



Agnieszka GRELA\*, Michał ŁACH\*\*, Tomasz BAJDA\*\*\*, Janusz MIKUŁA\*\*\*\*

## Alkaliczna aktywacja popiołów po spalaniu mułów węglowych

Streszczenie: Muły węglowe powstają w procesach wzbogacania węgla w zakładach przeróbki mechanicznej kopalni węglowych. Mogą być wykorzystywane przy wytwarzaniu mieszanek energetycznych lub też składowane w osadnikach. Po spaleniu mułów pozostaje kilkadziesiąt procent popiołów, które warto w odpowiedni sposób zagospodarować. Niniejsza praca opisuje koncepcję wykorzystania popiołu ze spalania mułów węglowych do wytwarzania sorbentów i materiałów zeolitowych. Badany popiół aktywowany był roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 5 M w dwóch temperaturach (75°C i 175°C). W pracy przedstawiono charakterystykę fazową i chemiczną produktów syntezy. Zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej pozwoliło na opis powstałych form morfologicznych. Wykonano analizy składu chemicznego oraz wyznaczono parametry tekstualne powstałych materiałów. Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że synteza w środowisku alkalicznym popiołów ze spalania mułów węglowych prowadzi do zmiany morfologii tych popiołów. Dominującymi składnikami mineralnymi produktów syntezy są zeolity: faujasyt i sodalit, którym towarzyszą nie przereagowane składniki wyjściowego popiołu: skalenie, kwarc, illit, kalcyt. Analiza SEM wykazała obecność żelu glinokrzemianowego. Stwierdzono ponad czterokrotny wzrost powierzchni właściwej (BET) produktu alkalicznej aktywacji w temperaturze 75°C. Stwarza to potencjalne możliwości zastosowania takich materiałów jako sorbentów.

Słowa kluczowe: uboczne produkty spalania mułów węglowych, synteza zeolitów, SEM

## Alkaline activation of fly ash from the combustion of coal slurry

Abstract: Mules carbon are formed in the process of coal beneficiation in coal mines mechanical processing plants. They can be used in the manufacture of energy compound or stored in settling ponds. Following the burning of sludge tens of percent ash remains, which should develop in the right way. This paper describes the concept of using ash from the combustion of coal slurry to produce sorbents and zeolite materials. Tested ash was activated with a solution of sodium hydroxide at a concentration of 5 M in two temperatures (75°C and 175°C). The paper presents the phase and chemical characteristics of synthesis products. The use of scanning electron

\* Mgr inż., Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Krakowska, Kraków; e-mail: agrela@pk.edu.pl

\*\* Dr inż., Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska, Kraków; e-mail: mlach@pk.edu.pl

\*\*\* Dr hab. inż., Prof. AGH, Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Kraków; e-mail: bajda@agh.edu.pl

\*\*\*\* Dr hab. inż., Prof. PK, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska, Kraków; e-mail: jamikula@pk.edu.pl

microscopy allowed for the description of the resulting morphological forms. Analysis of the chemical composition and determination of parameters textural resulting materials were performed. The studies lead to the conclusion that the synthesis of the alkaline ashes from the combustion of coal slurry results in a change of morphology of these ashes. The dominant mineral components of products synthesis are the zeolites: faujasyt and sodalite, accompanied by unreacted components of the output ash: feldspar, quartz, illite, calcite. SEM analysis showed the presence of the aluminosilicate gel. It was found more than 4-fold increase in surface area (BET) of the product of alkaline activation at 75°C. This creates the potential use of these materials as sorbents.

Keywords: burning coal slurry by-products, synthesis of zeolites, SEM

## Wprowadzenie

Górnictwo węgla kamiennego funkcjonuje w Polsce od ponad 200 lat. Przez wiele dziesięcioleci drobnoziarniste frakcje urobku poniżej 1 mm, czyli muły węglowe traktowane były jako odpady, dla których nie znajdowano gospodarczego zastosowania. Wydzielane były one z urobku i składowane w osadnikach ziemnych. Z czasem opanowano procesy flotacji, która pozwalała na wzbogacenie drobnych frakcji i zaczęto wprowadzać zamknięte obiegi wodno-mułowe (Baic 2012; Blaschke i Baic 2012).

