



Dorota CZARNA-JUSZKIEWICZ¹, Piotr KUNECKI¹, Rafał PANEK², Magdalena WDOWIN¹

Wpływ wstępnej obróbki popiołu lotnego na efektywność syntezy zeolitów

Streszczenie: Problem wykorzystania popiołów lotnych ciągle stanowi obszar badawczo-poszukiwawczy dla naukowców. Wynika to z faktu, iż rocznie tylko w Polsce na składowiska wpływa średnio 6 000 000 Mg ubocznych produktów spalania (UPS). Jednym z potencjalnych kierunków wykorzystania popiołu lotnego jest użycie go jako substratu w syntezach hydrotermalnych materiałów mezoporowatych (zeolitów syntetycznych). Zeolity są to glinokrzemiany o strukturze przestrzennej, które ze względu na swoją budowę charakteryzują się szeregiem specyficznych właściwości (molekularno-sitowe, jonowymienne, katalityczne) wykorzystywanych w inżynierii i ochronie środowiska. Dotychczas syntezy zeolitów przeprowadzano wykorzystując uboczne produkty spalania, takie jak popioły lotne lub wyodrębnioną z nich mikrosferę. W artykule przedstawiono wpływ wydzielenia z popiołu lotnego odpowiedniej frakcji (poniżej 63 μm) na wykształcenie ziaren zeolitowych. Syntezę przeprowadzono wykorzystując popiół lotny klasy F oraz wydzieloną z niego frakcję, którą otrzymano poprzez przesianie popiołu przez sito o wielkości oczek 63 μm . Dla substratów, jak i otrzymanych produktów reakcji przeprowadzono analizy chemiczne (XRF) oraz mineralogiczne (XRD, SEM-EDS). Podczas analizy substratów nie zaobserwowano istotnych różnic pomiędzy popiołem surowym a wydzieloną frakcją. Natomiast w produktach po syntezie (zeolit typu Na-X z niewielką ilością zeolitu Na-P1, oraz niewielkie ilości kwarcu i nieprzereagowanego szkliwa glinokrzemianowego – mullitu) w wydzielonej frakcji zaobserwowano wyższą zawartość glinu i sodu, natomiast niższą wapnia i potasu. Na dyfraktogramie zeolitu uzyskanego z frakcji widoczna była nieznaczna ilość illitu. Obserwacje morfologii ziaren nie wykazały różnic w wykształceniu. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzić można, że biorąc pod uwagę aspekt ekonomiczny procesu syntezy, wydzielenie drobnych frakcji z popiołu nie jest konieczne, gdyż proces ten nie wpływa w sposób znaczący na jakość otrzymanego produktu.

Słowa kluczowe: popiół lotny, synteza, Na-X, frakcje, wielkość ziaren popiołu lotnego

¹ Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków;
e-mail: pkunecki@meeri.pl, dczarna@meeri.pl, wdowin@meeri.pl

² Politechnika Lubelska, Lublin; e-mail: r.panek@pollub.pl

Effect of pre-treatment of fly ash on the efficiency of zeolite synthesis

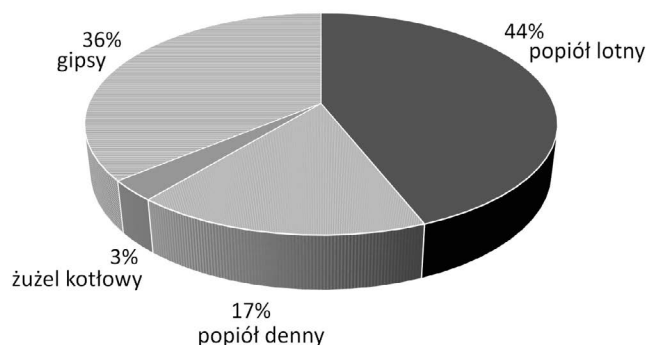
Abstract: The problem of the use of fly ash still constitutes a research and exploration area for scientists. This is due to the fact that, 6,000,000 Mg of coal combustion by-products (CCB) are storage on landfills yearly in Poland alone. One of the potential directions of using fly ash is to use it as a substrate in hydrothermal syntheses of mesoporous materials (synthetic zeolites). Zeolites are aluminosilicates with a spatial structure. Due to their specific structure they are characterized by a number of specific properties among others molecular-sieve, ion-exchange and catalytic that can be used in engineering and environmental protection. So far, the synthesis has been carried out using coal combustion by-products such as fly ash or microsphere. The article analyzes whether separation from the fly ash of the appropriate fraction (below 63 μm) will affect the formation of zeolite grains. The syntheses were carried out using class F fly ash and the fraction separated from it, which was obtained by sieving the ash through a 63 μm sieve. Chemical (XRF) and mineralogical (XRD, SEM-EDS) analyzes were carried out for substrates as well as the obtained reaction products. In the case of substrates, the analysis did not show any significant differences between the ash and the separated fraction. However, in products after synthesis (Na-X zeolite with a small amount of Na-P1 zeolite, and small amounts of quartz and unreacted aluminosilicate glass - mullite) higher aluminum and sodium contents were observed from the separated fraction, with a lower calcium and potassium content. A small proportion of illite was observed on the diffraction curve of the zeolite from the fraction. Observations of grain morphology showed no differences in formation. Based on the conducted analyzes, it can be stated that, considering the economics of the synthesis process, the separation of fine fractions from the fly ash does not affect the quality of the synthesis process.

