



Wybrane właściwości mikrosfer z popiołów lotnych

Selected properties of cenospheres from fly ashes

Dr inż. Ewa Strzałkowska^{*)}

Treść: W artykule przedstawiono wyniki badań próbki mikrosfer pozyskanych w jednej z zagranicznych elektrowni węglowych. Porównano je z wynikami badań mikrosfer pochodzących z popiołów lotnych z Elektrowni Łaziska. Omówiono podstawowe, istotne dla oceny przemysłowej, właściwości badanego materiału: uziarnienie, gęstość nasypową, skład chemiczny (zarówno składniki podstawowe, jak i wybrane metale ciężkie) oraz skład fazowy różnych klas ziarnowych mikrosfer. Zasygnalizowano możliwości dalszego wykorzystania badanego materiału.

Abstract: This paper presents the results of the research of cenospheres produced in one foreign coal-burning power plant. They were compared with cenospheres obtained from fly ashes at Łaziska Power Plant. Essential properties of cenospheres, such as granular composition, bulk density, chemical composition (both basic components and selected heavy metals) as well as phase composition of different grain classes of the microspheres were described in the view of industrial assessment. The possibility of further use of the cenospheres was indicated.

Słowa kluczowe:

mikrosfery, popioły lotne, morfologia, skład chemiczny, skład fazowy

Keywords:

cenospheres, fly ashes, morphology, chemical composition, phase composition

1. Wprowadzenie

Jednym z produktów energetycznego spalania węgla, wytwarzanym w bardzo dużych ilościach, są popioły lotne. Wystarczy wspomnieć, że w roku 2014 wytworzono ich w Polsce 3,8 mln Mg, z czego w samym województwie śląskim ponad 1 mln Mg. (Ochrona Środowiska 2015). Najlżejszą frakcją popiołów, maksymalnie do 5% wagowych stanowią mikrosfery (Łączny, Wałek 2011). W literaturze definiowane są jako kuleczkowate, niezatapialne, wypełnione mieszaniną gazów, głównie N_2 i CO_2 (Li 2012), cząstki popiołu gromadzone na powierzchni wody odstożników. Ziarna kuliste szybko wysychają i wówczas porywane przez wiatr i transportowane na znaczne odległości, zanieczyszczają powietrze i zbiorniki wodne. Unijne wymogi związane z ochroną środowiska przyrodniczego (Directive 2004/35/ce), wymuszają poszukiwania nowych możliwości ich praktycznego wykorzystania, a tym samym zmniejszenia zagrożeń jakie niosą. Działania te mają charakter wielokierunkowy i dotyczą różnych dziedzin gospodarki. Mając na uwadze specyficzne cechy mikrosfer wykazano, że materiał ten może być wykorzystany m.in.: w budownictwie jako dodatek do zapraw i betonów lekkich oraz jako składnik cementów wiertniczych (Pichór 2005, Pichór, Petri 2003), w przemyśle chemicznym przy produkcji farb i powłok, w hutnictwie przy odlewaniu stali jako tzw. proszek odlewniczy, czy w przemyśle ceramicznym jako materiał termoizolacyjny (Łukwiński 1992).

W ramach niniejszego artykułu zaprezentowano wyniki badań mikrosfer surowych, pozyskanych z popiołów w jednej z zagranicznych elektrowni. Porównano je z wynikami badań mikrosfer krajowych otrzymanych z popiołów lotnych z Elektrowni Łaziska metodą laboratoryjną (Kapuściński,

Strzałkowska 2008). Celem tych badań było poszerzenie wiadomości o właściwościach fizykochemicznych mikrosfer powstałych w trakcie spalania węgla, a także zasygnalizowanie możliwości dalszego ich zastosowania.

2. Zakres i metodyka badań

Przedstawione w pracy rozważania przeprowadzono w oparciu o wyniki badań chemicznych, rentgenograficznych i mikroskopowych. Oznaczono także podstawowe, istotne dla oceny przemysłowej własności fizyczne tych mikrosfer. Analizę chemiczną składników podstawowych wykonano metodą klasyczną na mokro. Zawartość wybranych pierwiastków śladowych, tj.: As, Zn, Pb, Cr, Cu, Cd oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej na spektrometrze F – AAS typu AVANTA PM firmy GBC. Do identyfikacji faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD wykorzystano dyfraktometr EMPIRIAN firmy PANALITYCAL. Badania mikroskopowe prowadzono przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego w świetle przechodzącym i odbitym firmy ZEISS, stosując powiększenie 100x i 200x. Skład granulometryczny oznaczono korzystając z dyfraktometru laserowego Helos/KR firmy Sympatec GmbH.

