



## The issue of the use of calcareous fly ash in concrete technology

Lukasz Mateusz SZAREK<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska, ul. Nowowiejska 20 00-653 Warszawa, tel.: 22 234 50 20, [lukasz\\_szarek@is.pw.edu.pl](mailto:lukasz_szarek@is.pw.edu.pl)

### Abstract

This article presents an overview of the literature on the subject of using calcareous ash in concrete technology. The author discusses the state of normalization of calcareous fly ashes in Poland and selected countries in the world, morphology, pozzolanic and hydraulic properties of the fly ash, as well as the impact of fly ash on selected properties of concrete – mortars rheology, freeze resistance, heat of hydration, compressive strength and impact on the operation of the aerating admixtures. The analysis of the collected data shows that the lack of standardization prevents the use of calcareous fly ashes as an additive to concrete type II, the negative impact of ash on the properties of concrete can be reduced by activation of ash, the addition of ash reduces the heat of hydration and due to the pozzolanic and hydraulic properties, has positive impact on compressive strength of concrete, the content of unburned carbon adversely affects on performance of aeration additives. For economic reasons it is most profitable to use calcareous fly ash as the main ingredient of cement.

**Keywords:** calcareous fly ash, heat of hydration, freeze resistance, compressive strength, rheological properties

### Streszczenie

Problematyka wykorzystania popiołów wapiennych w technologii betonu

W artykule przedstawiono przegląd literatury w temacie wykorzystania popiołów wapiennych w technologii betonu. Poruszono kwestie stanu unormowania popiołów lotnych w Polsce oraz w wybranych krajach na świecie, morfologii oraz właściwości pucolanowych i hydraulicznych popiołów, a także wpływu dodatku popiołu lotnego wapiennego na wybrane właściwości betonu – reologię zapraw, mrozoodporność, wartość ciepła hydratacji, wytrzymałości betonów, jak również działanie domieszek napowietrzających. Z analizy zebranych materiałów wynika, iż brak normalizacji uniemożliwia wykorzystanie popiołów jako dodatku typu II do betonu, negatywny wpływ popiołu na właściwości mieszanki betonowej można zredukować poprzez aktywizację popiołu, dodatek popiołu obniża ciepło hydratacji mieszanki oraz, ze względu na właściwości pucolanowo-hydrauliczne, pozytywnie wpływa na wytrzymałość, zawartość niespalonego węgla negatywnie wpływa na działanie domieszek napowietrzających. Ze względów ekonomicznych bardziej opłacalne jest stosowanie popiołu lotnego wapiennego jako składnika głównego do produkcji cementu.

**Słowa kluczowe:** popiół lotny wapienny, ciepło hydratacji, mrozoodporność, wytrzymałość na ścislenie, właściwości reologiczne

### 1. Wstęp

Beton jest głównym materiałem kompozytowym stosowanym w budownictwie, powstałym w wyniku zmieszania cementu, kruszywa drobnego i grubego, wody oraz ewentualnych domieszek i dodatków, który swoje właściwości uzyskuje w wyniku hydratacji cementu [1]. Technologia betonu charakteryzuje się permanentnym postępowaniem w dążeniu do udoskonalenia materiału i dopasowania go do potrzeb użytkowników, począwszy od pierwszej połowy XIX wieku gdy zaczęto wytwarzać pojedyncze elementy z cementu kruszywa i wody, aż do czasów współczesnych gdy do mieszanki dodaje się chemikalia, uboczne produkty spalania czy fibry szklane.

Postęp oraz optymalizacja kosztów nie ominęła także samego procesu wytwarzania cementu. Potrzeba zmniejszenia emisji CO<sub>2</sub>, jak również problemy z zagospodarowaniem ubocznych produktów spalania węgla, wymuszają na producentach stosowanie oprócz surowców wapiennych pochodzenia naturalnego, składników o genezie antropogenicznej.

W Polsce ponad 40 % energii elektrycznej uzyskiwane jest ze spalania węgla brunatnego. W wyniku tego procesu powstają uboczne produkty spalania (UPS), których ilość w 2011 roku sięgnęła 10 508 000 Mg [2]. Jednym z produktów spalania węgla brunatnego jest popiół lotny wapienny, który ze względu na swój skład i właściwości można włączyć do produkcji cementów wieloskładnikowych na różnych etapach: jako składnik niemiaru surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego metodą suchą, jako składnik dodawany do wspólnego przemiału z klinkierem cementu portlandzkiego lub przez mieszanie na sucho z cementem portlandzkim. Takie wykorzystanie popiołu lotnego wapiennego może wpłynąć na zmniejszenie produkcji CO<sub>2</sub> zgodnie z kierunkiem polityki Unii Europejskiej, jak również przyczynić się do ograniczenia zużycia surowców naturalnych.

Wykorzystanie popiołu lotnego wapiennego w budownictwie nie musi ograniczać się tylko do jego udziału w produkcji cementu. W myśl normy PN-EN 206-1 [1] popiół w przyszłości mógłby zostać uznany za dodatek nieorganiczny do betonu typu II, definiowany jako: drobnoziarnisty składnik stosowany do betonu w celu poprawy pewnych właściwości lub uzyskania specjalnych właściwości o właściwościach pucolanowych lub utajonych właściwościach hydraulicznych [1]. Oprócz uzyskania odpowiednich cech materiałowych, dodanie popiołu lotnego wapiennego do mieszanki, niesie ze sobą pozytywny wpływ na ograniczenie ilości stosowania cementu w produkcji betonu, co ma wymiar ekonomiczny i ekologiczny w postaci ograniczenia eksploatacji złóż naturalnych. Jednak aby do tego doszło niezbędne jest prowadzenie dalszych prac badawczych i normalizacyjnych.

W dalszej części pracy została przedstawiona charakterystyka popiołu lotnego wapiennego, a także analiza wybranych danych literaturowych dotyczących wpływu jego stosowania na właściwości mieszanki betonowej i betonu.

## 2. Popiół lotny wapienny

### 2.1. Definicje

Według normy PN-EN 450-1 [3] popiół lotny to drobno uziarniony pył, składający się głównie z kulistych zeszkliwionych ziaren, otrzymywanych przy spalaniu pyłu węglowego, przy udziale lub bez udziału materiałów współspalanych, wykazujący właściwości pucolanowe i zawierający przede wszystkim SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, który jest otrzymywany przez elektrostatyczne lub mechaniczne wydzielanie pylastych cząstek z gazów odlotowych z elektrowni. Popiół lotny może być poddany obróbce, na przykład przez separację, sortowanie, przesiewanie, suszenie, mieszanie, mielenie lub zmniejszanie zawartości węgla, lub przez kombinację tych procesów, w odpowiednich zakładach produkcyjnych. Poddany takiej obróbce popiół lotny może składać się z popiołów lotnych z różnych źródeł, z których każdy jest zgodny z definicją podaną w niniejszym rozdziale. Podana definicja nie dotyczy popiołów pochodzących ze spalania odpadów miejskich lub przemysłowych [3].

Norma PN-EN 197-1 [4] różnicuje popioły lotne na dwa rodzaje: popiół lotny krzemionkowy (V) oraz popiół lotny wapienny (W), który jest przedmiotem niniejszego opracowania.

Popiół lotny wapienny jest to bardzo drobny pył o właściwościach hydraulicznych i/lub pucolanowych. Składa się głównie z reaktywnego tlenku wapnia (CaO), reaktywnego dwutlenku krzemu (SiO<sub>2</sub>) i tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Pozostałość zawiera tlenek żelaza (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i inne związki. Udział reaktywnego tlenku wapnia nie powinien być mniejszy niż 10,0 % masy. Popiół lotny wapienny, zawierający pomiędzy 10,0 % a 15,0 % masy reaktywnego tlenku wapnia, powinien zawierać nie mniej niż 25,0 % masy reaktywnego dwutlenku krzemu (PN-EN 197-1) [4].

Odpowiednio zmielony popiół lotny wapienny, zawierający więcej niż 15,0 % masy reaktywnego tlenku wapnia, powinien mieć wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach, badaną zgodnie z EN 196-1 [5], co najmniej 10,0 MPa. Popiół lotny powinien być przed badaniem zmielony, a rozdrobnienie, wyrażone jako udział masy pozostałości popiołu po przesianiu na mokro na sicie 40 μm, powinno wynosić pomiędzy 10 % a 30 % masy. Zaprawa do badania winna zostać sporządzona tylko ze zmielonego popiołu lotnego wapiennego zamiast cementu. Beleccki

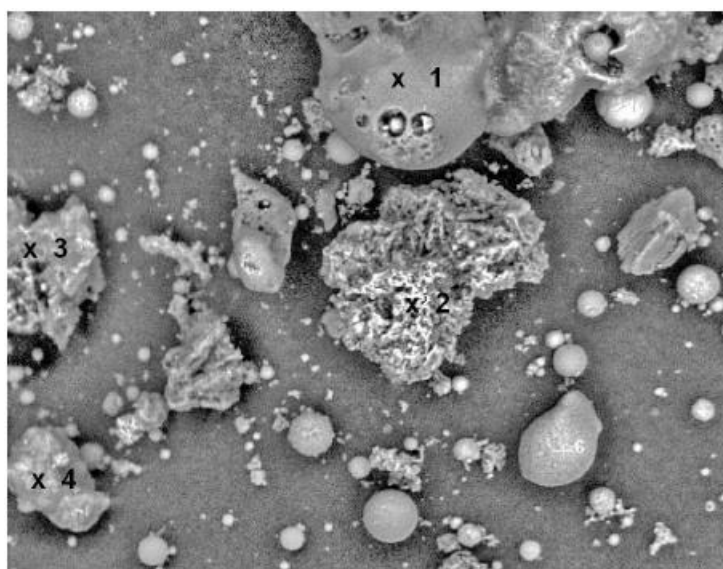
należy rozformować po 48 h od zarobienia i przechowywać do momentu badania w wilgotnej atmosferze przy wilgotności względnej co najmniej 90 % (PN-EN 197-1) [4].

