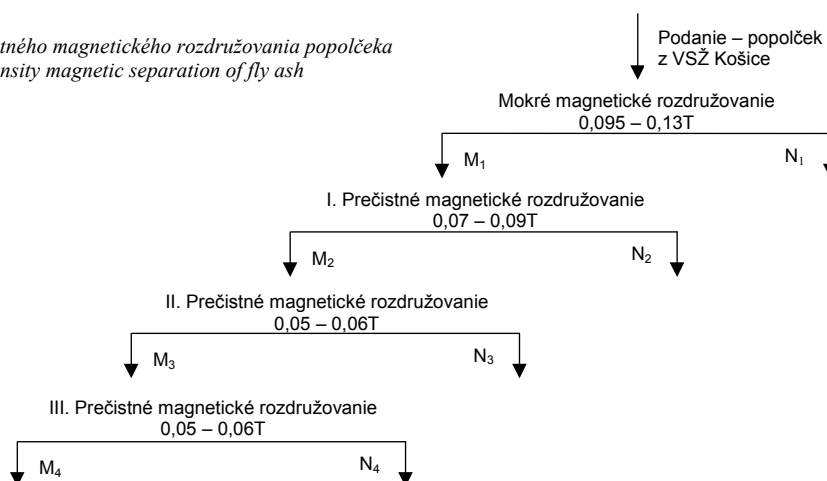
Mokrý nízko-intenzitné rozdzružovanie popolčeka

a) Bez flotácie spáliteľných látok/zvyškov nespáleného uhlia

Inštruktívnym príkladom je technologický postup úpravy vzorky čiernouhoľného popolčeka z výtavných kotlov VSŽ Košice. Popolček bol rozdzružovaný na laboratórnom žliabkovom rozdzružovači s permanentnými magnetmi. Zmena indukcie sa dosahovala zväčšením vzdialenosti rozdzružovacej plochy od magnetov.

Separácia magnetitového železa z čiernouhoľného popolčeka z teplárne Energetika VSŽ, a.s., Košice mokrým nízko-intenzitným magnetickým rozdzružovaním (0,13–0,05 T) je na Obr. 1.

Obr. 1: Schéma mokrého nízko-intenzitného magnetického rozdzružovania popolčeka
Obr. 1. The flow sheet of wet low-intensity magnetic separation of fly ash



Popolček obsahoval 7,96 % Fe a získaný koncentrát - magnetický produkt – 50,86 % Fe s hmotnostným výnosom 5,98 %. Výsledky sú v Tab. 1.

Spáliteľné látky/nedopal sa nabohacujú do nemagnetických produktov. *Nemagnetický produkt* po základnom magnetickom rozdzružovaní obsahuje 21,83 % s.ž. s hmotnostným výnosom 81,04 %. Pre vysoký obsah spáliteľných látok ho nie je možné použiť v stavebníctve.

* Testovaný hnedouhoľný popolček z Jihočeskej teplárne vo Větrní bol odpadom zo spaľovania hnedého uhlia obsahoval 1 % s.ž. V laboratórnych podmienkach suchým nízko-intenzitným magnetickým rozdzružovaním (NMR) popolčeka bol dosiahnutý určitý stupeň predkoncentrácie, pričom sa získal magnetický produkt s obsahom 20-40 % Fe, pri hmotnostnom výnose 2-20 %, v závislosti od magnetickej indukcie a počtu prečisťujúcich separácií. Postup, pri ktorom je popolček predupravený v procese suchého a následne prečisťovaný v procese mokrého NMR je hospodárny, nakoľko dochádza k významnej úspore vody. Na technológiu bolo autorom Michalíková, Špaldon udelené autorské osvedčenie AO č.231757 (1986).

V práci (Michalíková et al., 2003) sú možnosti získavania Fe zložky z popolčiek prezentované podrobnejšie. Po spálení antracitového uhlia, ktoré obsahuje asi 3 % Fe, vznikne popolček s obsahom 8 – 10 % Fe. Mokrym nízkointenzitným magnetickým rozdužovaním sa získa koncentrát s obsahom 50 – 54 % Fe, s výťažnosťou Fe 25 – 36 %. Výťažnosť závisí od obsahu magnetitu v popolčeku. V tomto prípade takmer 90 % Fe z celkového množstva prešlo na magnetitovú formu (Růžičková et al., 1983). Jednotlivé minerálne zložky sú (v dôsledku vysokej teploty počas spaľovania) navzájom prerastené.