Keywords: fly ash, synthesis, Na-X, fractions, fly ash particle size

Wprowadzenie

Produkcja energii elektrycznej wykorzystująca paliwa stałe takie jak węgiel skutkuje powstawaniem ubocznych produktów spalania (UPS), w których wyróżniamy żużel kotłowy, popiół lotny, popiół denny i gipsy. Z danych opublikowanych przez American Coal Ash Association z roku 2016 wynika, iż popioły lotne stanowią aż 44% niezagospodarowanych produktów ubocznych spalania paliw stałych (rys. 1).

Jednym ze skutków generowania tak znacznej ilości popiołów lotnych jest gromadzenie ich na składowiskach, co w przypadku zalegania w hałdach lub mokrych osadnikach jest



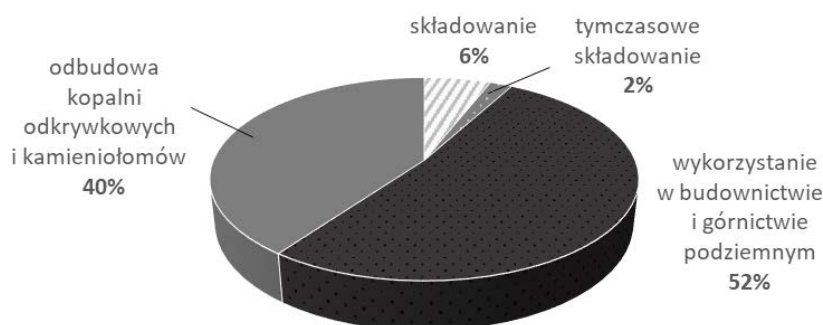
Rys. 1. Procentowy udział niewykorzystanych ubocznych produktów spalania (dane z the American Coal Ash Association 2016)

Fig. 1. Sample percentage of unused UPS

szczególnie kłopotliwe i kosztowne, głównie z powodu potrzeby zapobiegania ich pyle- niu i izolowaniu gleb przed migracją zanieczyszczeń, szczególnie metali ciężkich (Klojzy- -Karczmarczyk 2003; Chaudhary i Ghosh 2013). Dlatego zarządzanie nim stanowi ważną kwestię dla przemysłu węglowego (IEA 2014). Całkowite zużycie węgla w krajach OECD w Europie jest w dużej mierze stałe, z niewielkim spadkiem przewidywanym w progno- zie EIA z 13,4 mld BTU w 2012 r. do 12,6 mld BTU w 2040 r. (z 32 do 30% całko- witej wartości OECD) (EIA 2016). W konsekwencji wzrasta produkcja popiołów lotnych i istnieje pilna potrzeba zwiększenia jego recyklingu i wykorzystania (Mattigod 2003, Yao i in. 2015).