Jak pokazują dane Głównego Urzędu Statystycznego, w Polsce w 2013 roku powstało 31,2 mln ton odpadów powstających przy płukaniu i oczyszczaniu kopaliny. Wynika to ze specyfiki eksploatowanych złóż, polityki gospodarki złóżem, technologii wykorzystywa-

TABELA 1. Przykładowe własności fizyczne mułów węglowych (na podstawie Hycnar i in. 2005)

TABLE 1. Examples of physical properties of coal slurries (based on Hycnar et al. 2005)

| Określenie                    | Muły węglowe |
|-------------------------------|--------------|
| Zawartość [%]                 |              |
| Wody                          | 29,80–30,00  |
| Popiołu                       | 30,60–40,00  |
| Siarki                        | 0,74–0,12    |
| Udział frakcji ziarnowych [%] |              |
| > 2,00 mm                     | 1,00         |
| 2,00–0,710 mm                 | 24,50        |
| 0,710–0,500 mm                | 43,50        |
| 0,500–0,315 mm                |              |
| 0,315–0,125 mm                | 10,00        |
| 0,125–0,071 mm                |              |
| 0,071–0,045 mm                | 11,00        |
| < 0,045 mm                    |              |
| Wartość opalowa [MJ/kg]       | 9,00–10,5    |

nych przy wydobywaniu surowca oraz zwiększających się wymagań odbiorców. Niemal 94% masy tych odpadów stanowią odpady przerobcze, które zostają wydzielone w procesach wzbogacania kopaliny. Wyróżnić można: odpady gruboziarniste (200–20 mm), drobnoziarniste (20–0,5 mm) oraz odpady mułowe i poflotacyjne < 1 mm (Lutyński i Szpyrka 2010; Lutyński i Szpyrka 2011).

Biorąc pod uwagę możliwości ewentualnej eksploatacji mułów węglowych oraz ich przemysłowe wykorzystanie należy dobrze poznać ich właściwości fizykochemiczne (Sobko i in. 2011; Misiak 2015). Przykładowe własności fizykochemiczne mułów węglowych przedstawione zostały w tabeli 1. Wiele ośrodków i jednostek naukowych w kraju i na świecie zajmuje się tematyką eksploatacji i wykorzystania mułów węglowych.

W związku z dużymi ilościami zdeponowanych mułów węglowych w osadnikach, od pewnego czasu prowadzi się intensywnie badania nad możliwościami wykorzystania tych zasobów do różnych celów. Przykładowe wykorzystanie odpadowych klas powęglowych może obejmować (Gawlik 2005; Doniecki i Siedlecka 2006; Lutyński i Szpyrka 2010; Feliks i Kalukiewicz 2014):

- komponenty mieszanek węglowych i paliw energetycznych,
- komponenty koncentratów węglowych,
- komponenty lub surowiec podstawowy paliw specjalnych,
- samodzielne paliwo energetyczne i technologiczne dla określonych procesów,
- paliwo do regulowania procesów spalania w palenisku (zmiany kaloryczności lub emisyjności paliw podstawowych),
- materiały zabezpieczające przed samozagrzewaniem, zawilgoceniem i pyleniem zwałowisk węgla,
- materiały do uszczelniania gruntów i górotworu,
- materiały do melioracji gleb lekkich,
- komponenty materiałów ceramiki budowlanej,
- surowiec pozyskiwania związków żelaza,
- surowiec do pozyskiwania reduktorów stosowanych w odzysku miedzi z odpadów hutniczych.

Węgiel w Wałbrzychu i okolicach wydobywano już w XIV wieku, jednak na skalę przemysłową wydobywanie rozpoczęto w połowie XVIII wieku i prowadzono do roku 1998. Najstarszy osadnik kopalniany zbudowano tam w 1910 roku, a ostatni w 1969 r. Hałdy znajdujące się w Wałbrzychu mogą być znaczącym źródłem surowców mineralnych, które można by wykorzystać w różnych celach. Z szacunkowych ustaleń wynika, że jest tam około 3,9 mln m<sup>3</sup> odpadów, z czego 2,3 mln m<sup>3</sup> stanowią muły węglowe. Reszta to popioły oraz niewielkie ilości żużli (Wójcik 2012; Dołzbłasz i Mucha 2015).

W pracy przedstawiono ogólną charakterystykę mułów węglowych, popiołów po spalaniu mułów węglowych oraz produktów alkalicznej aktywacji. Celem niniejszej pracy jest wybór metody alkalicznej aktywacji (nisko- lub wysokotemperaturowej) dla surowca odpadowego, jakim jest popiół po spalaniu mułów węglowych oraz wstępna charakterystyka otrzymanego materiału. Uzyskane wyniki mogą być pomocne przy doborze parametrów syntezy materiału, który mógłby w przyszłości znaleźć zastosowanie jako sorbent np. metali ciężkich (Wdowin i in. 2014; Baic i in. 2015).