Rozszerzalność (stałość objętości) popiołu lotnego wapiennego, badana zgodnie z EN 196-3 [6] z zastosowaniem mieszanki 30 % masy zmielonego jak wyżej popiołu lotnego wapiennego i 70 % masy cementu CEM I zgodnego z EN 197-1, nie powinna przekraczać 10 mm (PN-EN 197-1) [4].

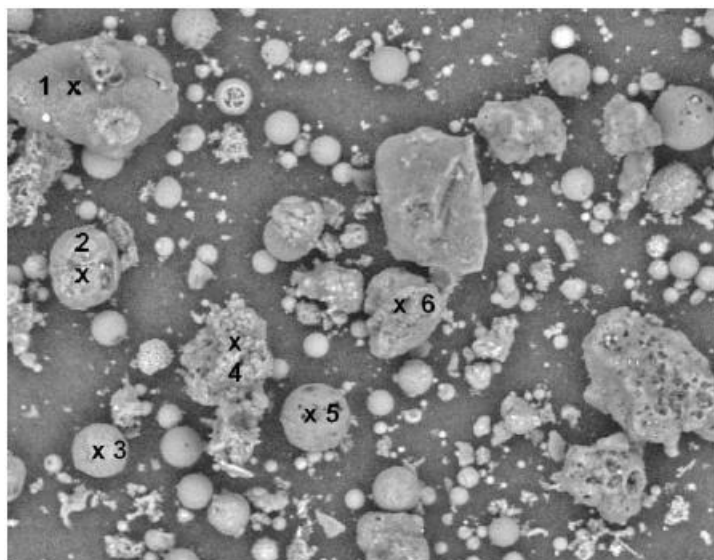
## 2.2. Skład chemiczny i fazowy popiołu lotnego wapiennego

Popioły lotne wapienne charakteryzują się odmiennym składem chemicznym i bardziej złożonym składem fazowym w porównaniu z popiołami lotnymi krzemionkowymi [7]. Najważniejszymi parametrami do oceny przydatności popiołów lotnych w technologii betonu oprócz właściwości pucolanowych i hydraulicznych, są mialkość i zawartość niespalonego węgla [8]. Cechy te decydują o parametrach wytrzymałościowych betonu oraz reologicznych mieszanki i w dużej mierze zależą od składu chemicznego skały osadowej, jak również warunków spalania.

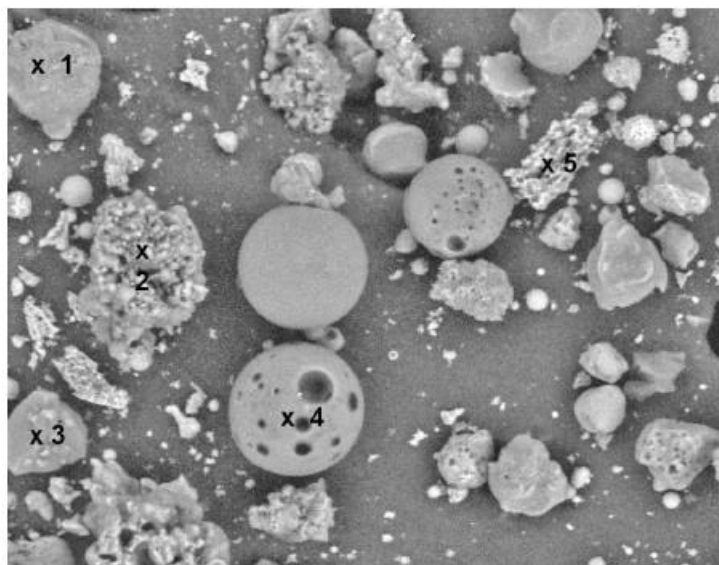
Poniżej przedstawiono obrazy mikroskopowe trzech partii popiołów lotnych wapiennych z Elektrowni Bełchatów. Punktową analizę składu chemicznego fazy szklistej oznaczoną metodą EDS (dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego) zamieszczono w Tabeli 2.1 [8].



Rys. 2.1. Obraz ogólny popiołu lotnego wapiennego W I (1500 x): 1 - faza szklista glino-krzemianowo-wapniowa, 2 - spiek ziaren anhydrytu z fazą szklistą, 3 - ziarno anhydrytu, 4 - ziarno belitu [8]



Rys. 2.2. Obraz ogólny popiołu lotnego wapiennego W II (1200 x): 1 – spiek ziaren z udziałem siarczanu glino-wapniowego, 2 - belit, 3 – aglomerat ziaren z przewagą anhydrytu, 4 - faza szklista glino-krzemianowo-wapniowa, 5 – kwarc, 6 – gehlenit (melilit) [8]



Rys. 2.3. Obraz ogólny popiołu lotnego wapiennego W III (1500 x): 1 – faza szklista glino-krzemianowo-wapniowa, 2 – spiek z udziałem ziaren gehlenitu (melilitu), 3 – kwarc, 4 – szkło glino-krzemianowo-wapniowe, 5 – spiek z udziałem anhydrytu [8]

Tabela 2.1. Zawartość pierwiastków fazy szklistej w popiołach na podstawie analizy punktowej [% masy pierwiastków] [8]

Pierwiastek	Popiół W I* [%]	Popiół W II* [%]	Popiół W III* [%]
Na	0,31	0,30	0,29
Mg	1,13	1,10	1,11
Al	11,60	12,80	11,30
Si	22,70	22,30	21,10
P	0,00	0,00	0,00
S	0,44	0,42	0,46
K	0,24	0,23	0,21
Ca	23,80	19,20	18,70
Ti	1,1	1,10	1,00
Fe	3,57	3,56	3,59

\* – brak podanej zawartości tlenu w oryginalnej pracy.

Na fotografiach widoczna jest znaczna ilość nieregularnych ziaren porowatych oraz złączonych w konglomeraty. Ponadto popiół lotny wapienny może zawierać duże ziarna niespalonego porowatego węgla, co wpływa niekorzystnie na wodozgodność i cechy reologiczne betonu z dodatkiem popiołu wapiennego [8, 9].

Przedstawione wyniki badań (Tabela 2.1.) świadczą o zróżnicowaniu składu fazy szklistej. Największe różnice występują w zawartości glinu i wapna. Właściwości pucolanowe popiołów lotnych wapiennych wynikają z obecności reaktywnej krzemionki głównie w fazie amorficznej glinowo-krzemianowo-wapniowej [7]. Wraz ze wzrostem zawartości CaO w fazie szklistej wzrasta aktywność hydrauliczna popiołów wapniowych [8, 10, 11].

Ponadto w krajowych popiołach wapiennych identyfikuje się kilkanaście połączeń krystalicznych z których najważniejsze to: kwarc, gehlenit, anhydryt, hematyt, anortyt, larnit, yeelimite, mullit, wolne wapno [12-15].

### 2.3. Stan unormowania w zakresie popiołów lotnych wapiennych

Popioły lotne do betonu winny spełniać wymagania normy PN-EN 450-1 [3]. Jeden z zapisów normy podaje, że zawartość reaktywnego tlenku wapnia powinna być obliczana zgodnie z EN 197-1:2011, 3.1 i nie powinna być większa niż 10 % masy [3]. Tymczasem norma PN-EN 197-1 [4] głosi, iż udział reaktywnego tlenku wapnia w popiele lotnym W nie powinien być mniejszy od 10,0 % masy. Ponadto norma PN-EN 206-1 [1] w rozdziale poświęconym wymaganiom dotyczącym betonu stwierdza, iż ogólną przydatność dodatków typu II ustala się dla popiołu lotnego zgodnie z EN 450. Jak widać norma PN-EN 450-1 [3] dyskwalifikuje popiół W jako dodatek do betonu typu II. Taki stan prawny wpływa na dotychczasowe niskie zainteresowanie tym materiałem w charakterze dodatku do betonu jak i składnika głównego do produkcji cementu w Polsce.

Popiół lotny wapienny jest znormalizowany i stosowany w Stanach Zjednoczonych (ASTM C618–12 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use In Concrete) [16] oraz w Kanadzie (CAN/CSA–A3000–13 Cementitious Materials Compendium) [17]. W Tabeli 2.2. pokazano ogólne wymagania dla popiołów lotnych wapiennych zamieszczone w tych normach.

W celu porównania przedstawiono wymagania fizyczne i chemiczne stawiane popiołom lotnym zawarte w normie PN-EN 450-1 [3].

Skład chemiczny powinien być wyrażony jako stosunek masy składników do masy suchego popiołu lotnego. W celu przeprowadzenia wszystkich analiz i badań potrzebnych do wykazania zgodności lub niezgodności z wymaganiami określonymi w Rozdziale 5 (normy PN-EN 450-1) konieczna jest reprezentatywna próbka laboratoryjna suchego popiołu lotnego o masie nie mniejszej niż 0,5 kg. Próbkę tę otrzymuje się przez podzielenie, na przykład metodą kwartowania, próbki punktowej o masie nie mniejszej niż 2 kg. Próbkę laboratoryjną należy wysuszyć do stałej masy w dobrze wietrzanej suszarce, w temperaturze (105±5)°C, a następnie ostudzić w suchym powietrzu [3].