3. Wyniki badań

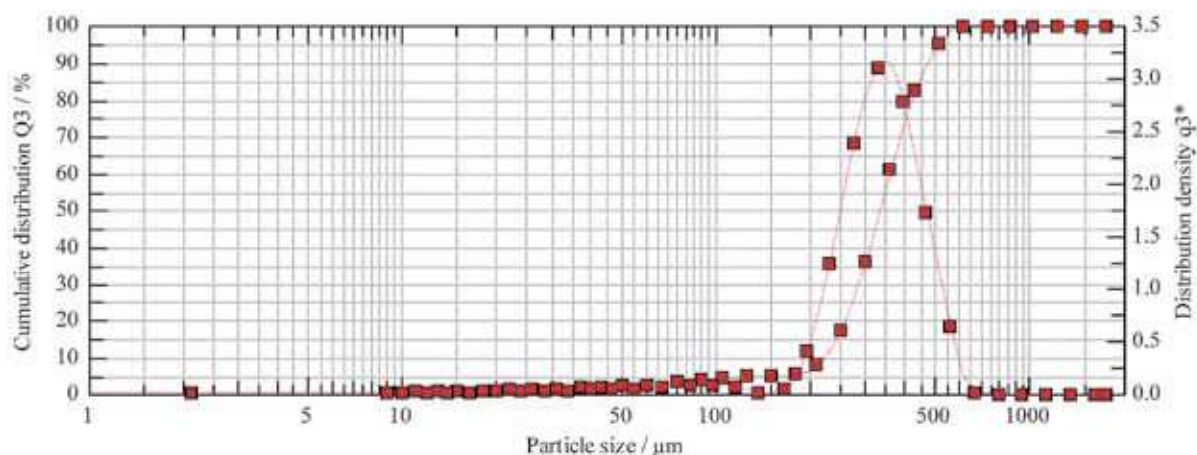
3.1. Właściwości fizyczne

Skład granulometryczny

Na rys.1 przedstawiono graficzny rozkład wielkości cząstek w badanym materiale.

^{*)} Politechnika Śląska, Gliwice

$$x_{10} = 219.17 \mu\text{m} \quad x_{50} = 333.77 \mu\text{m} \quad x_{90} = 479.07 \mu\text{m} \quad x_{99} = 591.82 \mu\text{m}$$



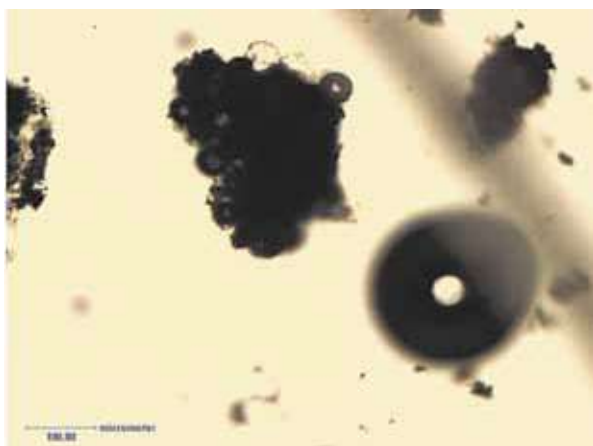
Rys. 1. Rozkład wielkości mikrosfer – skumulowany i gęstości (różniczkowy)
Fig. 1. Cumulative and density (differential) size distribution of cenospheres

Ponad 90% ziaren ma średnicę poniżej 500 μm, przy czym najwięcej ziaren mieści się w przedziale wielkości 200-500 μm. Zawartość frakcji pyłastej nie przekracza kilku procent. Ze względu na łatwość zbijania się najdrobniejszych cząstek

mikrosfer w większe konglomeraty (rys. 2 - 4), w celu uzyskanie pełniejszej charakterystyki materiału, badania jego uziarnienia poszerzono o obserwacje mikroskopowe.