Tab. 1. Výsledky mokrého magnetického nízkointenzitného rozdužovania čierouhoľného popolčeka z teplárne "Energetika VSŽ Košice" bez predchádzajúcej flotácie spáliteľných látok

Tab. 1. The results of wet low-intensity magnetic separation of fly ashes from the combustion of black coal of the Division Plant Power Engineering without flotation of combustibles

Vzorka	Magnetická indukcia B [T]	Hmotnostný výnos		Obsah [%]			Výťažnosť ϵ [%]	
		[g]	[%]	Straty žiháním	Fe v popole	Fe vo vzorke	ϵ s.ž.	ϵ Fe
M ₁	0,095- 0,13	2,51	18,96	8,95	27,20	24,76	8,76	52,20
N ₁		10,95	81,04	21,83	5,83	4,55	91,28	47,82
M ₂	0,07- 0,09	1,60	11,90	6,29	33,19	31,10	3,86	39,98
N ₂		0,95	7,06	13,42	8,55	7,40	4,89	6,11
M ₃	0,05- 0,06	1,15	8,57	3,84	41,04	39,46	1,70	35,60
N ₃		0,45	3,33	12,59	13,00	11,36	2,16	4,38
M ₄	0,02- 0,035	0,80	5,98	1,19	51,48	50,86	0,37	31,16
N ₄		0,35	2,59	9,97	16,93	15,24	1,33	4,44
Podanie		13,5	100,00	19,38	9,88	7,96	100,0	100,00

b) Separácia nedopalu flotáciou a následné mokré nízkointenzitné magnetické rozdužovanie

Úvahy vedúce k použitiu kombinovaného spôsobu rozdužovania popolčeka boli nasledovné:

- Ak majú byť popolčky využívané v stavebníctve, je potrebné znížiť ich obsah spáliteľných látok na hranicu maximálne 4-10 % s.ž. (STN 722062-69, resp. EN 206-1).
- V procese flotácie sa z popolčeka odstráni spáliteľná látka a súčasne sa získa flotačný koncentrát s obsahom s. ž. 80-87 % (zúžitkovateľný ako prekursor uhlikatých látok).
- Odstránenie magnetitového železa zlepši vlastnosti „zúšľachteného“ popolčeka vo výrobe stavebných materiálov.
- Získaný magnetitový koncentrát môže byť použitý:
 - o ako surovina pre výrobu železa (v USSK),
 - o ako predajný výrobok - zaťažkávadlo pre rozdužovanie uhlia v ťažkých suspenziách,
 - o ako doplnkový materiál pre výrobu šamotových pecí.

Pri kombinovanom spôsobe rozdužovania sú z popolčeka flotáciou odstránené zvyšky spáliteľných látok. Z odpadu po flotácii, t.j. z popolčeka s obsahom 0,2 – 2,5 % s.ž. je mokrym NMR oddelené magnetitové železo. Príklad technologického postupu kombinovaného rozdužovania popolčeka z VSŽ je na Obr. 2.

Koncentrát základnej flotácie s obsahom 67,18 % s.ž. bol prečisťovaný v jednostupňovej prečistnej flotácii. Koncentrát prečistnej flotácie s 81,86 % s.ž. s hmotnostným výnosom 27,80 % bol finálnym produktom. Komorový produkt po základnej flotácii - odpad O_z - s 1,40 % s.ž. a 11,54 % Fe bol magneticky rozdužovaný na mokrom žliabkovom magnetickom rozdužovači s permanentnými magnetmi pri magnetickej indukcií B od 0,15 do 0,03 T.