## 1. Materiał badawczy

Próbki do badań pochodziły ze stawu osadowego mułów powęglowych z terenu Wałbrzycha. Dla mułów węglowych w stanie dostawy przeprowadzono badania wilgotności całkowitej (EN 1097-5:2008 Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw – Część 5: Oznaczanie zawartości wody przez suszenie w suszarce z wentylacją) oraz strat prażenia. Stratę prażenia określano jako procentowy ubytek masy próbki podczas jej wyprażenia w temperaturze 950°C. Proces spalania mułów węglowych przeprowadzono w piecu sylitowym w atmosferze powietrza. Po spaleniu materiał pozostawiono w piecu do ostygnięcia. Badaniu poddano popiół powstały po spalaniu mułów węglowych. Badania przeprowadzono pod kątem wykorzystania popiołu, jako źródła glinokrzemianów do otrzymywania syntetycznych sorbentów mineralnych. W tabeli 2 przedstawiono symbolikę oznaczenia próbek materiałów wykorzystanych w badaniach.

TABELA 2. Oznaczenia próbek materiałów wykorzystanych w badaniach

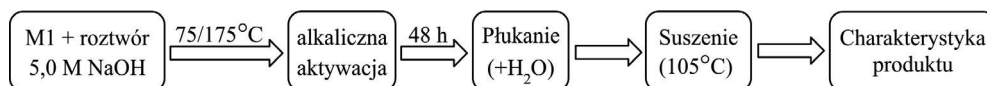
TABLE 2. Designations of samples of the materials used in the study

| Oznaczenie | Opis  |
|------------|---|
| M0         | Muł węglowy w stanie dostawy                                |
| M1         | Popiół po spalaniu mułu węglowego (M0) w temperaturze 900°C |
| M4         | M1 po alkalicznej aktywacji (175°C, 5,0 M NaOH)             |
| M5         | M1 po alkalicznej aktywacji (75°C, 5,0 M NaOH)              |

## 2. Alkaliczna aktywacja

Alkalicznej aktywacji poddana została próbka M1. Jako aktywator wykorzystano 5-molowy roztwór wodorotlenku sodu. Przeprowadzono wysokotemperaturowe procesy alkalicznej aktywacji (rys. 1).

Warunki, w których przeprowadzono proces syntezy przedstawiono w tabeli 3. Po procesie alkalicznej aktywacji próbki zostały przefiltrowane w celu usunięcia pozostałego roztworu NaOH. Po filtracji próbki przemywano wodą destylowaną, tak aby uzyskać pH około 10. Zwykle polegało to na 6–12-krotnym przepłukaniu 1 dm<sup>3</sup> wody redestylowanej. Końcowym etapem było suszenie próbek w temperaturze 105°C.



Rys. 1. Schemat alkalicznej wysokotemperaturowej aktywacji popiołów po spalaniu mułów węglowych

Fig. 1. Diagram of high alkaline activation of fly ash from the combustion of coal slurry

TABELA 3. Warunki przeprowadzonych procesów alkalicznej aktywacji hydrotermalnej mułów węglowych

TABLE 3. Conditions of performed processes of alkaline hydrothermal activation of coal slurry

| Oznaczenie | Stężenie NaOH [M] | Stężenie M1 [g/dm <sup>3</sup> ] | Temperatura reakcji | Czas reakcji | Czas suszenia 105°C |
|------------|-------------------|----------------------------------|---------------------|--------------|---------------------|
| M4         | 5,0               | 200                              | 175°C               | 48 h         | 6 h                 |
| M5         | 5,0               |                                  | 75°C                | 48 h         |                     |

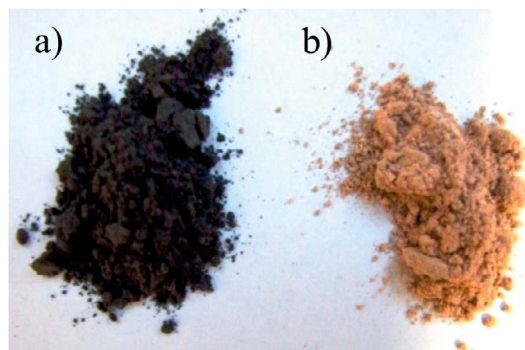
### 3. Metodyka badań

Procesy alkalicznej aktywacji przeprowadzono na próbkach popiołów bez wydzielania określonych frakcji i rozdrabniania ziaren popiołów. Aktywację prowadzono w cylindrycznych naczyniach polipropylenowych o objętości 100 ml.