Rys. 2. Konglomeraty mikrosferowe.
Fig. 2. Conglomerates of cenospheres



Rys. 3. Konglomerat różnej wielkości mikrosfer. Próbka surowa. 1N
Fig. 3. Conglomerate of different size of cenospheres. Raw sample. 1N



Rys. 4. Konglomerat różnej wielkości mikrosfer. Próbka surowa. 1N
Fig. 4. Conglomerate of different size of cenospheres. Raw sample. 1N

Tabela 1. Właściwości fizyczne mikrosfer
Table 1. Physical properties of cenospheres

Próbka	Gęstość objętościowa w stanie luźnym [g/cm ³]	Gęstość objętościowa w stanie zagęszczonym [g/cm ³]	Ogniotrwałość [sP]
Mikrosfery z popiołów zagranicznych	0,35	0,40	167/169
Mikrosfery z popiołów krajowych	0,38	Brak danych	146

Gęstość i ogniotrwałość

W tabeli 1 porównano gęstość mikrosfer z popiołów zagranicznych z gęstością mikrosfer z popiołów z Elektrowni Łaziska (Kapuściński, Strzałkowska 2008). Charakterystyczną cechą badanych próbek, wynikającą z ich budowy, jest niska gęstość objętościowa nieprzekraczająca 0,4 g/cm³ i wysoka ogniotrwałość.

3.2. Skład chemiczny

Wyniki badań chemicznych mikrosfer z popiołów zagranicznych przedstawione zostały w tabeli 2. W celach porównawczych zamieszczono skład chemiczny mikrosfer krajowych pozyskanych z popiołów z Elektrowni Łaziska (Kapuściński, Strzałkowska 2008). Dominującymi składnikami w obu próbkach są krzemionka (SiO₂) oraz glinika (Al₂O₃), których udział wynosi odpowiednio 58,7% i 32,7%, a dla mikrosfer krajowych 54,9% i 28,5%.

Wysoka zawartość tych dwóch składników wiąże się z obecnością glinokrzemianowej fazy szklistej oraz potwierdzoną rentgenograficznie obecnością częściowo wykrystalizowanego mullitu (rys. 5).

Udział sumaryczny pozostałych składników, tj.: Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O i Na₂O nie przekracza 8%. Straty prażenia są niewielkie i wynoszą 0,9% całkowitej masy. Porównanie zamieszczonych w tabeli 2 wyników badań mikrosfer, otrzymanych z różnych źródeł, wykazało ich zbliżony

skład chemiczny. Największe różnice zaobserwowano w zawartości żelaza, co może wynikać z jakości spalnego w elektrowni węgla. W świetle uzyskanych wyników oraz doniesień literaturowych (Haustein Quant 2011, Strzałkowska 2011) skład chemiczny badanych mikrosfer można porównać do składu typowych popiołów lotnych powstających podczas spalania węgla kamiennego. Badane mikrosfery charakteryzują się jednak wyższą zawartością krzemionki (SiO₂) oraz glinki (Al₂O₃).

Stężenie wybranych metali ciężkich, tj.: Cu, Zn, Pb, Cr i Cd oraz As w próbkach mikrosfer przedstawiono w tabeli 3. Dla mikrosfer krajowych zawartość ta przedstawiona została na tle zawartości tych pierwiastków w próbce wyjściowej popiołu, z którego odseparowano mikrosfery.

We wszystkich próbkach największe stężenie odnotowano dla: Zn, Cu i Cr. Porównując zawartość badanych pierwiastków w próbce mikrosfer krajowych z ich zawartością w popiele lotnym, odnotowano większe stężenia tych metali w mikrosferach, (z wyjątkiem Cd i Cu). Prawdopodobnie pierwiastki te koncentrują się w strukturach faz glinokrzemianowych, co potwierdziły też wcześniejsze badania (Strzałkowska 2011). Arsen ze względu na zbliżoną długość promienia jonowego do Al ($r_{Al^{3+}} = 0,57\text{nm}$, $r_{As^{3+}} = 0,69\text{nm}$), może stanowić domieszkę diadochową w mullicie, który jest głównym składnikiem fazowym badanych mikrosfer. Spostrzeżenia te mają jedynie charakter orientacyjny i należałoby je poprzeć badaniami o szerszym zasięgu.