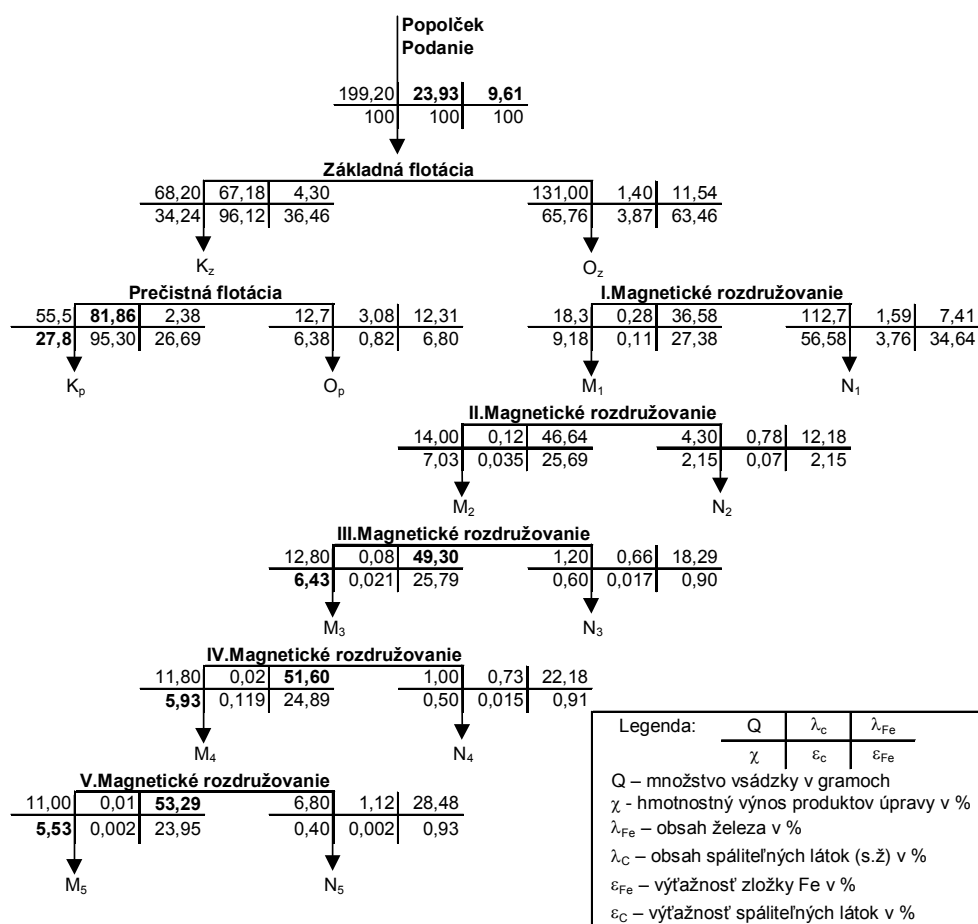
Zo schémy úpravy na Obr. 2. je možné zistiť, že finálny magnetický produkt - magnetitový koncentrát - po prečistení obsahuje vyše 50 % Fe, nemagnetický produkt - odpad zo základného mokrého magnetického rozdužovania - je zúšľachtený popolček.

Magnetický produkt po prvej (základnej) magnetickej separácii bol v ďalších stupňoch prečisťovaný tak, aby finálny magnetický produkt obsahoval 50 a viac % Fe.

Rozdužovaním paralelnej vzorky sa získal finálny flotačný koncentrát s hmotnostným výnosom 27,8 % a s 81,86 % s. ž. a finálny magnetitový koncentrát s obsahom 50,48 % Fe s hmotnostným výnosom 6,30 %.

Tento technologický postup úpravy popolčeka z VSŽ, realizovaný aj v modelovej 10 celovej flotačnej batérii, prináša najvhodnejšiu skladbu finálnych produktov:

- flotačný koncentrát s obsahom spáliteľných látok 81 – 84 (maximálne 87) % s.ž. a spalným teplom 26-27 MJ.kg⁻¹,
- magnetitový koncentrát s obsahom 50 – 53 % Fe pri hmotnostnom výnose 5,9 - 6,3 %,
- „odpad“ po flotácii - a prvom magnetickom rozdrúžovaní, t.j. produkt s minimálnym obsahom spáliteľných látok (0 – 2,5 % s.ž.) a s minimálnym obsahom (6 – 7,5 %) železa vo forme oxidov - zušľachtený popolček,
- „odpady“ z prečisťujúcich stupňov magnetického rozdrúžovania môžu byť vzhľadom na obsah železa a silikátov použiteľné pri výrobe šamotových pecí, ale rovnako môžu byť použité – podobne ako zušľachtený popolček – v stavebníctve.