Dla dostarczonych partii mułu przeprowadzono badania składu chemicznego. Badanie gęstości wykonano przy użyciu piknometru, na podstawie normy PN-EN 1097-7 Badania własności mechanicznych i fizycznych kruszyw. Część 7: Oznaczanie gęstości wypełniacza. Metoda piknometryczna. Oznaczenie składu fazowego próbek przeprowadzono rentgenograficznie metodą proszkową – Debye-Sherrera-Hulla. Rentgenogramy wszystkich próbek zarejestrowano przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku SmartLab stosując następujące parametry: promieniowanie CuK $\alpha$ , refleksyjny monochromator grafitowy, napięcie lampy 45 kV, prąd lampy 200, rejestracja krokowa – krok = 0,05°2 $\theta$ , czas zliczania na 1 krok = 1 s. Otrzymane z rentgenogramów wartości odległości międzypłaszczyznowych wykorzystano do identyfikacji faz wchodzących w skład badanych próbek, na podstawie danych zawartych w katalogu ICDD (International Centre for Diffraction Data 2014) i program komputerowy XRAYAN. Analizę morfologii oraz składu chemicznego w mikroobszarze wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym JEOL JSM-820 przy wykorzystaniu mikroanalizatora EDS. Próbkę do badań SEM zostały napyłone cienką warstwą złota na napyłarce JEOL JEE-4X. Pomiarów porowatości i powierzchni właściwej dokonano przy pomocy urządzenia do pomiaru porowatości metodą izotermi adsorpcji BET – ASAP 2020. Odgazowanie próbek prowadzono w temperaturze 373 K przez 24 h. Dla wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów analizowanych materiałów zastosowano wyznaczone doświadczalnie niskotemperaturowe (77 K) izotermi adsorpcji azotu. Zastosowano metodę Barretta, Joynera i Halendy (BJH) oraz dla wyznaczenia powierzchni właściwej mułu węglowego zastosowano metodę Brunauera-Emmetta-Tallera (BET).

### 4. Wyniki badań

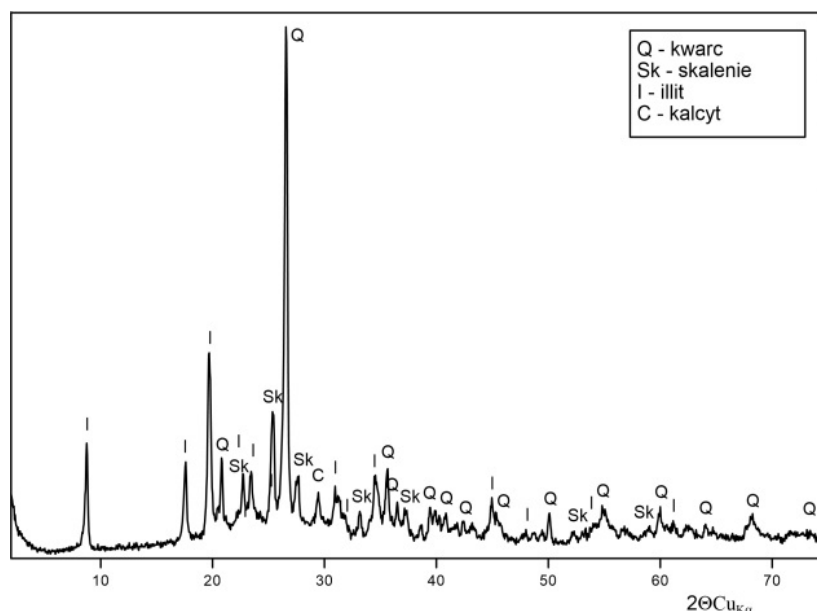
Na rysunku 2 przedstawiony został rzeczywisty wygląd mułu węglowego w stanie dostawy (M0) o czarnym zabarwieniu oraz popiołów po spalaniu mułu węglowego (M1), o zabarwieniu brązowym (w swoim składzie nie zawierają węgla i części organicznych).



Rys. 2. Muł węglowy (a) (M0) oraz popiół po spalaniu mułu węglowego (b) (M1)

Fig. 2. Carbon mule (a) (M0) and ash after combustion of coal dust (b) (M1)

Wśród składników mineralnych występujących w próbce M1 występują minerały ilaste z grupy mik (głównie illit), kwarc, skalenie potasowe niewielkie ilości kalcytu, który nie uległ dysocjacji termicznej w temperaturze 900°C, towarzyszącej spalaniu mułu węglowego. Zawartość SO<sub>3</sub> jest niewielka, co jest korzystne z punktu wykorzystania mułów jako paliwa a także ze względu na możliwość wykorzystania popiołu do produkcji pucolany prężonej. Zawartość sumy tlenków SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest wysoka i spełnia wymagania normy EN 450 dla popiołów lotnych jako dodatek do cementu i betonów.