Tabela 2. Skład chemiczny mikrosfer
Table 2. Chemical composition of cenospheres

Składniki chemiczne	Mikrosfery z popiołów zagranicznych [% wag.]	Mikrosfery z popiołów krajowych [% wag.]
SiO ₂	58,7	54,9
Al ₂ O ₃	32,7	28,5
Fe ₂ O ₃	4,2	8,9
CaO	1,4	1,7
MgO	0,4	0,9
Na ₂ O	0,8	0,6
K ₂ O	0,7	3,5
Straty prażenia	0,9	0,9
Suma	99,8	99,9

Tabela 3. Zawartość wybranych metali ciężkich i arsenu w próbkach mikrosfer i popiołu lotnego
Table 3. Content of selected heavy metals and arsenium in cenospheres and fly ashes samples

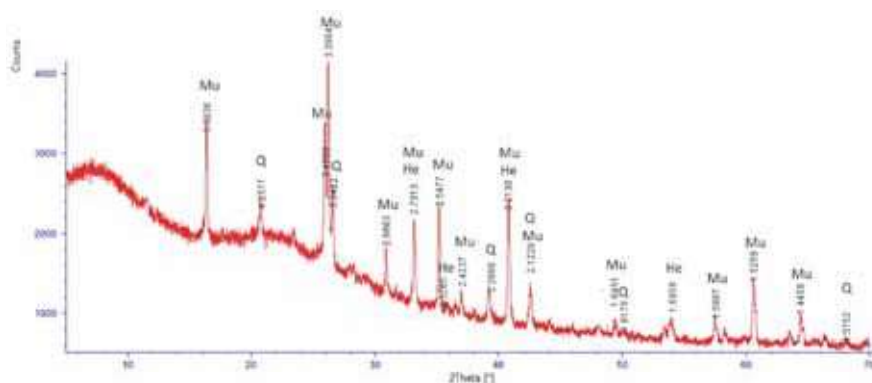
Pierwiastek	Mikrosfery z popiołów zagranicznych [ppm]	Mikrosfery z popiołów krajowych [ppm]	Popiół lotny [ppm]
As	14	52	46
Zn	50	145	100
Cr	64	110	105
Pb	29	30	20
Cd	< 2	2	5
Cu	78	90	122

3.3. Skład fazowy

Oznaczenie składu fazowego przeprowadzono dla próbki surowej mikrosfer. Dla uściślenia wyników badań, wydzielono trzy klasy ziarnowe: powyżej 0,5 mm, klasę 0,5- 0,045mm oraz klasę najdrobniejszą poniżej 0,045mm. Badania uzupełniono obserwacjami mikroskopowymi.

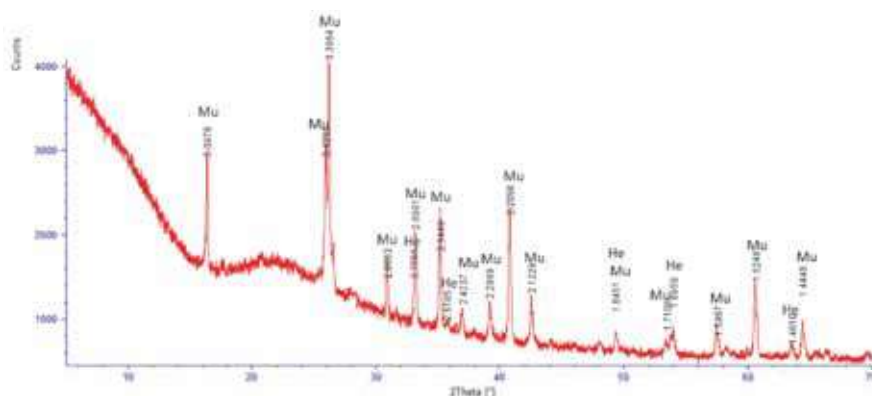
Krzywa dyfrakcyjna składu mineralnego wskazuje na obecność w próbkach zarówno faz krystalicznych, jak i fazy szklistej. Stan szklisty to stan, w którym materia nie posiada uporządkowania dalekiego zasięgu. Rezultatem takiej chaotycznej orientacji domen jest podniesienie na dyfraktogramie tło w zakresie kątów $2\theta = 15 - 35^\circ$, co jest zauważalne na dyfraktogramach wszystkich próbek. Głównymi stwierdzonymi fazami krystalicznymi są: mullit, kwarc oraz podrzędnie hematyt (rys. 5 - 8).

Zmienna intensywność pików na poszczególnych dyfraktogramach, wskazuje na różnice w zawartości poszczególnych faz. Powstawanie określonych związków zależne jest bowiem od temperatury i czasu spalania oraz atmosfery panującej w kotle. Wspólną fazą, występującą we wszystkich klasach ziarnowych jest mullit, o czym świadczy obecność odległości międzypłaszczyznowej o wartości 3,39 Å (100), obok innych charakterystycznych dla tej fazy. Obecność częściowo wykrystalizowanego mullitu w mikrosferach z popiołów krajowych potwierdziły też wcześniejsze badania (Kapuściński, Strzałkowska 2008). Mullit jest końcowym produktem termicznego przeobrażenia minerałów ilastych, będących nieorganicznymi składnikami spalanego węgla. Udział tego składnika wpłynie pozytywnie na właściwości mechaniczne i odporność chemiczną materiałów produkowanych na bazie tych mikrosfer.