Tabela 2.2. Wymagania dla popiołów lotnych zawarte w normach ASTM [16] i CAN/CSA [17]

Właściwość	ASTM C618		CAN/CSA A3000		
	Klasa F	Klasa C	Klasa F	Klasa CI	Klasa CH
Całkowita zawartość CaO*, %	≤ 10	> 10	< 8	8 ÷ 20	≥ 20
Zawartość sumy tlenków (SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), minimalna, %	70	50	–	–	–
Zawartość tritlenku siarki (SO <sub>3</sub> ) maksymalnie, %	5,0		5,0		
Zawartość wilgoci, maksymalna, %	3,0	3,0	–	–	–
Strata prażenia, maksymalna, %	6,0**	6,0	12	6	6
Miałkość (pozostałość po przesianiu na mokro na sicie 45 µm), maks., %	34		34		
Wskaźnik aktywności, minimalny %	po 7 dniach	75***	68***		
	po 28 dniach				
Wodoządnosc, maksymalnie, %	105	105	–	–	–
Stalosc objętości w autoklawie, %	0,8		0,8		
Różnica gęstości od średniej, maksymalna, %	5	5	–	–	–

\* – w tekście ASTM C618 wyszczególnione, że niektóre popioły klasy C mogą zawierać więcej niż 10% wapna;  
\*\* – dopuszcza się do 12 %, pod warunkiem wykazania przydatności;  
\*\*\* – wykonany na różnych zaprawach

Tabela 2.3. Wymagani chemiczne dla popiołów lotnych wg PN-EN 450-1 [3]

Składnik chemiczny	Dopuszczalna zawartość [% masy]	
	Popiół lotny otrzymywany wyłącznie przez spalanie pyłu węglowego	Popiół lotny otrzymywany w wyniku współspalania
Strata prażenia	Kategoria A: ≤ 5,0	
	Kategoria B: ≤ 7,0	
	Kategoria C: ≤ 9,0	
Chlorki (Cl)	≤ 0,10	
Siarczany(VI) (SO <sub>3</sub> )	≤ 3,0	
Wolny tlenek wapnia (CaO)	≤ 2,5*	
Reaktywny tlenek wapnia (CaO)	≤ 10,0**	
Reaktywny ditlenek krzemu (SiO <sub>2</sub> )	Wymagania spełnione, nie jest konieczne określanie zawartości	≥ 25
Zawartość sumy tlenków (SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		≥ 70
Całkowita zawartość alkaliów (Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> )		≤ 5,0
Tlenek magnezu (MgO)		≤ 4,0
Fosforany(V) (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		≤ 5,0

\* – wartość graniczna 2,5% masy popiołu podaje norma PN-EN 197-1, natomiast norma PN-EN 450-1 w przypadku gdy zawartość wolnego CaO > 1,5% masy dopuszcza stosowanie popiołu pod warunkiem spełnienia wymogów dotyczących stałości objętości (próba Le Chatelier'a ≤ 10 mm);  
\*\* – jeśli całkowita zawartość tlenku wapnia oznaczona zgodnie z 5.2.1 nie przekracza 10% masy, wymaganie dotyczące reaktywnego tlenku wapnia należy uznać za spełnione (PN-EN 450-1).

Normy europejskie, mimo iż zakresem nie obejmują popiołów wapiennych, w wielu miejscach są zbieżne z normą ASTM C618–12 [16]. Zdaniem autora norma PN-EN 450-1 [3] może stanowić bazę dla powstania w przyszłości regulacji dotyczących wykorzystania popiołów W jako dodatku typu II do betonu.

Tabela 2.4. Wymagani fizyczne dla popiołów lotnych wg PN-EN 450-1 [3]

Właściwości fizyczne	Wymagania
Miałość jako udział masy pozostałości popiołu po przesianiu na mokro na sicie 45 $\mu\text{m}$ zgodnie z EN 451-2	Kategoria N: $\leq 40$ % masy
	Kategoria S: $\leq 12$ % masy
Wskaźnik aktywności	Po 28 dniach: $\geq 75$ %
	Po 90 dniach: $\geq 85$ %
Stalność objętości*	$\leq 10$ mm
Gęstość objętościowa	Nie powinna różnić się więcej niż o 200 $\text{kg/m}^3$ od wartości deklarowanej przez producenta
Początek wiązania zaczynu cementowego wykonanego z 25 % masy popiołu lotnego i 75 % masy cementu porównawczego**	Nie powinien być więcej niż dwukrotnie dłuższy od początku wiązania zaczynu wykonanego w 100 % z (masy) cementu porównawczego***
Wodoządnosc	Kategoria S: $\leq 95$ % wodoządnosci samego cementu porównawczego***
	Kategoria N: nie stosuje się

\* – norma PN-EN 197-1 nakazuje sprawdzenie dla popiołu, w którym CaO reaktywny stanowi 1,0 – 2,5 % masy, natomiast PN-EN 450-1 gdy CaO reaktywny  $> 1,5$  % masy;  
\*\* – popiół lotny otrzymany ze spalania wyłącznie pyłu węglowego należy uważać za spełniający;  
\*\*\* – wybrany cement portlandzki rodzaju CEM I, o klasie wytrzymałości 42,5 lub wyższej.

#### 2.4. Porównanie właściwości wybranych popiołów z wymaganiami normowymi

Poniżej przedstawiono ilościowe zestawienie popiołów wapiennych z Elektrowni Bełchatów spełniających wymagania norm (ASTM C618–12 i PN-EN 450-1). W Tabeli 2.5. umieszczono wymagania zawarte w PN-EN 450-1 [3], pomimo iż popioły lotne wapienne nie weszły do zakresu normy autor chciał się odnieść do obowiązujących w kraju standardów. Pod względem właściwości chemicznych w pracy [18] przebadano 121 próbek, natomiast ze względu na właściwości fizyczne 33.

Tabela 2.5. Ilościowe zestawienie surowych / zmielonych popiołów spełniających normy [18]

Właściwości		Wymagania wg ASTM C618 dla klasy C	Procent badanych popiołów spełniających kryterium ASTM [%]		Wymagania PN-EN 450-1	Procent badanych popiołów spełniających kryterium PN-EN 450-1 [%]	
Zawartość sumy tlenków ( $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	[% masy]	$> 50$	99,2		$\geq 70$ **	—***	
CaO całkowity	[% masy]	$> 10$	100		$\geq 10$ *	100	
Zawartość tritlenku siarki ( $\text{SO}_3$ )	[% masy]	$\leq 5$	97,5		$\leq 3,0$	—***	
Strata prażenia	[% masy]	$\leq 6$	94,2		$\leq 9,0$	$> 94,2$	
Wskaźnik aktywności	[%]	Po 7 dniach: $\geq 5$	60,6	100 m	Po 28 dniach: $\geq 75$	90,9	100 m
		Po 28 dniach: $\geq 75$	90,9	100 m	Po 90 dniach: $\geq 85$	75,8	100 m
Miałość	[% masy]	$\leq 34$	3,0	96,7 m	$\leq 40$	15,2	100 m
Wodoządnosc	[%]	$\leq 105$	9,1	69,7 m	$\leq 95$	0	0 m

\* – wymagania PN-EN 197-1, CaO reaktywny;  
\*\* – popiół lotny otrzymany przez spalanie wyłącznie pyłu węglowego należy uważać za spełniający to wymaganie;  
\*\*\* – nie można określić na podstawie cytowanych badań;  
m – popiół lotny wapienny mielony przez około 20 minut.

W badaniach posłużono się popiołem surowym (nieuzdatnionym), jak i poddanym w laboratorium procesowi aktywizacji za sprawą przemiału w młynie kulowym trwającym około 20 minut [18].

#### *Skład chemiczny*

Przeanalizowane próbki popiołów (Tabela 2.5.) w większości spełniają wymagania norm ASTM C618–12 [16], najwięcej próbek nie spełniło wymogów dotyczących zawartości strat prażenia (5,8 %). Na podstawie cytowanej pracy [18] nie można jednoznacznie ocenić spełnienia przez rozpatrywane popioły kryteriów dotyczących składu chemicznego normy PN-EN 450-1 [3].

#### *Wskaźnik aktywności*

Wskaźnik aktywności jest stosunkiem (w procentach) wytrzymałości na ściskanie beleczek ze znormalizowanej zaprawy, wykonanych z użyciem mieszaniny 75 % masy cementu porównawczego i 25 % masy popiołu lotnego, do wytrzymałości na ściskanie badanych beleczek ze znormalizowanej zaprawy, będących w tym samym wieku, wykonanych z użyciem 100 % cementu porównawczego i nie powinien być niższy niż 75 % po 28 dniach i 85 % po 90 dniach (PN-EN 450-1). W przypadku normy ASTM C618–12 [16] wymagania są zbliżone, aczkolwiek wskaźnik nie powinien być niższy niż 75 % po 7 (co jest bardziej restrykcyjnym wymaganiem) i 28 dniach dojrzewania [18].

Surowe popioły lotne wapienne (Tabela 2.5.) w 90,9 i 75,8 % spełniły wymagania jakie stawia norma PN-EN 450-1 [3] dla czasu dojrzewania wynoszącego odpowiednio 28 i 90 dni. Wymagania normy ASTM C618–12 [16] nie zostały spełnione dla istotnej liczby próbek (39,4 %) po 7 dniach dojrzewania. W przypadku popiołów zmieszanych, aktywowanych mechanicznie, wymagania obu norm zostały spełnione dla wszystkich badanych próbek [18].

#### *Miałkość*

84,8 % popiołów lotnych wapiennych (Tabela 2.5.), nie poddanych procesowi aktywizacji, nie spełniło wymogów normy PN-EN 450-1 [3] w zakresie miałkości (kategoria N:  $\leq 40$ ). W przypadku normy ASTM [16] sytuacja wygląda zbieżnie, tylko 3,0 % próbek spełniło jej wymagania. Po przemiale wymogi zostały spełnione niemal przez wszystkie próbki [18].

#### *Wodozgodność*

Wymagania odnośnie wodozgodności stawiane przez normę ASTM C618–12 [16] spełniło jedynie 9,1 % próbek nieuzdatnionych (Tabela 2.5.). Jeszcze gorsze wyniki otrzymano w odniesieniu do normy PN-EN 450-1 [3], gdzie wymogów nie spełniła żadna próbka. Tylko w odniesieniu do ASTM, po aktywizacji popiołów sytuacja uległa nieznacznej poprawie, wymagania spełniło 69,7 % próbek.