Rys. 3. Dyfraktogram próbki popiołu po spalaniu mułu węglowego w temperaturze 900°C

Fig. 3. Diffraction pattern of the samples of ash from the combustion of coal dust at 900°C

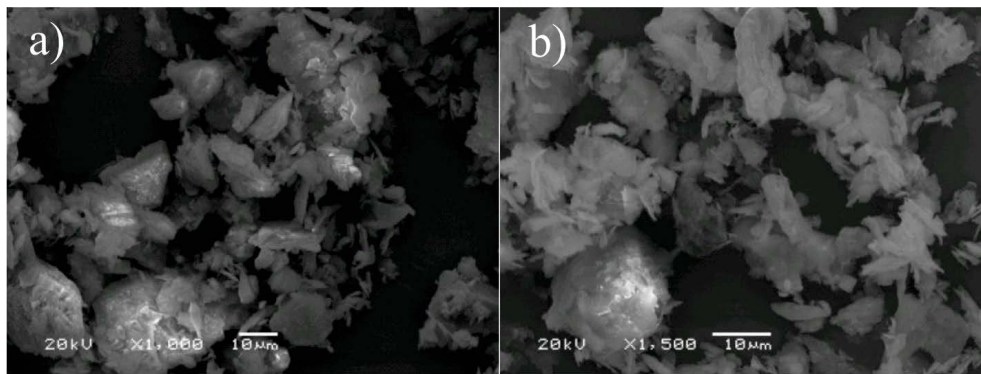
TABELA 4. Skład chemiczny popiołu z mułu węglowego (M1) użytego do badań

TABLE 4. The chemical composition of coal ash from the sludge (M1) used in study

| Składnik      | SO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|---------------|-----------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|
| Zawartość [%] | 1,75            | 50,55            | 1,71             | 7,32                           | 22,41                          | 3,31 | 2,30 | 0,51              | 4,88             |

Muł węglowy w stanie dostawy posiada wilgotność całkowitą równą 28,93%, natomiast wielkość strat prażenia w mułach węglowych wynosi 43,77%. Za tę wartość odpowiada w głównej mierze węgiel zawarty w próbce. Świadczy to o opłacalności wydobywania tego typu materiału i wykorzystaniu go jako paliwo energetyczne. Problemem pozostaje jednak zagospodarowanie popiołów powstałych po spalaniu mułów, gdyż stanowią one ponad połowę masy materiału wydobywanego z osadników. Badania powierzchni właściwej metodą Bleine'a (Ratomski i Jarosiński 2010) wykazały, że popioły po spalaniu mułów posiadają powierzchnię równą około 6,5 tys. cm<sup>2</sup>/g. Świadczy to o możliwości zastosowania ich jako dodatku do spoiw cementowych (Halbiniak 2012; Strzałkowska 2016). Gęstość popiołu po spalaniu mułów węglowych wynosi 2,39 g/cm<sup>3</sup>.

Na rysunku 4 przedstawiono mikrografie materiału przed alkaliczną aktywacją. Widoczne są skupienia ziaren o blaszkowych, tabliczkowych i włóknistych kształtach, którym towarzyszą cząstki fazy amorficznej. Wielkość ziaren jest zróżnicowana, w zakresie od 1 do 15 μm.



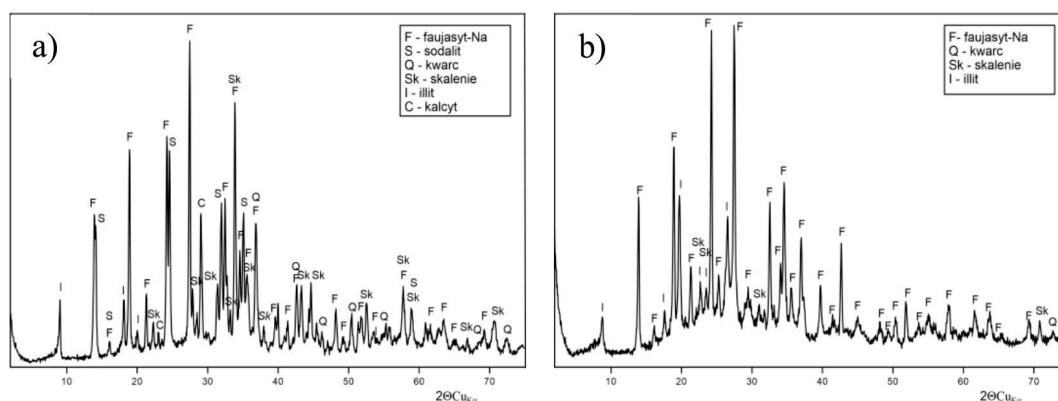
Rys. 4. Morfologia ziaren występujących w popiołach po spalaniu mułu węglowego (a) i (b)