W Unii Europejskiej w roku 2010 wyprodukowano około 48 milionów ton ubocznych produktów spalania węgla, w których udział popiołu wynosi około 65% całkowitej produkcji UPS (Robl i in. 2017). Pozostałe produkty stanowią popiół, żużel kotłowy, produkty spala- nia w złożu fluidalnym oraz odsiarczania spalin. Szacuje się, że około 52% wszystkich UPS wykorzystywanych jest w budownictwie (Pyssa 2005; Galos i Uliasz-Bocheńczyk 2005; DOE 2006; <http://icimb.pl/nauka/technologie-innowacje/278-falsa>; ECOBA 2014), inżynie- rii lądowej i materiałach budowlanych (Pyssa 2005; *An Economic Assessment...* 2010) oraz w górnictwie podziemnym (Galos i Uliasz-Bocheńczyk 2005), a także około 40% w odna- wianiu odkrywkowych kopalń, kamieniołomów. Około 2% tymczasowo zmagazynowano do przyszłego wykorzystania, a około 6% poddano utylizacji (rys. 2, Caldas-Vieira i Feuerborn 2013), co stanowi prawie 4 miliony ton. Ta ocena jest zgodna z wcześniejszą oceną Vom Berga i Feuerborna (2005 r.), którzy szacują, że mniej niż 3% popiołu lotnego, 10% popiołu dennego i 29% popiołu ze spalania w złożu fluidalnym (FBC) wymaga utylizacji w Europie. Warto również zauważyć, że duże ilości popiołów lotnych były wcześniej i są nadal skła- dowane na składowiskach.

Jednym z potencjalnych rozwiązań narastającego problemu zagospodarowania popiołów lotnych jest wykorzystanie zawartej w nim krzemionki w syntezie materiałów zeolitowych (Querol i in. 2002; Wdowin i in. 2014; Franus i in. 2014; Kunecki i in. 2017). Dotychczas do syntez wykorzystywano surowy popiół lotny (Querol i in. 2002) lub popiół pozbawiony frakcji magnetycznej, która zasadniczo nie uczestniczy w reakcji syntezy zeolitów (Kotova i in. 2016).



Rys. 2. Wykorzystanie i składowanie UPS w Europie w 2010 r. (Caldas-Vieira i Feuerborn 2013)

Fig. 2. Use and storage of CCP in Europe in 2010

Informacje o różnicy w reaktywności popiołu lotnego w zależności od rozmiaru ziaren pojawiały się już w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku. Wówczas do syntezy zeolitów z popiołu lotnego używano drobnych frakcji oddzielonych na sitach np. 44 μm , (Henmi 1987), uważając je za bardziej reaktywne. Związane jest to z obecnością w popiele lotnym tzw. mikrosfery glinokrzemianowej, której średnica cząstek mieści się w przedziale 0,125–0,500 mm, przy czym największą objętościową frakcję stanowią ziarna o średnicach w przedziale 0,250–0,300 mm (Wajda i Kozioł 2015). Ta drobna frakcja popiołów lotnych ma szczególne znaczenie przy produkcji materiałów budowlanych, ze względu na swoją termoizolacyjność, niską nasiąkliwość, wysoką mrozoodporność, odporność na czynniki agresywne oraz ognioodporność (Łach i Mikuła 2016).

Celem pracy było określenie wpływu uziarnienia popiołu lotnego na wykształcenie kryształów zeolitu typu X w procesie syntezy hydrotermalnej.

1. Materiał badawczy i metodologia

Materiał do syntez stanowił popiół lotny klasy F otrzymywany w wyniku konwencjonalnego spalania węgla kamiennego z bloku energetycznego posiadającego technologię mokrego odsiarczania spalin.

Przed przystąpieniem do właściwej syntezy zeolitu metodą hydrotermalną wydzielono dwie frakcje, używając do tego celu sita o średnicy oczek 63 μm . Następnie frakcję <63 μm oraz popiół surowy poddano dalszej obróbce.

Synteza zeolitu przebiegała następująco: 20 g próbki popiołu umieszczono w zlewce, dodano 0,5 dm³ 3 MNaOH i poddano reakcji w temperaturze 85°C przez 23 godziny. Następnie otrzymany osad przesączono, a każdą z prób przemyto około 1 dm³ wody destylowanej i wysuszono w temperaturze 105°C, przez około 24 h.

Otrzymane produkty zeolitowe scharakteryzowano poprzez analizę chemiczną (XRF), mineralogiczną XRD oraz SEM-EDS.

Analiza chemiczna (jakościowa i ilościowa) została przeprowadzona przy użyciu metody energodispersyjnej fluorescencji rentgenowskiej (EDXRF). Wykorzystano aparat firmy PANanalytical, model Epsilon 3, wyposażony w rodowy (9W) spektrometr RTG, w zakresie badanych pierwiastków Na-Am.