### 2.5. Podsumowanie

Stan unormowania popiołów lotnych wapiennych w Europie i w Polsce nie pozwala na jednoznaczną ocenę przydatności i zasadności stosowania ich jako dodatku typu II do betonu, mimo iż przy odpowiedniej technologii stosowania nie wpływają negatywnie na właściwości kompozytów mineralnych. Przeanalizowane popioły w większości spełniają wymagania normy PN-EN 197-1 [4] co otwiera możliwość wykorzystania ich jako składnik główny do produkcji cementu.

Przytoczone prace [8, 18] pokazują, iż większość przebadanych próbek popiołów z Elektrowni Bełchatów spełnia normy ASTM C618–12 [16] po poddaniu procesowi aktywizacji, który jednak obniża walory ekonomiczne stosowania popiołów wapiennych jako dodatku, czy w niektórych przypadkach substytutu części cementu.

### 3. Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na wybrane właściwości betonu

W związku ze znacznym udziałem węgla brunatnego w produkcji energii w Polsce, jak również naciskami Unii Europejskiej w sprawie obniżenia emisji dwutlenku węgla oraz zapotrzebowaniem na zagospodarowanie ubocznych produktów spalania, prowadzi się prace badawcze nad wykorzystaniem popiołu wapiennego jako dodatku typu II do betonu, a także składnika głównego przy wytwarzaniu cementu. Poniżej przedstawiono i omówiono wybrane wyniki danych literaturowych.



### 3.1. Właściwości pucolanowe i hydrauliczne popiołu wapiennego

Popioły lotne wapienne w odróżnieniu od krzemionkowych posiadają oprócz właściwości pucolanowych również właściwości hydrauliczne, a więc nie można ich traktować jako klasyczną pucolanę. Poniżej przedstawiono ocenę aktywności popiołów lotnych wapiennych dostępną w pracy [12], pochodzących z Elektrowni Bełchatów. Skład chemiczny został oznaczony metodą XRF wg ISO 29851-2:2010 [19], technika stapiania (oznaczenie wykonano dla całej populacji próbek), straty prażenia oznaczono wg PN-EN 196-2 [20] (oznaczenie wykonano dla całej populacji próbek), zawartość reaktywnej krzemionki wg PN-EN 196-2 [20] (oznaczenie wykonano dla wytypowanych próbek), zawartość reaktywnego wapna obliczono wg PN-EN 197-1 [4], zawartość wolnego wapna wyznaczono metodą glikolową (oznaczenie wykonano dla całej populacji próbek jednostkowych), skład fazowy oznaczono metodą jakościowej analizy rentgenograficznej XRD (badanie wykonano dla całej populacji próbek) oraz metodą analizy ilościowej z uwzględnieniem badań termogravimetrycznych (oznaczenie wykonano dla wytypowanych próbek jednostkowych). Ponadto zbadano uziarnienie popiołów wg PN-EN 450-1 [3] dla całej populacji próbek [21].

Tabela 3.1. Skład chemiczny oraz fazowy popiołów wapiennych [12]

Popiół	Zawartość [% masy]*													
	Strata prażenia	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> **	SiO <sub>2</sub> reakt	CaO <sub>reakt</sub>	CaO <sub>wolny</sub>	Miałość	Faza amorficzna	Faza krystaliczna
1	2,6	33,5	19,2	5,4	31,2	1,8	4,3	0,38	25,9	28,5	3,4	36,4	30,6	69,4
2	3,4	35,4	21,9	6,1	25,6	1,5	4,2	0,25	22,1	21,5	1,2	35,4	–	–
3	1,8	40,2	24,0	5,9	22,4	1,3	2,5	0,28	33,8	20,9	1,5	55,6	–	–
4	2,7	45,2	20,8	4,6	20,6	1,5	2,5	0,36	38,5	19,2	1,2	57,2	48,6	51,4
5	2,1	40,9	19,0	4,3	26,0	1,7	3,9	0,22	35,3	23,4	1,1	46,3	64,4	35,6
6	2,7	47,4	20,5	4,5	19,1	1,5	2,3	0,21	33,5	17,7	1,0	59,2	–	–

\* – w tabeli pominięto zawartość: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO oraz ZnO;  
 \*\* – Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub> = Na<sub>2</sub>O + 0,658K<sub>2</sub>O.

Tabela 3.2. Wytrzymałość na ściskanie oraz wskaźnik aktywności popiołów wapiennych [12]

Popiół	Wskaźnik aktywności [%]*				Wytrzymałość na ściskanie zaprawy popiołowej [MPa]**
	Surowy		Domielony (miałość 20 %)		
	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 28 dniach	Po 90 dniach	
1	107	115	108	115	3,8
2	120	116	122	119	1,9
3	98	106	106	114	2,0
4	92	97	105	112	4,3
5	99	111	100	116	4,1
6	73	82	104	109	2,0

\* – według PN-EN 450-1  
 \*\* – według PN-EN 197-1

Skład fazy amorficznej badanych popiołów (Tabela 3.1.) odznacza się zgodnością ilościową i jakościową [8, 12]. W kolejności od największego udziału masowego, zawartość składników przedstawia się następująco: SiO<sub>2</sub> (ok. 40 %), CaO (ok. 27 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ok. 21 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 %), SO<sub>3</sub> (3 %) oraz MgO (ok. 1,5 %). Próbkki nie spełniły wymogów normy PN-EN 197-1 [4] odnośnie wytrzymałości.

#### Skład chemiczny a wytrzymałość

Decydujące znaczenie w kształtowaniu aktywności hydraulicznej popiołów należy wiązać z obecnością faz: C<sub>2</sub>S (krzemian dwuwapniowy), C<sub>3</sub>A (glinian trójwapniowy), C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (siedmioglinian dwunastowapniowy), C<sub>4</sub>AF

(glinożelazian czterowapniowy),  $C_4A_3\hat{S}$  (yeelimit) oraz CaO wolnego i anhydrytu. Głównymi składnikami wiążącymi w cemencie są alit i belit obecne również w składzie badanych popiołów [12].

Właściwości pucolanowe popiołów lotnych wapiennych podobnie jak w przypadku popiołów krzemionkowych, wynikają z obecności reaktywnego ditlenku krzemu szczególnie w fazie szklistej [12].

Wszystkie badane próbki po przemieleniu (Tabela 3.2.) spełniły wymagania normy PN-EN 450-1 [3] odnośnie wskaźnika aktywności, tylko jedna próbka w stanie surowym nie spełniła wymogów. Wskaźnik wytrzymałości nie ma bezpośredniego przełożenia na wytrzymałość zaprawy wykonanej na samym popiele. Badacze [12] wykazali brak zależności pomiędzy składem chemicznym a aktywnością popiołów. Czynnikiem, z którym należy wiązać aktywność pucolanową i hydrauliczną popiołów lotnych wapiennych jest ich skład fazowy. Autorzy [8, 12] twierdzą iż wzrost ilości tlenu wapniowego w fazie szklistej zwiększa aktywność hydrauliczną popiołów i wytrzymałość próbek. Nie należy także wykluczać w procesach hydratacji udziału reaktywnego tlenu wapnia oraz gehlenitu [12].

Na poziom wytrzymałości spoiw cementowo-popiołowych ma także wpływ skład mineralny i chemiczny zastosowanego cementu, ilość popiołu w składzie betonu, skład granulometryczny popiołu, stosunek wodno-spoiwowy oraz wiek danej zaprawy (betonu) [7].

#### *Podsumowanie*

Przebadany popiół [12] charakteryzuje się właściwościami pucolanowymi i hydraulicznymi oraz wysokim wskaźnikiem aktywności. Na właściwości pucolanowe i hydrauliczne oraz na wiążącą się z nimi wytrzymałość zaprawy popiołowej, bardziej niż skład chemiczny, ma wpływ skład fazowy (zawartość fazy krystalicznej i amorficznej) popiołu wapiennego, wskaźnik aktywności natomiast zależy w większej mierze od mialkości próbki.

### 3.2. Właściwości reologiczne zapraw z popiołem wapiennym

Zaprawy z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego zachowują się jak płyny binghamowskie, tzn. przy małych naprężeniach reagują jak sprężyste ciała stałe. Krzywe płynięcia przecinają oś naprężeń stycznych w punkcie o wartości dodatniej.

#### *Wpływ dodatku popiołu wapiennego na granicę płynięcia i lepkość plastyczną zaprawy*

Omawiane badania [9] przeprowadzono dla czterech różnych partii popiołów lotnych wapiennych, pochodzących ze zbiornika retencyjnego Elektrowni Bełchatów, różniących się pod względem składu chemicznego. Użyto cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II, w skład których wchodził oprócz klinkieru popiół wapienny w różnych ilościach, popiół lotny krzemionkowy, żużel wielkopiecowy i wapień w rozmaitych kombinacjach, a także cementu pucolanowego CEM IV/B (V-W). Wyniki odniesiono do właściwości reologicznych zaprawy na cemencie portlandzkim CEM I.

Badania [9] nie wykazały wpływu składu chemicznego popiołu na właściwości reologiczne zaczynu cementowego (dodatek popiołu w ilości 20 % masy cementu).

Wprowadzenie nieuzdatnionego popiołu W jako dodatku typu II oraz jako składnika głównego cementów spowodowało znaczący wzrost granicy płynięcia [9], rozumianej jako naprężenie styczne, poniżej którego substancje (płyny) zachowują się jak ciała stałe [22], w porównaniu do zaprawy wykonanej na CEM I. Wzrost jest tym większy im więcej wprowadza się W, jednak dalsze różnice są już nieznaczne. Analogiczną zależność zaobserwowano [9] dla lepkości plastycznej, będącej tangensem kąta nachylenia krzywej określającej charakterystykę reologiczną cieczy (zależność naprężeń stycznych od szybkości ścinania). Spowodowane jest to zwiększeniem wodożądności cementu.