Fig. 4. The morphology of the grains present in the ash from the combustion of coal fines (a) and (b)

W wyniku przeprowadzonych badań teksturalnych popiołu po spalaniu mułu węglowego (M1) otrzymano następujące rezultaty: powierzchnia właściwa próbki M1 wynosi 9,36 m<sup>2</sup>/g. Ze względu na średnią wielkość porów, która wynosi 12,05 (BJH) [nm], popiół ten można zaliczyć do materiałów mezoporowatych (materiały charakteryzują się obecnością porów o średnicy 2–50 nm).

## 5. Materiały po alkalicznej aktywacji

W próbkach po aktywacji wodorotlenkiem sodu stwierdzono obecność nowych faz, które nie występowały w materiale wyjściowym. W próbce po aktywacji w temperaturze 175°C pojawił się faujasyt-Na i sodalit (rys. 5a) a próbce po aktywacji w 75°C faujasyt-Na (rys. 5b). W próbce M5 obok fazy zeolitowej stwierdzono minerały ilaste z grupy mik, był to głównie illit oraz znikome ilości skaleni i kwarcu. W próbce M4 oprócz zeolitów występowały nieprzereagowane skalenie, illit, kwarc i kalcyt. Analiza XRD próbki M5, która reprezentuje materiał po aktywacji w temperaturze 75°C, wykazała obecność zwiększonej ilości (w stosunku do pozostałych próbek) fazy bezpostaciowej. Jej obecność odznacza się na dyfraktogramach podniesionym tłem w zakresie 20–40° 2θ.



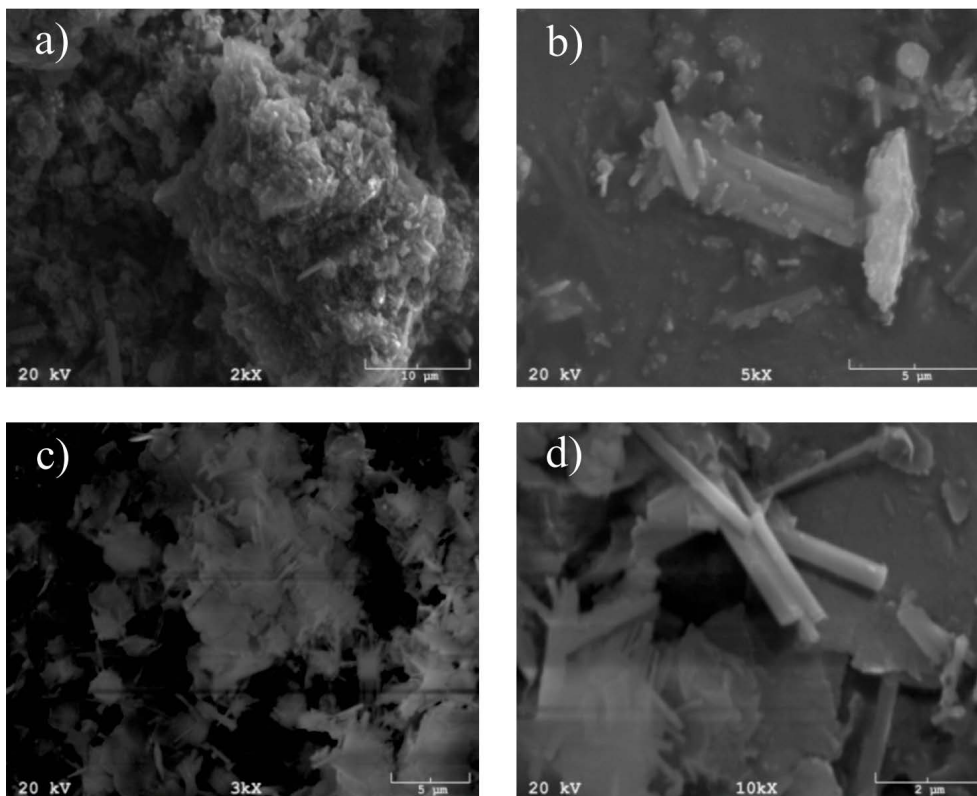
Rys. 5. Dyfraktogramy popiołu po alkalicznej aktywacji mułu węglowego w temperaturze 175°C (a) i 75°C (b)

Fig. 5. Diffractograms of ash after alkaline activation sludge coal at 175°C (a) and 75°C (b)

Na rysunku 6 przedstawiono mikrofotografie próbek po aktywacji alkalicznej. Występują kryształy w postaci pręcików i słupków. Widać mniejszą ilość kształtów blaszkowych niż w przypadku materiału rodzimego. W próbce M4 widoczna jest duża zawartość fazy szklistej, co świadczy o niekompletnym przereagowaniu próbki wyjściowego popiołu. Analizy wykonane z użyciem mikroanalizatora EDS (dane nieprezentowane) wskazują na znaczną zawartość sodu w poszczególnych próbkach. Koncentracja tego pierwiastka świadczy o stopniu przereagowania i efektywności procesu alkalicznej aktywacji.