Analizy XRD przeprowadzono stosując metodę proszkową na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Panalytical Philips X'pert PRO APD MPD z goniometrem PW 3020 i lampą Cu oraz monochromatorem grafitowym. Analizy wykonano w zakresie kątowym 5–65 2 θ , natomiast identyfikację poszczególnych faz mineralnych wykonano w oparciu o oprogramowanie X'Pert HighScore obsługujące bazę danych dyfrakcyjnych PDF-2 z 2010 roku.

Do określenia morfologii kryształów i analiz chemicznych w punkcie zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy FEI QUANTA 250200 FEG ze spektrometrem dyspersji energii EDS (EDAX).

2. Wyniki

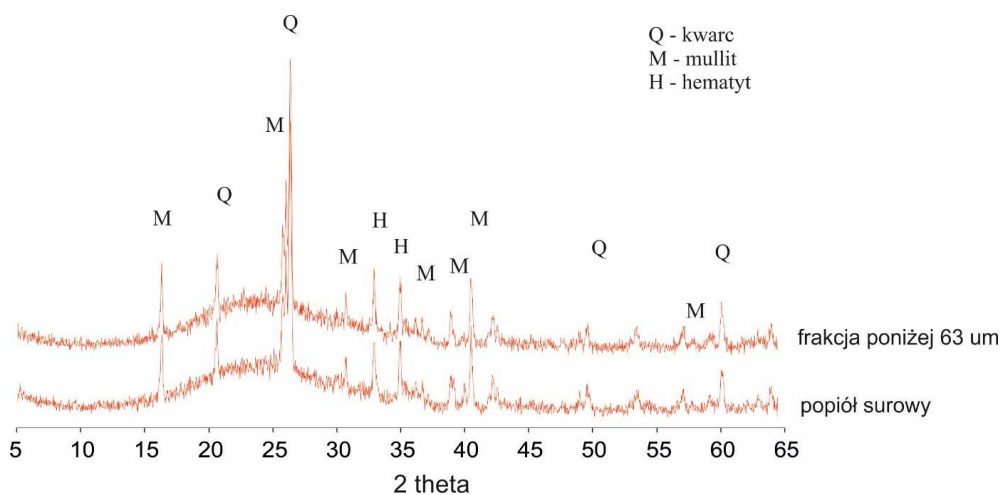
2.1. Charakterystyka popiołu lotnego i wydzielonej z niego frakcji

Charakterystyka chemiczna popiołu i wydzielonej frakcji wykazała, że skład elementarny nie zmienia się zasadniczo (zaobserwowano jedynie nieznaczny spadek zawartości krzemionki w przypadku wydzielonej frakcji < 63 μm). Pozostałe składniki nie uległy zmianie. Suma składników $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_2$ przekroczyła 70%, co pozawala zaklasyfikować badany popiół do klasy F według międzynarodowej klasyfikacji Amerykańskiego Towarzystwa Badań i Materiałów (*The American Society for Testing and Materials – ASTM*) (Blissett i Rowson 2012). Na podstawie klasyfikacji chemicznej ustalonej przez Organizację Narodów Zjednoczonych popiół należy do grupy II tj. popiołów glinokrzemianowych o stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2\%$, $\text{CaO} < 15\%$ i $\text{SO}_3 < 3\%$, natomiast biorąc pod uwagę reaktywność popiołu z uwagi na zawartość CaO popiół zaklasyfikowano jako nieaktywny lub bardzo słabo aktywny (zawartość CaO poniżej 3,5%) (Franus 2017).

W składzie mineralnym również nie zaobserwowano zmian, o czym świadczą przedstawione dyfraktogramy (rys. 3). Z analizy wynika, iż głównym składnikiem jest szkliwo glinokrzemianowe. Ponadto w mniejszych ilościach obserwuje się nieprzereagowane kwarc, mullit oraz związki żelaza, takie jak hematyt.