Negatywny wpływ popiołu W na granicę płynięcia niweluje jego uzdatnienie przez przemiał, jednak dalsze zwiększanie powierzchni właściwej popiołu prowadzi do stosunkowo niewielkiego obniżenia granicy płynięcia, lub nie wpływa na jej zmianę. Natomiast lepkość plastyczna zaprawy z dodatkiem popiołu zmielonego nieznacznie wzrasta w stosunku do lepkości zaprawy z dodatkiem surowego popiołu, jednak dalsze zwiększanie stopnia przemiału prowadzi do zmniejszenia jej wartości [9].

Autorzy [9] zauważyli również, iż negatywny wpływ popiołu W na zaprawę jest mniejszy gdy stosowano go jako dodatek przy produkcji cementu (składnik główny), wynika to prawdopodobnie z homogenizacji składników

w młynku kulowym, w trakcie której popiół ulega domieleniu, co pokrywa się z wcześniejszymi badaniami [7, 23].

Badania [9] wykazały, że stosowanie cementów portlandzkich wieloskładnikowych, w których część popiołu W zastąpiono zmielonym żużlem wielkopieczowym S lub popiołem lotnym krzemionkowym V pozwoliło częściowo lub nawet całkowicie wyeliminować negatywny wpływ popiołu wapiennego na właściwości reologiczne mieszanki. Niezależnie od ilości popiołów V i W możliwe jest uzyskanie zapraw o urabialności zbliżonej lub lepszej od mieszanek z cementu portlandzkiego CEM I. Podobne lecz nieznacznie gorsze wyniki daje stosowanie popiołu lotnego wapiennego z granulowanym żużlem wielkopieczowym.

#### *Wpływ dodatku popiołu wapiennego na konsystencję i urabialność zaprawy*

Przy produkcji betonu niezwykle ważnym parametrem określającym użyteczność mieszanki jest jej urabialność, rozumiana jako właściwość świeżej mieszanki betonowej lub zaprawy, która określa łatwość i jednorodność z jaką może ona być zmieszana, ułożona, zagęszczona i wykończona [24]. Urabialność jest ściśle związana z konsystencją. Poniżej przedstawiono porównanie właściwości cementów zawierających popiół lotny wapienny z cementami produkowanymi przemysłowo, zaprezentowane wyniki to minimalne i maksymalne wartości uzyskane podczas badań serii próbek poszczególnych cementów [23].

Tabela 3.3. Właściwości cementów [23]

Cement	Składniki cementu [% masy]			Wodożądność [%]	Konsystencja zaprawy* [mm]
	Popiół lotny wapienny W	Inne nieklinkierowe składniki główne (V, S, LL)	CEM I 42,5R		
CEM II/A-W	15 ÷ 20	–	85 ÷ 80	26,5 – 32,6	132 – 219
CEM II/B-W	30	–	70	28,0 – 36,8	123 – 212
CEM II/B-M (S-W)	10 ÷ 30	5 ÷ 25	65 ÷ 70	26,7 – 34,0	120 – 215
CEM II/B-M (V-W)	10 ÷ 30	5 ÷ 25	65 ÷ 70	25,6 – 32,6	120 – 220
CEM II/B-M (LL-W)	10 ÷ 30	5 ÷ 25	65 ÷ 70	26,7 – 30,6	199 – 216
CEM IV/B-W	50	–	50	30,2 – 46	120 – 209
CEM IV/A (V-W)	10 ÷ 20	10	70 ÷ 80	29,4 – 30,4	–
CEM IV/B (V-W)	20 ÷ 25	20 ÷ 25	50 ÷ 60	26,9 – 31,2	197 – 225
CEM I 42,5R	–	–	100	26,0 – 29,0	174 – 190
CEM III/A 32,5N	–	36 ÷ 65	35 ÷ 64	26,6 – 31,4	190 – 218

\* – wg PN-EN 1015-3 (metoda stolika rozplwowego).

Wyniki badań (Tabela 3.3.) wskazują, iż skorzystanie przy produkcji cementu z popiołu lotnego wapiennego jako składnika głównego zwiększa wodożądność zaczynu, która wzrasta wraz z jego zawartością, co zgadza się z wcześniejszymi badaniami [25]. Podobne rezultaty uzyskano w pracy [26]. Ta cecha jest najbardziej widoczna dla CEM II/B-W i CEM IV/B-W. Najmniejszy wzrost wodożądności (porównywalny do przemysłowego cementu hutniczego CEM III/A 32,5N) zauważono dla cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (V-W) oraz CEM II/B-M (LL-W), w których skład wchodzi również odpowiednio popiół lotny krzemionkowy i zmielony wapień, które zwykle zmniejszają wodożądność cementu [23].

Rozplw na stoliku, będący miarą konsystencji mieszanki, był mniejszy dla większości próbek zawierających popiół lotny wapienny, co pokrywa się z badaniami [27, 28]. Zdaniem autorów [23] ten negatywny wpływ należy wiązać z morfologią ziaren popiołu (znaczna ilość porowatych, nieregularnych dużych ziaren, brak ziaren sferycznych) oraz reaktywnością (zawartość niespalonego węgla). Jedynie mieszanki zawierające zmielony wapień i popiół lotny krzemionkowy uzyskały większy rozplw. Ponadto autorzy [23] zauważyli, że

zastosowanie zmieszanego popiołu lotnego wapiennego zmniejsza negatywny wpływ na konsystencję zaprawy, co pokrywa się z innymi pracami [7, 9, 28-30].

#### Podsumowanie

Z przytoczonych prac [9, 23] jasno wynika, iż zastosowanie popiołu lotnego bądź to jako składnika głównego do produkcji cementu, bądź to jako dodatku typu II do betonu jednoznacznie wpływa na pogorszenie właściwości reologicznych oraz konsystencji, a co za tym idzie urabialności mieszanki, co pokrywa się z pracami innych autorów [25, 31-33]. Autorzy [9, 23] są zgodni, iż wspólny przemiał popiołu lotnego wapiennego z klinkierem portlandzkim, a także stosowanie go wraz z innymi dodatkami mineralnymi (zmielony wapien, popiół lotny krzemionkowy, żużel wielkopieczowy) wpływają pozytywnie na cechy zaprawy.

### 3.3. Wpływ stosowania popiołu lotnego wapiennego na mrozoodporność betonu

Trwałość betonu w środowisku wilgotnym, narażonego na cykliczne zamarzanie i rozmarzanie, uzyskuje się między innymi przez jego odpowiednie napowietrzenie [34]. Napowietrzenie polega na celowym wprowadzeniu do betonu powietrza, za pomocą domieszek, w celu uzyskania prawie kulistych pustek, o średnicy rzędu 50  $\mu\text{m}$ , oddzielonych od siebie tak, że nie tworzą się kanały ułatwiające ruch wody, a przepuszczalność betonu nie ulega zwiększeniu [24]. Poniżej przedstawiono wyniki badań napowietrzenia [34] oraz mrozoodporności [35] betonu z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego.

#### Wpływ popiołu lotnego wapiennego na napowietrzenie betonu

Badania przeprowadzono dla czterech partii popiołów, w stanie surowym i po domieleniu, pobranych ze zbiornika retencyjnego Elektrowni Bełchatów w 2010 roku. Zastosowano trzy rodzaje domieszek napowietrzających: AE I – glikol polietylenowy, wyciągi z żywic naturalnych; AE II – produkt w pełni syntetyczny nie zawierający olejków pochodzenia roślinnego; AE III – tensydy syntetyczne. W celu wykonania badań sporządzono zaprawę przy wykorzystaniu CEM I o stosunku w/s = 0,55. Posłużono się piaskiem normowym (PN-EN 196-1 [5]). Oznaczenie zawartości powietrza w zaprawach wykonano metodą ciśnieniową, aparatem ciśnieniowym o pojemności 1 litra (PN-EN 1015-7 [36]) po jednej minucie od zakończenia mieszania składników. Wyniki porównano do zawartości powietrza w zaprawie na cemencie portlandzkim CEM I o w/c = 0,55 [34].

Tabela 3.4. Właściwości fizyczne popiołów [34]

Popiół/Cement	Surowy (0) / mielenie 10 min (1) / mielenie 20 min (2)								
	Gęstość [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]			Miałość [%]			Powierzchnia właściwa wg Blaina'a [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]		
Partia I	2,68	2,77	2,75*	38,0	23,0	10,5*	2860	3500	3870*
Partia II	2,64	–	2,71	55,6	–	20,0	1900	–	4060
Partia III	2,60	–	2,63	57,2	–	16,7	1900	–	4700
Partia IV	2,60	–	2,67	46,3	–	20,8	2370	–	3520
CEM I	3,09			–			3730		

\* – czas mielenia równy 28 minut.

Dodatek popiołu lotnego wapiennego powoduje wyraźne zmniejszenie ilości powietrza w zaprawie w stosunku do zaprawy porównawczej wykonanej z cementu portlandzkiego (Tabela 3.5.). Efekt ten jest silniejszy dla popiołu domielonego. Partia popiołu widocznie wpływa na zawartość powietrza tylko w sytuacji stosowania popiołów w stanie surowym (dostawy), po przemieleniu wpływ ten praktycznie zanika. W przypadku zapraw z popiołem domielonym, zwiększenie jego ilości wpływa pozytywnie choć nieznacznie na napowietrzenie, przy zastosowaniu popiołu surowego nie można wskazać jednoznacznych tendencji [34].