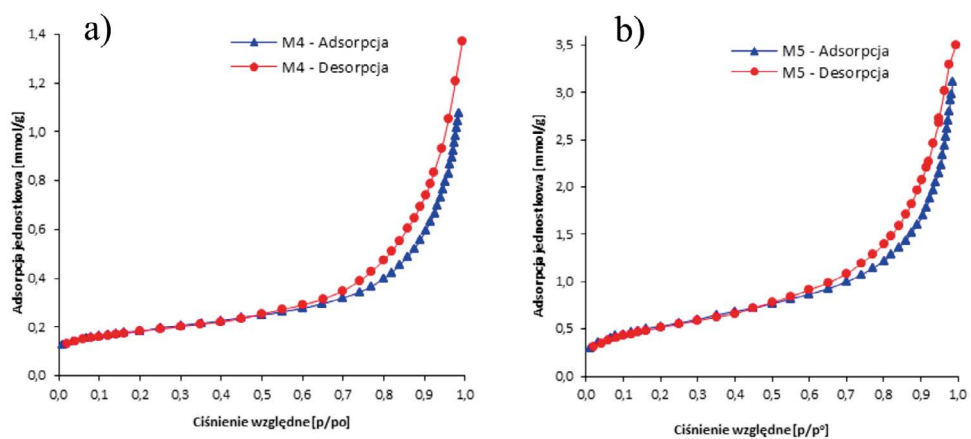
W tabeli 5 oraz na rysunkach 5a i b przedstawiono wyniki badań teksturalnych dla próbek M4 i M5. Krzywe sorpcji, desorpcji dla obydwu próbek reprezentują II typ izotermy z pętlą histerezy typu H3. Jest to typowy kształt dla materiałów mezoporowatych. Potwierdzają to wyniki średniej wielkości porów próbek M4 i M5, odpowiednio 14,3 nm i 11,7 nm (tab. 5). Wielkość powierzchni właściwej próbki aktywowanej w temperaturze 75°C jest trzykrotnie większa niż próbki aktywowanej w temperaturze 175°C. Podobna zależność obserwowana jest przy porównaniu wielkości objętości porów (tab. 5). Pozwala to na wyciągnięcie wniosku, że z punktu widzenia potencjalnych właściwości sorpcyjnych materiału aktywowanego efektywniejsza jest modyfikacja prowadzona w niższej temperaturze.





Rys. 6. Mikrofotografie SEM próbek: M4 (a, b) i M5 (c, d)

Fig. 6. SEM micrographs of samples: M4 (a, b) and M5 (c, d)



Rys. 7. Izotermy adsorpcji i desorpcji BET: (a) M4; (b) M5

Fig. 7. BET adsorption and desorption isotherms: (a) the M4; (b) M5

TABELA 5. Wyniki badań teksturalnych dla wybranych wariantów procesu alkalicznej aktywacji mułów węglowych

TABLE 5. The results of textural tests for selected variants of the process of alkaline activation of coal slurry

| Oznaczenie | Powierzchnia BET<br>[m <sup>2</sup> /g] | Objętość porów (BJH)<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Średnia wielkość porów (BJH)<br>[Å] |
|------------|---|--|-------------------------------------|
| M4         | 14,754                                  | 0,048  | 143,386                             |
| M5         | 42,709                                  | 0,118  | 116,985                             |

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. W wyniku syntezy zarówno niskotemperaturowej, jak i wysokotemperaturowej, poprzez zastosowanie alkalicznej aktywacji popiołów ze spalania mułów węglowych, uzyskano odmienne materiały pod względem składu mineralnego, chemicznego, jak również morfologii. W przypadku syntezy wysokotemperaturowej, dokonując oceny morfologii i składu chemicznego, jak również wielkości powierzchni właściwej BET stwierdzono, że lepsze rezultaty daje zastosowanie temperatury 75°C niż temperatury 175°C.
2. W wyniku alkalicznej aktywacji popiołów z mułów węglowych możliwe jest otrzymanie materiałów charakteryzujących się wartościami powierzchni właściwej BET powyżej 40 m<sup>2</sup>/g. Materiały takie mogą być wykorzystywane jako sorbenty.
3. W przypadku syntezy niskotemperaturowej popiołów z mułów węglowych, dokonując oceny morfologii i składu chemicznego otrzymanych produktów, stwierdzono, że najlepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu stężenia molowego roztworu NaOH wynoszącego 5 mol/dm<sup>3</sup>.