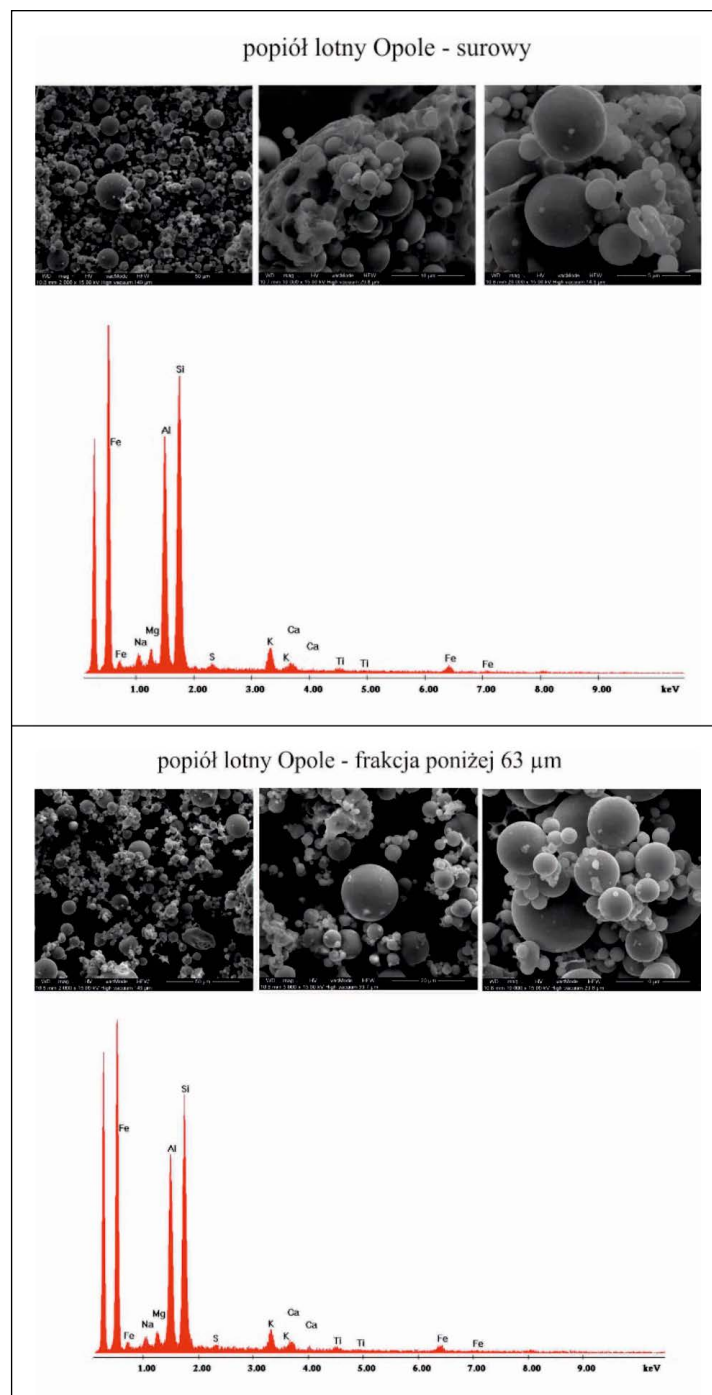
Obserwacje mikroskopowe SEM-EDS morfologii ziaren wykazują, iż w badanym materiale obserwuje się sferyczne formy szkliste tzw. cenofery o różnych rozmiarach ziaren.

Analizy SEM-EDS z obszaru wskazały na obecność przede wszystkim szkliwa glinokrzemianowego w obu przypadkach (rys. 4).



Rys. 3. Dyfraktogramy składu mineralnego popiołu lotnego oraz wydzielonej frakcji

Fig. 3. XRD diffraction patterns of raw fly ash and separated fraction



Rys. 4. Mikrofotografie SEM-EDS popiołu surowego i wydzielonej frakcji ilastej

Fig. 4. SEM-EDS microphotographs of raw fly ash and separated fraction

TABELA 1. Główne składniki popiołu surowego oraz wydzielonej frakcji poniżej 63 µm

TABLE 1. The main chemical components of raw fly ash and fraction below 63 µm

Składnik	Surowy popiół lotny		Fracja popiołu lotnego poniżej 63 µm	
	zawartość	jednostka	zawartość	jednostka
MgO	1,84	%	1,794	%
Al ₂ O ₃	24,461	%	24,359	%
SiO ₂	56,057	%	55,27	%
P ₂ O ₅	0,561	%	0,637	%
SO ₃	0,477	%	0,483	%
K ₂ O	4,343	%	4,522	%
CaO	3,026	%	3,301	%
TiO ₂	1,479	%	1,582	%
Cr ₂ O ₃	0,039	%	0,043	%
MnO	0,084	%	0,087	%
Fe ₂ O ₃	7,078	%	7,348	%
Co ₃ O ₄	0,046	%	0,048	%
NiO	0,024	%	0,027	%
CuO	0,022	%	0,025	%
ZnO	0,029	%	0,039	%
Rb ₂ O	0,029	%	0,031	%
SrO	0,09	%	0,102	%
Y ₂ O ₃	0,008	%	0	%
ZrO ₂	0,038	%	0,039	%
Ag ₂ O	0,11	%	0,106	%
SnO ₂	0,005	%	0	%
BaO	0,136	%	0,136	%
PbO	0,019	%	0,024	%