Obr. 2. Schéma kombinovaného rozdrúžovania čiernouhoľného popolčeka z výtavných kotlov VSŽ
 Obr. 2. The flow sheet of the combined separation of fly ashes from the VSZ slag-bottom boiler

Na vznik a tvorbu magnetitového železa vplyva i zrnitosť uhlia, následne aj zrnitosť popolčeka. Obsahy železa v zrnitostných triedach čiernouhoľného popolčeka z výtavných kotlov VSŽ Košice sú v Tab. 2. Rozdrúžovanie sa uskutočňovalo na mokrom žliabkovom magnetickom rozdrúžovači s permanentnými magnetmi pri 0,035 – 0,045 T. Testovanie sa uskutočnilo na troch paralelných vzorkách.

Tab. 2. Obsah železa v jednotlivých zrnitostných triedach popolčeka z výtavných kotlov VSŽ
 Tab. 2. Content of iron in various classes of granularity of flyash from VSZ slag-bottom boilers

Trieda	Zrnitosť [mm]	Obsah Fe [%]		Hmot.výnos koncentráta [%]	Výťažnosť do konc. [%]
		v popolčeku	v koncentráte		
1	+ 0,15	6,0 - 6,65	24 – 30	3,9- 4,1	14 - 20
2	0,08 - 0,15	6,1 - 7,0	29 – 34	4,2- 4,5	20 - 25
3	0,045 - 0,08	7,5 - 8,0	48 – 51	5,5- 6,7	33 - 45
4	-0,045	8,4 - 10,1	56 - 59	7,9- 8,7	44 - 55

Z „koeficientov nabohatenia“, percentuálneho obsahu Fe vo vsádzke - popolčeku a v koncentrácii Fe - vyplýva, že najjemnejšia zrnitostná trieda má najpriaznivejšie technologické ukazovatele - obsah Fe, výťažnosť, hmotnostný výnos (Tab. 3). Koeficient nabohatenia je vypočítaný podľa vzťahu

$$I_{Fe} = \frac{\beta_{Fe}}{\alpha_{Fe}},$$

kde β_e je obsah Fe v koncentrácii [%],
 α_{Fe} je obsah Fe v podaní [%].

Tab. 3. Koeficient nabohatenia Fe v závislosti na zrnitostnom zložení popolčeka
Tab. 3. Enriching coefficient of Fe in dependency of grain distribution of fly ash

Zrnitostná trieda [mm]	+ 0,15	0,08 – 0,15	0,045 – 0,08	0 – 0,045
Koeficient nabohatenia	4 - 5	4,1 – 5,6	6,3 – 6,8	5,0 – 7,8

Z Tab. 3. je zrejmé, že magnetitové železo sa kumuluje v najjemnejšej zrnitostnej triede.

Záver

Popolčeky z USSK nie je možné použiť v stavebníctve, ktoré by mohlo byť jeho najväčším odberateľom, nakoľko výrazne prekračujú obsahy zvyškov nespáleného uhlia, limitované STN 722060-70 a EN 206-1.

Popolčeky zo spaľovania čierneho uhlia vo výtavných kotloch v elektrárňach a teplárňach sú hromadným odpadom. Použitím úpravníckych technológií sú z nich získané užitočné zložky:

- zvyšky nespáleného uhlia – nedopal, flotačne skoncentrovateľný na 80-87 % s. ž.,
- Fe zložka, tvorená minerálnym novotvarom magnetitu, nízko-intenzitným magnetickým rozdrúžovaním skoncentrovateľná na obsahy 50-53 a viac % Fe,
- „odpad“ po flotačnom a magnetickom rozdrúžovaní – zušľachtený popolček – tvorený prevažne plerosférami, ktoré majú výborné tepelno- a zvukovo- izolačné vlastnosti,
- mikrosféry ľahké – cenosféry, ktoré tvoria plávajúcu zložku nad všetkými predchádzajúcimi produktami.

Z čiernouhoľných popolčekov z výtavných kotlov z USS Košice, ale aj z EVO Vojany a TEKO Košice sa získali flotačné koncentráty s obsahmi 80 – 82 – 87 % s.ž.

Odpady po flotácii – zušľachtené popolčeky – obsahovali 0,3-1-1,5 – 2,5 % s. ž. a to v závislosti od použitých reagensov, napr flotačných činidiel Flotalex MR a Montanol, kedy boli obsahy nedopalu 0,3-0,8 % s. ž.