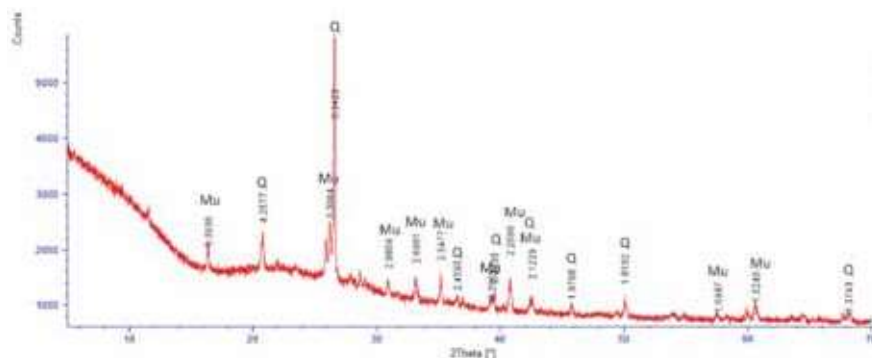
Rys. 5. Dyfraktogram próbki mikrosfer (Mu – mullit, Q – kwarc, He – hematyt)

Fig. 5. The diffraction pattern of the cenospheres' samples (Mu – mullite, Q – quartz, He – hematite)



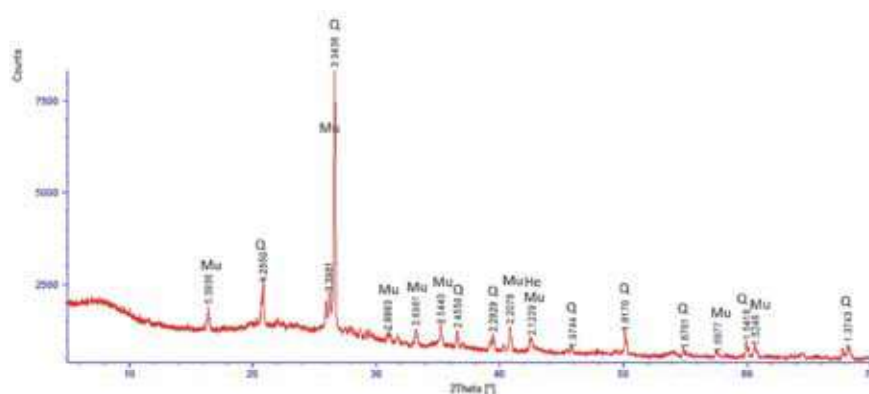
Rys. 6. Dyfraktogram klasy ziarnowej > 0,5mm (M – mullit, He – hematyt.)

Fig. 6. The diffraction pattern of the grain class > 0.5 mm (M – mullite, He – hematite)



Rys. 7. Dyfraktogram klasy ziarnowej 0,5- 0,045mm (Q – kwarc, M – mullit)

Fig. 7. The diffraction pattern of the grain class 0.5 mm – 0.045 mm (Q – quartz, M – mullite)



Rys. 8. Dyfraktogram klasy ziarnowej < 0,045mm (Q – kwarc, M – mullit)
Fig. 8. The diffraction pattern of the grain class < 0.045 mm (Q – quartz, M – mullite)

W klasie ziarnowej powyżej 0,5 mm (rys. 6) mullitowi towarzyszy hematyt. Na dyfraktogramach obecność tej fazy zaznacza się mało intensywnymi refleksami o maksimach 2,70 Å i 2,52 Å. Odległości międzypłaszczyznowe tej fazy pokrywają się często z odległościami mullitu. Obecność tego minerału w klasie grubszej dokumentują też badania mikroskopowe (rys 9).