Porównując analizy mineralogiczno-chemiczne surowego popiołu oraz wydzielonej z niego frakcji poniżej 63 µm, nie zauważono znaczących zmian.

2.2. Charakterystyka otrzymanych produktów syntezy

Z analizy chemicznej wynika, że otrzymane produkty zeolitowe z popiołu i wydzielonej frakcji różnią się zawartością krzemu i glinu. Dla zeolitu z wydzielonej frakcji udział glinu

jest wyższy, natomiast krzemu niższy w stosunku do zeolitu z popiołu surowego. W zeolicie uzyskanym z frakcji poniżej 63 μm niższa jest zawartość wapnia i potasu, zaś dwukrotnie wyższa zawartość sodu. Zatem z analizy wnioskować można, że pomimo podobnego składu chemicznego substratów reakcji proces syntezy przebiegł nieco odmiennie.

Również na podstawie analizy XRD wynika, że dyfraktogramy nieco różnią się od siebie. Materiał zeolitowy otrzymany z obu syntez to w przewadze struktura typu X, natomiast w niewielkich ilościach zaobserwowano zeolit Na-P1. Charakterystyki poszczególnych faz zeolitowych dokonano w oparciu o odpowiednie odległości międzypłaszczyznowe dla Na-X $d_{hkl} = 14,47; 3,81; 5,73; 8,85; 4,42; 7,54; 4,81; 3,94 \text{ \AA}$ oraz dla Na-P1 $d_{hkl} = 7,10; 5,01;$

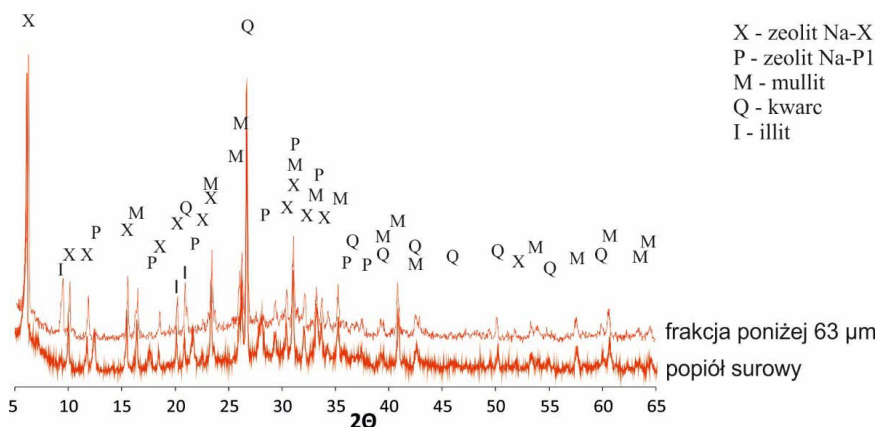
TABELA 2. Główne składniki otrzymanych produktów zeolitowych

TABLE 2. The main chemical components of obtained zeolites

Składnik	Zeolit otrzymany z popiołu surowego		Zeolit otrzymany z frakcji <63 μm	
	zawartość	jednostka	zawartość	jednostka
Na ₂ O	3,359	%	7,635	%
MgO	2,408	%	2,28	%
Al ₂ O ₃	24,668	%	27,001	%
SiO ₂	50,753	%	47,417	%
P ₂ O ₅	0,514	%	0,223	%
SO ₃	0,072	%	0,053	%
K ₂ O	3,273	%	1,524	%
CaO	4,458	%	3,453	%
TiO ₂	1,655	%	1,757	%
Cr ₂ O ₃	0,042	%	0	%
MnO	0,096	%	0,086	%
Fe ₂ O ₃	8,184	%	8,04	%
NiO	0,028	%	0,029	%
CuO	0,025	%	0,024	%
ZnO	0,043	%	0,034	%
Rb ₂ O	0,023	%	0	%
SrO	0,115	%	0,103	%
Y ₂ O ₃	0,008	%	0	%
ZrO ₂	0,042	%	0,041	%
Ag ₂ O	0,102	%	0,088	%
BaO	0,113	%	0,103	%
PbO	0,017	%	0,017	%