Praca została sfinansowana ze środków przyznanych na badania statutowe w ramach zadania: Ś-1/201/2016/DS.

## Literatura

- Baic, I. 2012. Depozyty mułów węglowych jako źródło paliwa energetycznego. *Infrastruktura: Ludzie Innowacje Technologie* 9, s. 70–71.
- Baic i in. 2015 – Baic, I., Blaschke, W., Góralczyk, S., Szafarczyk, J. i Buchalik, G. 2015. Nowa ekologiczna metoda usuwania zanieczyszczeń skałą płonną z urobku węgla kamiennego. *Rocznik Ochrona Środowiska* t. 17, s. 1274–1285.
- Blaschke, W. i Baic, I. 2012. Problematyka deponowania mułów węglowych w Polsce. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 15, z. 3, s. 211–219.
- Dołzbłasz, S. i Mucha P. 2015. Wykorzystanie terenów pogórnich na przykładzie Wałbrzych. *Studium miejskie* t. 15.
- Doniecki, T. i Siedlecka, E. 2006. Odpadowe muły węglowe jako element izolacji mineralnej składowisk odpadów. *Górnictwo i Geoinżynieria* R. 30, t. 3, z.1, s. 41–46.
- Feliks, J. i Kalukiewicz, A. 2014. Badania grudkowania odpadowych mułów węglowych. *Napędy i sterowanie* nr 7/8, s. 114–117.

- Gawlik, L. 2005. Prawne aspekty wykorzystania mułów węglowych zdeponowanych w osadnikach. *VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa: Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska*. Koszalin–Ustronie Morskie, s. 377–386.
- Halbiniak, J. 2012. Projektowanie składu betonów z dodatkiem popiołów lotnych oraz ich wpływ na tempo przyrostu wytrzymałości. *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym* t. 2, z. 10, s. 29–36.
- Hycnar i in. 2005 – Hycnar, J., Foltyn, R., Olkusi, T. i Blaschke, S. 2005. Kierunki energetycznego wykorzystania drobnoziarnistych odpadów z wydobycia i wzbogacania węgla kamiennego. *VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa: Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska*. Koszalin–Ustronie Morskie, s. 439–450.
- Lutyński, A. i Szpyrka, J. 2010. Zagospodarowanie drobnoziarnistych odpadów ze wzbogacania węgla kamiennego. *Górnictwo i Geoinżynieria* R. 34, t. 4, z. 1, s. 155–164.
- Lutyński, A. i Szpyrka, J. 2011. Analiza jakości mułów węgla kamiennego zdeponowanych w osadnikach ziemnych. *Górnictwo i Geologia* t. 6, z. 2, s. 121–129.
- Misiak, J. 2015. Cząstki węglowe w popiołach lotnych ze spalania węgla z polskich złóż. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 31, z. 3, s. 111–120.
- Ratomski, P. i Jarosiński, A. 2010. Wyznaczanie powierzchni właściwej materiałów ziarnistych w aspekcie stosowania jej wielkości w wybranych procesach technologicznych. *Czasopismo Techniczne* 1-Ch, z. 10, s. 267–277.
- Sobko i in. 2011 – Sobko, W., Baic, I. i Blaschke, W. 2011. Depozyty mułów węglowych – inwentaryzacja i identyfikacja ilościowa. *Rocznik Ochrony Środowiska* t. 13, s. 1405–1415.
- Strzałkowska, E. 2016. Skład materii organicznej i nieorganicznej krzemionkowych popiołów lotnych, jako element ich przydatności w technologiach materiałów budowlanych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 31, z. 1, s. 71–88.
- Wdowin i in. 2014 – Wdowin, M., Panek, R. i Franus, W. 2014. Badania właściwości zeolitów otrzymanych z popiołów lotnych pod kątem wykorzystania ich jako sorbentów CO<sub>2</sub>. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 4, s. 329–338.
- Wójcik, J. 2012. Wałbrzyskie hałdy i osadniki kopalniane jako źródło surowców wtórnych – wstępne wyniki inwentaryzacji. *Przegląd Geologiczny* z. 60, nr 4, s. 212–239.