Rys 9. Hematyt. Klasa ziarnowa > 0,5mm. NX
Fig. 9. Hematite. Grain class > 0.5mm. NX

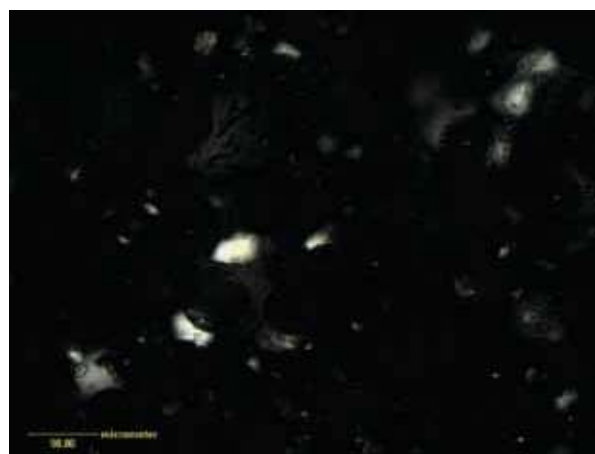
Hematyt w badanych próbkach nie przyjmuje form sferycznych. Obecność tlenków żelaza warunkuje jednak powstawanie mikrosfer (Hycnar 1979). Za jedną z ważniejszych reakcji w procesie ekspandowania substancji mineralnej uważana jest redukcja tlenków żelaza, co sprzyja utlenieniu węgla i powstaniu CO₂ (Łukwiński 1992).

W klasie ziarnowej 0,5 do 0,045 mm mullitowi towarzyszy kwarc (rys. 7), szczególnie bogata w tę fazę jest klasa poniżej 0,045mm (rys. 8). Świadczy o tym obecność charakterystycznych dla tego minerału odległości międzypłaszczyznowych 3,34 Å; 4,25 Å i 1,81 Å. Mineral ten stwierdzono także podczas analizy mikroskopowej (rys. 10).

Większa intensywność pików kwarcowych na dyfraktogramie najdrobniejszej klasy ziarnowej potwierdza pogląd o wzroście zawartości krzemionki wraz ze zmniejszającą się wielkością ziaren (Zaeni i in. 2010).

Obserwacje mikroskopowe klasy 0,5 do 0,045 mm wykazały także występowanie pojedynczych ziaren hematytu, z widocznymi czerwonymi refleksami wewnętrznymi (rys. 11).

Faza ta nie została jednak zarejestrowana na dyfraktogramach. Przyczyną może być niewielki udział procentowy hematytu, poniżej wykrywalności zastosowanej metody



Rys 10. Kwarc. Klasa ziarnowa < 0,5mm. NX
Fig. 10. Quartz. Grain class < 0.5mm. NX



Rys. 11. Mikrosfery i hematyt. Klasa ziarnowa 0,5 - 0,045 mm. NX

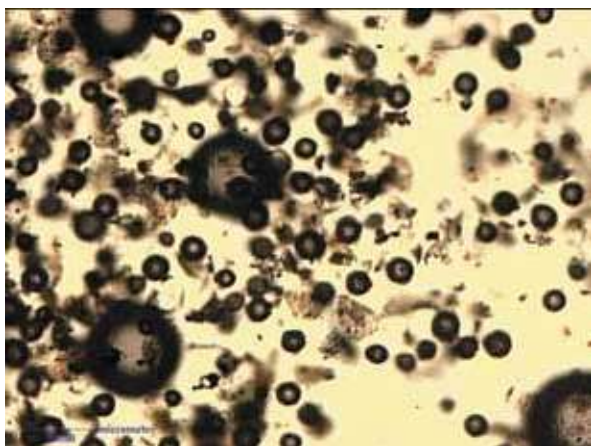
Fig. 11. Cenospheres and hematite. Grain class 0.5 - 0,045 mm. NX

dyfrakcji rentgenowskiej, lub niski stopień jego wykrystalizowania. Ze względu na bardzo krótki czas przebywania cząstek paliwa w strefie wysokich temperatur, powstałe produkty mogą być na różnych etapach przemian fazowych.

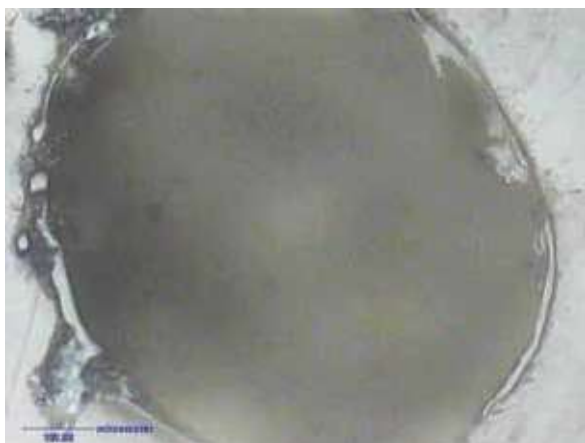
3.4. Obserwacje mikroskopowe

Badania mikroskopowe miały na celu obserwację morfologii mikrosfer, która determinuje ich właściwości fizyczne.