Úpravníckymi technológiami získané jednotlivé užitočné zložky sú použiteľné v rôznych priemyselných oblastiach. Tento postup *zhodnocovania odpadu* prispieva k zlepšovaniu stavu životného prostredia a k šetreniu zdrojov primárnych surovín.

Práca bola vykonaná v rámci riešenia grantového projektu č. 1/0124/03

Literatúra - References

- Benková, M.: Hodnotenie trendov flotovateľnosti zvyškov nespáleného uhlia/spáliteľných látok z popolčekov. *Acta Montanistica Slovaca*. 2/2004, str. 122-130, ISSN 1335-1788.
- Bežovská, M.: Mechanická aktivácia v úprave uhlia. Písomná práca k dizertačnej skúške. *Ústav geotechniky SAV Košice*, 2002.
- Farkašová, A.: Hodnotenie technologických postupov získavania užitočných zložiek z energetických odpadov a návrh štruktúry vhodných technologických reťazcov. *Dizertačná doktorandská práca*, 2001, F BERG TU v Košiciach
- Fečko, P., Kušnierová, M., Lyčková, B., Čablík, V., Farkašová, A.: Popílky. *VŠB-TU Ostrava, HGF, Institut environmentálneho inžinýrství*, ISBN 80-248-0327-5, 2003.
- Floreková, E., Hanzelová M.: Environmentálny, ekonomický a humánný prístup k využívaniu surovinných zdrojov. Zborník celoštátnej konferencie „Environmentálne problémy miest“, 2001, s. 14-16

- Kyseľová, K., Ďurišin J.: J. Cemical Analysis of Complex Metallurgical Systems. Acta Metallurgica Slovaca, 4, Special Issue, 1, 150-152, 1998.
- Michalíková F.: Výskum možností využitia popolčeka a teplárenskej trosky z kotlov teplárne VSŽ, a.s. Košice – Výskumná správa (HZ č. 63/90)
- Michalíková F.: Možnosti využitia úpravnických technológií pre environmentálne nakladanie s energetickým odpadom – popolčkami., Habilitačná práca 1997, F BERG TU v Košiciach
- Michalíková, F., Floreková, E., Benková, M.: Vlastnosti energetického odpadu – popola. Využitie technológií pre jeho environmentálne nakladanie. *Monografia*, tlačiareň Krivda, Košice, 2003, ISBN 80-8073-054-7.
- Pytlík, P.: Cihlářství., Brno 1995, FS VUT v Brne
- Rabatin, L., Špaldon, F., Michalíková, F.: Zariadenie na mokré rozdrúžovanie materiálov. *Autorské osvedčenie číslo: 230206, 1984.*
- Růžičková Z., Srb, J., Mayerová M.: Popílky, jejich úprava a využití. *ÚVR – odborové středisko TEI – knižnice „Technika rudního hornictví a úpravnictví“, svazek 27, Praha 1983.*
- Růžičková, Z., Srb, J., Vidlář, J.: Druhotné suroviny – nové zdroje průmyslu. *SNTL, Praha 1989.*
- Rybár, P., Sasvári, T.: Zem a zemské zdroje. *Vysokoškolská učebnica. Vydavateľstvo Štroffek, Košice 1998.*
- Rybár, P., Cehlár, M., Tréger, M.: Oceňovanie ložísk nerastných surovín. *Monografia. Vydavateľstvo Štroffek, Košice 2000, ISBN 80-88896-46-0*
- Stehlíková, B., Malindžáková, M.: Aspekty ekonomického zhodnotenia popolčeka – odpadu z energetiky. *Zborník konferencie „Integrované systémy nakladania s odpadmi“, Košice 2005, s. 111-115, ISBN 80-232-025-2.*
- Številová, N., Mezencevová, A., Sičáková, A.: Využitie energetických popolčeka ako aktívnej prísady do betónu. *Zborník III. odborného seminára „Partikulárne látky vo vede, priemysle a životnom prostredí“, Košice 2000, str. 91-94, ISBN 80-7099-621-8.*
- Václavíková, M., Gallios, G., Jakabský, Š., Gešperová, D., Hredzák, S.: Aplikácia magnetickej frakcie popola pri sorpcii Cd(II). *XII. vedecké sympóziu s medzinárodnou účasťou o ekológii vo vybraných aglomeráciách Jelšavy – Lubenika stredného Spiša. Hrádok 2003, s. 318-321.*