Dodatek popiołu lotnego wapiennego negatywnie rzutuje na działanie domieszek napowietrzających (Tabela 3.6.), podobne wnioski wysnuli autorzy [37, 38]. Główną przyczyną takiego oddziaływania jest pozostałość niespalonego węgla w składzie popiołu. Efektywność działania domieszek była niższa w przypadku popiołu domielonego, co jest zbieżne z wynikami [38], jednak nie zauważono wyraźnego wpływu zwiększenia stopnia

przemiału na efekt działania domieszki. O ilości zaabsorbowanej domieszki oprócz zawartości węgla w popiele decyduje również wielkość powierzchni właściwej [34].

Tabela 3.5. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na zawartość powietrza w zaprawie [34]

Zawartość popiołu w zaprawie [% masy cementu]	Zawartość powietrza w zaprawie [%]		
	Surowy (0)	Mielenie 10 min (1)	Mielenie 20 min (2)
Partia I 10 %	4,2	2,3	2,0*
Partia I 20 %	2,8	2,5	2,5*
Partia I 30 %	3,9	3,0	3,0*
Partia II 10 %	4,8	—**	2,3
Partia II 20 %	3,4	—**	2,5
Partia II 30 %	4,0	—**	3,0
Partia III 10 %	3,5	—**	2,3
Partia III 20 %	4,2	—**	2,2
Partia III 30 %	3,8	—**	2,6
Partia IV 10 %	2,9	—**	2,7
Partia IV 20 %	3,5	—**	2,9
Partia IV 30 %	3,9	—**	3,6
CEM I	8,2		

\* – czas mielenia równy 28 minut;  
\*\* – nie badano.

Tabela 3.6. Wpływ popiołu lotnego na napowietrzenie zaprawy przy użyciu domieszek [34]

Popiół/Cement	Zawartość powietrza w zaprawie [%]								
	AE I [% m.s/m.c]			AE II [% m.s/m.c]			AE III [% m.s/m.c]		
	0,30*	0,60	0,90	0,30	0,50*	1,00	0,16	0,30*	0,46
Partia I (0)	2,3	8,0	13,5	9,0	18,5	—	12,0	19,0	—
Partia I (1)	4,2	2,5	3,0	2,0	4,1	12,5	3,0	8,0	14,5
Partia I (2)	3,0	2,0	2,4	2,1	3,8	11,5	2,8	8,0	14,5
CEM I	14,5	—	—	21,0	26,5	—	20,0	24,5	—

\* – maksymalna dawka zalecana przez producenta

#### *Wpływ popiołu lotnego wapiennego na mrozoodporność betonu*

W pracy [35] przedstawiono metodykę i wyniki badań mrozoodporności betonów napowietrzanych z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego pochodzącego z Elektrowni Bełchatów. Jako obiekty posłużyły próbki wykonane z CEM I, CEM II/A-W, CEM II/B-W, CEM II/B-M (V-W), CEM II/B-M (S-W), CEM V/A (S-W), a także próbki w których jako zamiennik 30 % CEM I użyto trzech rodzajów popiołu: w postaci nieprzetworzonej, zmielonej i przesianej przez sito 125  $\mu$ m. Za kruszywo posłużyło w zależności od próbki kruszywo granodiorytowe (zwarła skała magmowa) lub wapienne (skała osadowa).

We wszystkich zaprojektowanych mieszankach, niezależnie od ich składu, zawartość powietrza, oznaczona metodą ciśnieniową, równała się od 6,4 % do 7,5 %. Zmieniała się ilość zastosowanej domieszki napowietrzającej. W porównaniu do próbki bez popiołu zawartość domieszki napowietrzającej była od 3 (popiół nieprzetworzony i po przesianiu) do 18 razy większa (popiół mielony). W przypadku cementów wieloskładnikowych zawartość domieszki była proporcjonalna do zawartości popiołu wapiennego [35].

Zastosowanie w składzie mieszanek popiołu lotnego wapiennego nie wpłynęło istotnie na wewnętrzną mrozoodporność betonu (rozumianą jako spadek wartości dynamicznego modułu sprężystości oznaczonego metodą rezonansową po 100 i 150 cyklach) [35]. Co pokrywa się z wynikami badań [7], w których posłużono się kryterium spadku wytrzymałości na ściskanie w celu oceny mrozoodporności betonu.

Wg autorów [35] obecność popiołu lotnego wapiennego w postaci nieprzetworzonej spowodowało zwiększenie masy zluszczonego materiału o 600 % w stosunku do betonu referencyjnego (CEM I), natomiast w przypadku popiołów lotnych wapiennych zmieszanych wzrost masy zluszczonego materiału wyniósł 60 % po 28 dniach



dojrzewania. W wieku 90 dni różnice odporności betonów korzystnie się zmniejszyły. Ponadto autorzy [35] wskazują konieczność zwrócenia uwagi na odpowiednią pielęgnację betonu, która może zwiększyć jego odporność.

Autorzy [39] przebadali betony, przygotowane ze spoiwa zawierającego cement portlandzki CEM I 42,5 oraz dodatek popiołu lotnego wapiennego (w stanie surowym oraz po przemienieniu) w ilości 20 oraz 30 % masy cementu, pod kątem mrozoodporności wewnętrznej (F150) i zewnętrznej (odporności na złuszczenie). Receptury mieszanek betonowych charakteryzowały się współczynnikiem  $w/cef = 0,45$ . Badane betony zostały podzielone na te, w których została użyta domieszka napowietrzająca (na bazie modyfikowanych żywic korzennych, uzyskano ok. 6 % zawartość powietrza), a także nienapowietrzane. Dla wszystkich typów próbek dokonano oceny mrozoodporności po 28 oraz 90 dniach dojrzewania. Wyniki przytaczanych badań [39] jednoznacznie wskazują na negatywny wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na mrozoodporność nienapowietrzanych próbek. Po 28 dniach spadek wytrzymałości dla próbek na popiele surowym przekroczył 20 %. Istotną poprawę mrozoodporności w stosunku do próbek nienapowietrzonych uzyskano poprzez napowietrzenie mieszanek betonowych. W żadnym z napowietrzonych betonów spadek wytrzymałości po 28 dniach nie był większy niż 10 %.

#### *Podsumowanie*

Zawartość powietrza w zaprawie z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych, zarówno przy udziale domieszki jak i bez niej, zmniejsza się wraz ze wzrostem powierzchni właściwej popiołów. Ponadto efektywność działania domieszek uzależniona jest od partii popiołu oraz jego rodzaju (przemiału) [34]. Biorąc powyższe pod uwagę, przy stosowaniu domieszek napowietrzających, autor zaleca każdorazowo przeprowadzenie badań określających interakcję partii popiołu z domieszką.

Zastosowanie popiołu lotnego wapiennego jako dodatku do betonu negatywnie wpływa na jego mrozoodporność (szczególnie w stanie surowym). Wpływ ten można zniwelować utrzymując odpowiedni stopień napowietrzenia, przy zastosowaniu domieszek napowietrzających [7, 35, 39]. Należy zwrócić jednak uwagę na wiek betonu, w którym zostanie on poddany działaniu niskich temperatur (im później tym lepiej).

### 3.4. Wpływ stosowania popiołu lotnego wapiennego na ciepło hydratacji cementu

Hydratacja składników cementu to proces egzotermiczny. Ponieważ przewodność cieplna betonu jest stosunkowo niska, w wyniku hydratacji następuje znaczny wzrost temperatury wewnętrznych warstw dużych mas betonu. Za sprawą utraty przez zewnętrzne warstwy betonu ciepła powstaje gradient temperatury, co w wyniku późniejszego ostygnięcia wnętrza betonu (zmiany objętości), może spowodować jego poważne spękanie [24]. Aby temu zapobiec stosuje się cementy o niskim ciepłe hydratacji, w którym część klinkieru portlandzkiego zastępowana jest na rzecz innych składników, które charakteryzują się mniejszym wydzielaniem ciepła przy wiązaniu. Poniżej przedstawiono badania [40] zasadności wykorzystania w tym celu popiołów lotnych wapiennych.

Badania [40] przeprowadzono dla 76 mieszanek betonowych, w których odpowiednio 0 %, 15 %, 30 %, 60 % i 100 % cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R zastąpiono popiołem lotnym wapiennym pobranym z Elektrowni Bełchatów. W przypadku 12 mieszanek zastosowano cementy wieloskładnikowe: CEM II/A-W, CEM II/B-W, CEM II/B-M (V-W), CEM II/B-M (S-W), CEM V/A (S-W). Wskaźnik woda/spoiwo w badanych mieszankach przyjął wartości w zakresie  $0,5 \div 0,6$ . Wykorzystano trzy rodzaje kruszywa: grys amfobilitowy, grys wapienny oraz grys granodiorytowy. Uziarnienie kruszywa wyniosło od 2 do 16 mm.

Pomiary rozkładu temperatur w próbkach twardniejącego betonu, wykonanych w cylindrycznych, izolowanych termicznie komorach, dokonano za pomocą punktowych mierników temperatury, zagłębionych w mieszance [40].

Autorzy badań wykazali, iż zastąpienie części cementu popiołem lotnym wapiennym w wyraźny sposób obniża maksymalną temperaturę betonu, opóźnia jej wystąpienie, a także zmniejsza różnicę temperatur (a co za tym idzie gradient) w skrajnych punktach pomiarowych. Zaobserwowano, że temperatura maksymalna obniżyła się wraz ze wzrostem zawartości popiołu w cemencie, co było zgodne z przewidywaniami. W skutek zastąpienia 30 % cementu popiołem lotnym wapiennym maksymalny przyrost temperatury obniżył się o  $6 \div 7^\circ\text{C}$  zaś czas wystąpienia temperatury szczytowej opóźnił się o 8h [40].