4,10; 3,18 Å. Na dyfraktogramie zeolitu z frakcji ponadto zaobserwowano niewielkie piki pochodzące od illitu (rys. 5)

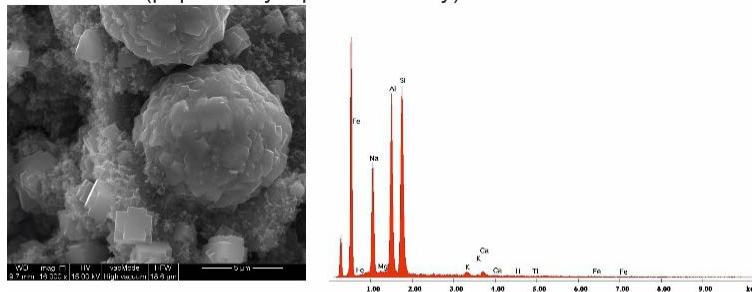
Obserwacje mikroskopowe SEM-EDS morfologii ziaren wykazały, że w obu przypadkach ziarna zeolitu są podobnie wykształcone tworząc izometryczne formy (rys. 6).



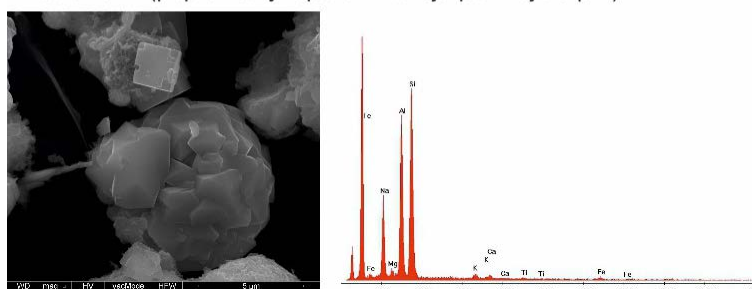
Rys. 5. Dyfraktogramy składu mineralnego zeolitów otrzymanych z popiołu i wydzielonej frakcji

Fig. 5. XRD diffraction patterns of zeolites obtained from raw fly ash and separated fraction

zeolit Na-X (popiół lotny Opole – surowy)



zeolit Na-X (popiół lotny Opole – frakcja poniżej 63 μm)



Rys. 6. Mikrofotografie SEM-EDS zeolitów otrzymanych z popiołu surowego i wydzielonej frakcji

Fig. 6. SEM-EDS microphotographs of zeolites obtained from raw fly ash and separated fraction

Wnioski

Celem przeprowadzonych w pracy syntez materiałów zeolitowych z popiołu lotnego klasy F oraz wydzielonej z niego frakcji o wielkości ziaren poniżej 63 μm była analiza wpływu uziarnienia popiołu lotnego na jakość otrzymanego materiału.

Analizy chemiczno-mineralogiczne nie wykazały znaczących różnic pomiędzy substratami reakcji, tj. popiołem lotnym oraz wydzielonej z niego drobnej frakcji. Zaobserwowano natomiast nieznaczną różnicę w składzie chemicznym oraz dyfraktogramach otrzymanych materiałów. W produkcie uzyskanym z wydzielonej frakcji (poniżej 63 μm) obserwuje się niewielką ilość illitu, co świadczy o tym, że illit nie jest produktem reakcji, ale raczej residuum poreakcyjnym zidentyfikowanym jedynie we frakcji z uwagi na fakt, że w popiele jego ilość była poza poziomem wykrywalności. Natomiast w przypadku morfologii ziaren obserwuje się bardzo podobny stopień wykształcenia kryształów.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzić można, że wydzielona frakcja z popiołu poniżej 63 μm w reakcji syntezy zeolitu daje podobne rezultaty jak surowy popiół, dlatego też biorąc pod uwagę aspekt ekonomiczny procesu, wydzielenie drobnych frakcji ziaren popiołu lotnego do syntezy nie jest uzasadnione.

Kolejnym etapem badań będzie wyodrębnienie na drodze analizy sitowej kolejnych frakcji ziaren z popiołu lotnego oraz ich dalsze badanie pod kątem form kształcenia się zeolitów w zależności od średnicy ziaren surowca wyjściowego.