Dodatkowo badano wielkość cząstek oraz stopień czystości wydzielonych klas ziarnowych. Kształt i wielkość cząstek to niejednokrotnie główne parametry wielu substancji i materiałów wykorzystywanych w różnych gałęziach przemysłu. Kontrola tych parametrów pozwoli na wytworzenie materiałów o odpowiedniej jakości. Przeprowadzone badania wykazały zróżnicowanie wielkości, morfologii i barwy mikrosfer. Średnica obserwowanych cząstek mieściła się w zakresie od kilku μm (rys. 12) do 800 μm (rys. 13), przy czym największy udział cząstek zawierał się w przedziale 200 - 500 μm . Według (Hycnar 1979) lepkość i napięcie powierzchniowe stopionego szkła to główne czynniki mające wpływ na rozmiar cząstek.



Rys. 12. Mikrosfery. Klasa ziarnowa < 0,045mm. 1N
Fig. 12. Cenospheres. Grain class < 0.045mm. 1N



Rys. 13. Mikrosfera. Klasa ziarnowa > 0,5 mm. 1N
Fig. 13. Cenosphere. Grain class > 0.5 mm. 1N

Najwięcej form sferycznych obserwowano w klasie poniżej 0,045 mm. Z badań (Ngu i in. 2007) wynika, że mniejsze cząstki mają wysoki stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, większe natomiast niski, co ma niewątpliwie wpływ na temperaturę topnienia tych cząstek.

Grubość ścianek mikrosfer wahała się w przedziale od 1 μm do 10 μm i była zmienna nawet w obrębie tego samego ziarna (rys. 14 - 15). Oprócz form idealnie kulistych obserwowano cząstki różnokształtne oraz tzw. plerosfery - większe mikrosfery wypełnione drobniejszymi ziarnami kulistymi (rys. 16 - 18). Wg (Goodarzi, Sanei 2009) cząstki te, ze względu na ich masę, są skuteczniej usuwane przez elektrofiltry niż pojedyncze cząstki sferyczne. Większość form nieregularnych obserwowano w grubszej klasie ziarnowej.



Rys 14. Różnej wielkości mikrosfery. Próbka surowa. 1N
Fig. 14. Different size of cenospheres. Raw sample. 1N



Rys. 15. Mikrosfera. Próbka surowa. 1N
Fig. 15. Cenosphere. Raw sample. 1N



Rys. 16. Plerosfera. Próbka surowa. 1N
Fig. 16. Plerosphere. Raw sample. 1N

Różnorodność obserwowanych form morfologicznych związana jest z temperaturą panującą w kotle, różną w różnych strefach paleniska. Wysokie napięcie powierzchniowe prowadzi do powstania zwartych, idealnie kulistych form. Dominacja sił aerodynamicznych i hydrostatycznych prowadzi do ich wydymania i utworzenia często porowatych pustych form sferycznych.



Rys. 17. Plerosfera. Klasa ziarnowa 0,5-0,045mm. 1N
Fig. 17. Plerosphere. Grain class 0.5 - 0.045 mm. 1N



Rys. 18. Plerosfera. Klasa ziarnowa 0,5- 0,045mm. 1N
Fig. 18. Plerosphere. Grain class 0.5 - 0.045 mm. 1N

Obserwacje mikroskopowe wykazały obecność zanieczyszczeń, nawet w najdrobniejszej klasie ziarnowej, poniżej 0,045µm (rys. 12). Chcąc uzyskać idealnie homogeniczny koncentrat, należałoby opracować metodę separacji tych zanieczyszczeń. Jedną z takich metod omówiono w pracy (Bradło, Żukowski 2013).

Podsumowanie

Przedstawiona powyżej charakterystyka chemiczno-mineralogiczna mikrosfer powstałych w jednej z zagranicznych elektrowni oraz porównanie z wynikami badań mikrosfer z popiołów lotnych z Elektrowni Łaziska, pozwoliła na sformułowanie następujących spostrzeżeń.