Również w przypadku cementów wieloskładnikowych, w skład których wchodził popiół lotny W zauważono spadek temperatury, co pokrywa się z badaniami [26]. Betony zawierające cementy z tym składnikiem w wymiarze 15 % i 30 % uzyskały maksymalny przyrost temperatury betonu odpowiednio o 8°C i 16°C niższy niż próbki referencyjne, jak również wystąpienie temperatury szczytowej opóźniło się odpowiednio o 1 i 3 godziny w stosunku do próbek referencyjnych. Gradient temperatury w badanych mieszankach z cementami wieloskładnikowymi nie przekroczył 23°C/m, co jest nieznacznie większe od przyjętej granicy 20°C/m nie wywołującej pęknięcia betonu. Największe obniżenie zauważono w betonach zawierających większą ilość popiołu lotnego wapiennego (z 20°C/m do 13°C/m dla CEM II/B-W z kruszywem granodiorytowym) lub jednoczesnym dodatkiem popiołu lotnego wapiennego i żużla wielkopieczowego (CEM V/A (S-W) z 20°C/m do 7°C/m) [40].

#### Podsumowanie

Przedstawione badania wskazują możliwość wykorzystania popiołu lotnego wapiennego w charakterze dodatku typu II lub składnika głównego cementu w celu obniżenia ciepła hydratacji (jako pochodnej temperatury) cementu. Zwrócić należy uwagę na interakcję popiołu W z innymi mineralnymi składnikami cementu, jak również z kruszywem.

Popiół lotny wapienny jest kandydatem do stosowania w cementach o niskim cieple hydratacji.

### 3.5. Wpływ stosowania popiołu lotnego wapiennego na wytrzymałość betonu

Wytrzymałość betonu jest często uznawana za jego najbardziej wartościową właściwość, chociaż w zależności od wymogów technicznych często za ważniejsze powinno się uznać takie cechy jak np.: trwałość, szczelność, czy omówione wyżej ciepło hydratacji. Jednakże ze względu na silne powiązanie wytrzymałości ze strukturą, wytrzymałość pozwala na ogólną ocenę jakości betonu [24]. Poniżej przedstawiono wyniki badań wpływu popiołu lotnego wapiennego na wytrzymałość betonu [7, 35, 41].

W pracy [41] zbadano wpływ popiołu lotnego wapiennego jako składnika głównego cementu na wytrzymałość betonu.

Tabela 3.7. Wytrzymałość na ściskanie betonów nienapowietrzanych – wyniki średnie dla 3 próbek [41]

Rodzaj cementu	Metoda homogenizacji	Wytrzymałość na ściskanie $f_{cm}$ [MPa]			Powierzchnia właściwa [cm <sup>2</sup> /g]
		Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach	
CEM I	-	54,9	65,9	69,8	3980
CEM II/A-W	Współmielony	60,9	71,0	79,5	4190
CEM II/B-W	Współmielony	54,0	65,9	68,1	4030
CEM II/B-W	Mieszany	59,9	75,9	80,8	4120
CEM II/B-M (LL-W)	Współmielony	50,6	59,0	61,2	4450
CEM II/B-M (V-W)	Współmielony	50,5	58,1	64,2	4130
CEM II/B-M (S-W)	Współmielony	56,5	63,0	76,2	4230
CEM II/B-M (S-W) (20%-10%)	Mieszany	55,9	74,5	76,6	3750
CEM II/B-M (S-W) (10%-20%)	Mieszany	65,9	81,9	86,2	3800
CEM IV/B-W	Współmielony	49,4	62,6	72,5	4000
CEM IV/B (V-W)	Współmielony	49,9	59,5	70,5	4130
CEM V/A (S-W)*	Mieszany	58,5	66,4	78,1	4030

\* – wg PN-EN 197-1 w składzie cementu wieloskładnikowego CEM V nie przewidziano popiołu lotnego wapiennego.

Nienapowietrzane mieszanki charakteryzowały się wskaźnikiem w/c = 0,45. Użyto kruszywa naturalnego  $D_{max} = 16$  mm. Formowanie i pielęgnację próbek wykonano zgodnie z PN-EN 12390-2 [42]. Badania wytrzymałości na ściskanie betonów przeprowadzono na 3 próbkach sześciennych o boku 100 mm, uzyskane w ten sposób wyniki przeliczono na próbki normowe o boku 150 mm [41].

Wszystkie badane próbki uzyskały prawidłowe przyrosty wytrzymałości. Wytrzymałości po 90 dniach dojrzewania były znacznie wyższe od tych po 28 dniach, podobnie jak w pracy [26]. Największy przyrost zaobserwowano dla próbki na cemencie portlandzkim wieloskładnikowym mieszanym CEM II/B-M (S-W) (zawartość S i W odpowiednio 10 % i 20 %). Porównując średnie wytrzymałości po 28, 90 i 180 dniach, widać iż betony na cementach „mieszanych” uzyskały wyższe wartości (za wyjątkiem CEM II/A-W) od pozostałych. Wyniki badań wskazują iż betony na cementach „mieszanych” przewyższają pod względem wytrzymałości na ściskanie beton na cemencie CEM I 42,5R (układ odniesienia). Z rezultatów przedstawionych w Tabeli 3.7. nie można jednoznacznie zaobserwować zależność między powierzchnią właściwą a wytrzymałością [41].

Podobne wyniki otrzymali autorzy [35]. W ich badaniach zastosowano popiół lotny wapienny w betonach napowietrzonych, zarówno jako dodatek do mieszanki, jak też w formie składnika głównego cementów portlandzkich wieloskładnikowych. W tym przypadku również zauważono pozytywny wpływ popiołu W na wytrzymałość na ściskanie betonów, dojrzewających 90 dni w odniesieniu do betonu z cementu portlandzkiego CEM I, co odebrano jako jego działanie na rzecz poprawy mikrostruktury. Taki wniosek wydaje się potwierdzać fakt, iż największy wzrost wytrzymałości zanotowano dla próbek z popiołem przesianym (odrzućenie frakcji powyżej 125  $\mu\text{m}$ ).

Zbieżnie prezentują się wyniki [7]. Betony wykonane z udziałem popiołu lotnego W charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami wytrzymałościowymi. Szczególnie betony po dłuższym czasie dojrzewania (90, 180, 360 dni) osiągnęły znaczący przyrost wytrzymałości w porównaniu do próbek wykonanych na cemencie portlandzkim CEM I. Jest to spowodowane działaniem składników popiołu o aktywności pucolanowej [7].

Autorzy pracy [43] wykazali, iż popiół lotny wapienny W może z powodzeniem zastąpić tradycyjne dodatki mineralne stosowane w technologii cementu. Badając wytrzymałość na ściskanie próbek betonowych wykonanych na sporządzonych w laboratorium cementach: CEM II/B-M (S-W), CEM II/B-M (V-LL), CEM II/B-M (LL-W), dowiedli, iż popiół lotny wapienny W mógłby być w pewnym stopniu zamiennikiem mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego S w cemencie portlandzkim żużlowym CEM II/B-S oraz popiołu krzemionkowego V w cemencie portlandzkim popiołowym CEM II/B-V, nie powodując większych zmian wytrzymałościowych. W przytaczanej pracy [43] zauważono również, iż mieszanina kamienia wapiennego z popiołem lotnym wapiennym charakteryzuje się wyższą aktywnością w porównaniu do mieszaniny kamienia wapiennego i popiołu lotnego krzemionkowego. Co przekłada się na wyższą wytrzymałość próbek.

#### *Podsumowanie*

Badania [7, 27, 28, 33, 35, 41, 44-46] wykazały, że w znaczącej większości przypadków betony na cementach, w których skład wchodzi popiół lotny wapienny, mają wytrzymałość na ściskanie co najmniej porównywalną z wytrzymałością betonów odniesienia, wykonanych na cemencie portlandzkim CEM I. Biorąc pod uwagę właściwości pucolanowe popiołów lotnych wapiennych możliwe jest wykorzystanie ich przy produkcji betonów wysokiej wytrzymałości.

Badania zawarte w [43] wskazują na możliwość wykorzystania popiołu lotnego wapiennego przy produkcji cementu jako substytutu tradycyjnych dodatków mineralnych (granulowanego żużla wielkopieczowego oraz popiołu lotnego krzemionkowego).

#### **4. Podsumowanie i wnioski**

Omówiony materiał pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków dotyczących charakteru, użyteczności oraz możliwych zastosowań popiołów lotnych wapiennych w technologii betonu.

Potrzebne są dalsze badania, które przyczynią się do głębszego zrozumienia wpływu popiołu lotnego wapiennego na właściwości betonu.

Wyniki badań dla popiołów aktywowanych mogą wskazywać na możliwość polepszenia właściwości popiołów lotnych wapiennych w inny sposób niż wymieniony w pracy (mielenie) np. poprzez wstępną hydratację.

Popioły lotne wapienne charakteryzują się zmiennością składu chemicznego i fazowego. Nasuwa to konieczność każdorazowego badania partii popiołu. Dobrym znakiem jest poprawa stałości składu popiołów pochodzących z Elektrowni Bełchatów związana z ich ciągłym monitoringiem. Daje to nadzieję, iż w przyszłości, przy

poszerzeniu badań nad popiołami lotnymi wapiennymi, podobny efekt uzyska się w innych elektrowniach i elektrociepłowniach.

Popiół lotny wapienny odznacza się właściwościami pucolanowo-hydraulicznymi. Bardziej niż od składu chemicznego zależą one od udziału fazy amorficznej glino-krzemiano-wapniowej, która jest charakterystyczna dla popiołów powstałych w wyniku spalania węgla brunatnego (bogata w związki wapnia) [8, 12].

Stosowanie domieszek do betonu, w skład którego wchodzi popiół lotny W, jest problematyczne ze względu na jego wpływ na efektywność ich działania. Wynika to w głównej mierze z zawartości niespalonego węgla oraz miałkości. Przytoczone badania [34, 35] wskazują na różną zapotrzebowanie na domieszkę napowietrzającą ze względu na jej charakter (organiczna, syntetyczna), jak również partię czy rodzaj popiołu (surowy/uzdatniony).