Prace zostały zrealizowane w ramach projektu nr umowy PL-RPA/SFZCHSA/06/2016.

Literatura

- American Coal Ash Association 2016. Coal combustion product production & Use Survey Report.
- Blissett, R.S. i Rowson, N.A. 2012. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel* 97, s. 1–23.
- Caldas-Vieira, F. i Feuerborn, H.J. 2013. 2013 World of Coal Ash (WOCA) Conference – April 22–25, 2013 in Lexington, KY.
- Chaudhary, D.R. i Ghosh, A. 2013. Bioaccumulation of nutrient elements from fly ash-amended soil in *Jatropha curcas* L.: A biofuel crop. *Environmental Monitoring and Assessment* 185(8), s. 6705–6712.
- DOE 2006. Clean Coal Technology, Coal Utilization By-Products. [Online] <http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/major%20demonstrations/ccpi/westgreen/Topical24.pdf> [Dostęp: 28.07.2018].
- ECOBA. [Online] <http://www.ecoba.com/ecobaccpexs.html> [Dostęp: 14.03.2018].
- EIA International Energy outlook 2016. [Online] [www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf) [Dostęp: 28.07.2018].
- Franus i in. 2014 – Franus, W., Wdowin, M. i Franus, M. 2014. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. *Environ Monit Assess* 186(6), s. 5721–5729.
- Franus, W. 2017. Zastosowanie zeolitów syntetycznych w inżynierii środowiska. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, Polskiej Akademii Nauk* t. 135, 153 s.
- Galos, K. i Uliasz-Bocheńczyk, A. 2005. Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 21, z. 1, s. 23–42.
- Hansson, N. 2008. Deep soil stabilization with fly ash. Department of Earth Sciences, Uppsala University, Uppsala.
- Henmi, T. 1987. Synthesis of Hydrozy-Sodalite from Waste Coal Ash. *Soil Science and Plant Nutrition* 33:3, s. 517–521.
- IEA 2014. Medium-Term Coal Market Report.
- Kłojzy-Kaczmarczyk, B. 2003. Zastosowanie odpadów energetycznych w ograniczaniu transportu zanieczyszczeń ze składowisk odpadów górniczych. *Studia, Rozprawy, Monografie* Nr 117, Kraków: Wyd. IGSMiE PAN.

- Kotova i in. 2016 – Kotova, O., Shabalin, I.L. i Kotova, E. 2016. Phase Transformations in Synthesis Technologies and Adsorption properties of Zeolites from Coal Fly Ash. *Journal of Mining Institute* t. 220, s. 526–531.
- Łach, M. i Mięka, J. 2016. Badania i możliwości zastosowań mikrosfer z popiołów lotnych. *Technical Issues* 3, s. 74–78.
- Mattigod, S.V. 2003. *Chemistry of trace elements in fly ash*. Sajwan K.S., Alva A.K., Keefer R.F. red. Springer Science+Business Media, LCC, New York, 155–164.
- Pyssa, J. 2005. Odpady z energetyki – przemysłowe zagospodarowanie odpadów z kotłów fluidalnych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 21, z. 3, s. 83–92.
- Querol i in. 2002 – Querol, X., Moreno, N., Umaña, J.C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A. i Plana, F. 2002. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology* 50 (1–4), s. 413–423.
- Robl i in. 2017 – Robl, T., Oberlink, A., Jones, R., 2017. Coal Combustion Products (CCPs): Characteristics, Utilization and Beneficiation. *Woodhead Publishing Series in Energy* s. 108.
- Vom Berg, V. i Feuerborn, H.J. 2005. Present situation and perspective of CCP management in Europe – Fly ash in cement and concrete. *World of Coal Ash Conference*. Kentucky, USA. April 11–15, 2005.
- Wajda, A. i Kozioł, M. 2015. Mikrosfery – pozyskiwanie, właściwości, zastosowania. *Inżynieria Środowiska, Piece Przemysłowe & Kotły* s. 15–18.
- Wdowin i in. 2014 – Wdowin, M., Franus, M., Panek, R., Badura, L. i Franus, W. 2014. The conversion technology of fly ash into zeolites. *Clean Techn Environ Policy* 16(6), s. 1217–1223.
- Yao i in. 2015 – Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S. i Xi, Y.Q. 2015. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews* 141, s. 105–121.