1. Mikrosfery charakteryzują się zbliżonym składem chemicznym, niezależnie od miejsca pochodzenia, a także od tego czy poddane zostały wcześniej uszlachetnieniu. Analiza ich składu chemicznego wykazała, że ilościowe proporcje pomiędzy składnikami są korzystne dla ekspansowania substancji mineralnej obecnej w spalonym węglu.
2. Składnikiem fazowym występującym we wszystkich wydzielonych klasach ziarnowych mikrosfer jest mullit. Udział tego składnika jest korzystny w dwóch aspektach. Po pierwsze, minerał ten w warunkach naturalnych występuje niezwykle rzadko. Po drugie, jego obecność w mikrosferach spowoduje polepszenie własności mechanicznych materiałów produkowanych na bazie tych mikrosfer, a także wzrost ich odporności na działanie temperatury i czynników zewnętrznych.
3. Przedstawione właściwości mikrosfer, a także niskie koszty ich pozyskiwania pozwalają wnioskować, że badane mikrosfery mogą stanowić cenny materiał o wielu zastosowaniach. Zbliżona do perlitów struktura szklista, niska gęstość objętościowa, korzystny skład ziarnowy oraz wysoka ogniotrwałość zwykła, kwalifikuje ten surowiec do wykorzystania w produkcji materiałów termoizolacyjnych, zastępując importowany perlit. Stwierdzone podczas ogrzewania uwalnianie z ich wnętrza gazów, tj. CO₂ i N₂ pozwala sądzić, że badane mikrosfery będą również dobrym materiałem przeciwpożarowym.
4. Kształt mikrosfer, przy jednocześnie niskiej gęstości objętościowej, wskazuje na możliwość wykorzystania ich przy produkcji zapraw i betonów lekkich, a także wszędzie tam, gdzie konieczna jest poprawa własności reologicznych mieszanek.

Literatura

- BRADŁO D., ŻUKOWSKI W. 2013 – Determination of cenospheres Concentration in Fly Ashes and Choice of Its Acquisition Method on the Laboratory Scale. *Logistyka*, 4.
- Directive 2004/35/ce of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on environmental liability with regard to the prevention and remedying of environmental damage. *Official Journal of the European Union* 30.4.2004.
- GOODARZI F., SANEI H. 2009 - Plerosphere and its role in reduction of emitted fine fly ash particles from pulverized coal - fired power plants. *Fuel*, 88 (2), 382-386.
- HAUSTEIN E., QUANT B. 2011 - Charakterystyka wybranych właściwości mikrosfer – frakcji popiołu lotnego – ubocznego produktu spalania węgla kamiennego. „*Gospodarka Surowcami Mineralnymi*” 27 (3), 95 -111.
- HYCNAR J. 1979 – Mikrosfery – ich występowanie, własności i zastosowanie. „*Energetyka*” 9, 342–346.
- KAPUŚCIŃSKI T., STRZAŁKOWSKA E. 2008 - Cenospheres from fly ashes of Łaziska Power Plant. *Mineralogia - Special Papers* ; vol. 32, 83.
- LI Y. 2012 – Ash cenosphere formation, fragmentation and its contribution to particulate matter emission during solid fuels combustion. *Praca doktorska*. Curtin University.
- ŁĄCZNY M.J., WALEK T. 2011 - Modelowanie procesu powstawania cenosfer w kotłach pyłowych. *Popioły z energetyki*, Zakopane, 191-203.
- ŁUKWIŃSKI L. 1992 - Mikrosfery, własności - zastosowanie. *Materiały Ogniotrwałe* Nr 1.
- NGU L., WU H., ZHANG D. 2007 - Characterization of Ash Cenospheres in Fly Ash from Australian Power Station. *Energy Fuels*, 21 (6), 3437–3445.
- Ochrona Środowiska 2015 - Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
- PICHÓR W. 2005 – Kierunki wykorzystania w budownictwie mikrosfer powstających jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego. „*Materiały ceramiczne*”, 4, 160-165.
- PICHÓR W., PETRI M. 2003 - Właściwości mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego. *Ceramika* 80, 705-710.
- STRZAŁKOWSKA E. 2011 - Charakterystyka właściwości fizykochemicznych i mineralogicznych wybranych ubocznych produktów spalania węgla. *Monografia*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- ZAENIA., BANDYOPADHYAY S., SORRELL C., YU A. RIDER J., DAIN S., WHITE C., BLACKBURN D. 2010- Colour control in fly ash as combined function of particle size and chemical composition. *Fuel* 89 (2), 399 – 404.

Artykuł wpłynął do redakcji – czerwiec 2017
Artykuł akceptowano do druku 20.09.2017