Mrozoodporność betonów na popiele lotnym wapiennym jest niższa w stosunku do betonów bez dodatku, jednak przy zachowaniu odpowiedniego stopnia napowietrzenia (co wiąże się ze zwiększeniem dozowania domieszki napowietrzającej) nie odbiega znacznie od mrozoodporności próbek referencyjnych [8, 34, 35, 39]. Zawartość powietrza w zaprawie z dodatkiem popiołu W, bez udziału domieszki napowietrzającej zmniejsza się wraz ze wzrostem powierzchni właściwej popiołu (przemiał).

Stosowanie popiołu lotnego W jako dodatku typu II lub jako składnika głównego do produkcji cementu korzystnie wpływa na obniżenie ciepła hydratacji oraz opóźnia czas wystąpienia temperatury szczytowej. Wskazuje to na możliwość wykorzystania popiołu wapiennego w produkcji cementów (wspólnie z innymi dodatkami mineralnymi takimi jak: żużel wielkopiecowy, wapień, popiół lotny krzemionkowy) o obniżonym cieple hydratacji, a także jako dodatku typu II w budownictwie masowym.

Popiół lotny W negatywnie wpływa na właściwości reologiczne zapraw. Pogorszenie wzrasta proporcjonalnie do zawartości popiołu lotnego w mieszance. Jednakże negatywny wpływ na reologię zaprawy można obniżyć poprzez aktywizację (domielenie) popiołu, jak również stosowanie cementów wieloskładnikowych, gdzie część popiołu lotnego wapiennego zastępowana jest zmielonym żużlem wielkopiecowym S, zmielonym kamieniem wapiennym LL lub popiołem lotnym krzemionkowym V.

Popiół lotny W jako dodatek do betonu lub składnik cementu pozytywnie wpływa na wytrzymałość na ściskanie. Wynika to z wpływu cząstek pylistych na mikrostrukturę betonu, jak również właściwości pucolanowo-hydraulicznych popiołu. Cecha ta ujawnia się szczególnie po dłuższym okresie dojrzewania.

Brak normalizacji popiołu lotnego wapiennego w Europie uniemożliwia jego wykorzystanie jako dodatku typu II do betonu. Zdecydowanymi wadami tego surowca są zmienność chemiczna i fizyczna oraz zbyt wysoka, w stanie naturalnym, pozostałość na sicie 40  $\mu\text{m}$  (nie spełnia wymagań normy PN-EN 450-1 [3]), które wpływają na zwiększenie wodożądności mieszanki betonowej, trudność utrzymania konsystencji w czasie, a także efektywność działania domieszek chemicznych. Negatywny wpływ parametrów popiołu lotnego wapiennego na właściwości mieszanki betonowej można zredukować poprzez aktywizację mechaniczną popiołu (przesianie, przemielenie), co jednak wiąże się z dodatkowymi kosztami i znacznie ogranicza atrakcyjność ekonomiczną tego surowca.

Ze względów ekonomicznych bardziej racjonalne jest stosowanie popiołu lotnego wapiennego jako składnika głównego do produkcji cementu, gdzie przemiał jest jedną z bazowych operacji technologicznych i nie podnosi nadprogramowo kosztów, o ile spełni on wymagania normy PN-EN 197-1 [4]. Dodatkową zaletą stosowania popiołu lotnego wapiennego na etapie wytwarzania cementu jest możliwość dalszego ograniczania jego negatywnych skutków poprzez odpowiednie dozowanie i mieszanie z innymi dodatkami mineralnymi np. żużlem wielkopiecowym, popiołem lotnym krzemionkowym czy wapieniem.

## Literatura

1. PN-EN 206-1:2003 Beton-Część 1: Wymagania, Właściwości, Produkcja i Zgodność.
2. Witkowska D., Emitter 2011. emisja zanieczyszczeń środowiska w elektrowniach i elektrociepłowniach zawodowych. Warszawa: Agencja Rynku Energii S.A., 2011.
3. PN-EN 450-1:2012 popiół lotny do betonu- część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.

4. PN-EN 197-1:2012 Cement – Część1: Skład, Wymagania i Kryteria Zgodności Dotyczące Cementów Powszechnego Użytku.
5. PN-EN 196-1:2006 Metody badania cementu - część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
6. PN-EN 196-3+A1:2011 Metody badania cementu - część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.
7. Giergiczny Z., Popiół lotny w składzie cementu i betonu. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2013.
8. Ostrowski M., Charakterystyka morfologii popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnych. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. 2011,R. 4, nr 8, 136-50.
9. Gołaszewski, J., Kostrzanowska, A., Ponikiewski, T., Antonowicz, G., Influence of calcareous fly ash on rheological properties of cement pastes and mortars. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013,Vol. 12, no. 1, 99-112.
10. Giergiczny Z., Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości spoiw budowlanych i tworzyw cementowych [role of high calcium and low calcium fly ashes in shaping properties of construction binders and cement materials]. Politechnika Krakowska, Kraków. 2006.
11. Enders M., The CaO distribution to mineral phases in a high calcium fly ash from eastern germany. Cem Concr Res. 1996,26(2), 243-51.
12. Giergiczny, Z., Garbacik, A., Ostrowski, M., Pozzolanic and hydraulic activity of calcareous fly ash. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013,Vol. 12, no. 1, 71-81.
13. Drożdż W., Badania reakcji alkalicznej ASR w betonie z cementów z popiołem lotnym wapiennym. cz. 1. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. 2011,4, 132-45.
14. Możliwość aktywacji fizykochemicznej właściwości pucolanowo-hydraulicznych popiołów lotnych wapiennych. Kraków-Gliwice: Praca zbiorowa prowadzona w ramach projektu strukturalnego nr POIG 01.01.02.-24-005/09 "Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego", 2011.
15. Ostrowski M. G.M., Aktywność wapiennych popiołów lotnych z elektrowni "bełchatów" jako składnika cementów powszechnego użytku. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. 2012,5, 66-75.
16. ASTM C618 – 12 standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete.
17. CAN/CSA – A3000 – 13 cementitious materials compendium.
18. Giergiczny, Z., Synowiec, K., Żak, A., Ocena przydatności popiołu lotnego wapiennego jako aktywnego dodatku mineralnego do betonu. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013,Vol. 12, no. 1, 83-97.
19. ISO 29581-2:2010 Cement -- Test Methods -- Part 2: Chemical Analysis by X-Ray Fluorescence, .
20. PN-EN 196-2:2006 Metody badania cementu - część 2: Analiza chemiczna cementu.
21. Zmienność jakości popiołów i ich przydatności z uwagi na wymagania technologii cementu i betonu. raport z zadania 2 projektu strukturalnego PO IG 01.01.02.-24-005/09, Kraków: 2010, [www.smconcrete.polsl.pl](http://www.smconcrete.polsl.pl) (15.07.2015).
22. Nowak Z., Lepkość cieczy ciężkiej jako kryterium doboru obciążnika dla wzbogacania węgla. Fizykochemiczne problemy mineralurgii. 1988,20, 17-25.
23. Dziuk, D., Giergiczny Z., Garbacik A., Calcareous fly ash as a main constituent of common cements. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013,Vol. 12, no. 1, 57-69.
24. Neville A.M., Właściwości betonu. Kraków: Polski Cement, 2000.
25. Grzeszczyk, S., Lipowski, G., Effect of content and particle size distribution of high-calcium fly ash on the rheological properties of cement pastes. Cem Concr Res. 1997,27(6), 907-16.



26. Synowiec K., Właściwości cementów popiołowo–żużlowych o nienormowym składzie, zawierających popiół lotny wapienny. *Budownictwo i Architektura*. 2013,12(3).
27. Ponikiewski T. G.J., Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na samozagęszczalność mieszanek betonowych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska*. 2012(59, nr 3/III), 249-57.
28. Ponikiewski T. G.J., Wybrane właściwości betonów samozagęszczalnych z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials*. 2013,65(1), 65-70.
29. Gołaszewski, J., Ponikiewski, T., Wpływ zawartości popiołu lotnego wapiennego oraz zbrojenia rozproszonego na wybrane charakterystyki fibrobetonów samozagęszczalnych. *Budownictwo i inżynieria środowiska*. 2011,2, 281-7.
30. Wang A., Zhang C., Sun W., Fly ash effects: I. the morphological effect of fly ash. *Cem Concr Res*. 2003,33(12), 2023-9.
31. Gołaszewski, J., Ponikiewski, T., Kostrzanowska, A. In: Wpływ popiołu lotnego wapiennego na właściwości reologiczne mieszanek na spoiwach cementowych. *Popioły z energetyki*, Warszawa: , 2010, p. 177-200.
32. Gołaszewski J., Ponikiewski T., Kostrzanowska A. In: The influence of high calcium fly ash on rheological properties of cement mixtures. non-traditional cement & concrete IV. *Proceedings of the international conference, Brno University of Technology*, 2011, p. 410-9.
33. Józwiak-Niedźwiedzka, D., Gibas, K., Glinicki, M.A., Nowowiejski, G., Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na przepuszczalność betonów w odniesieniu do mediów agresywnych. *Drogi i Mosty*. 2011(3), 39-61.
34. Gołaszewski, J., Drewniak, M., Wpływ popiołu lotnego wapiennego na efekty działania domieszek napowietrzających. *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*. 2011, Vol. 2, no. 3, 264-74.
35. Dąbrowski M., Glinicki M.A., Air void system parameters and frost resistance of air-entrained concrete containing calcareous fly ash. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*. 2013, Vol. 12, no. 1, 41-55.
36. PN-EN 1015-7: 2000 Metody Badań Zapraw do Murów -- Określenie Zawartości Powietrza W Świeżej Zaprawie, .
37. Dąbrowski, M., Gibas, K., Nowowiejski, G., Glinicki, M.A, Wpływ warunków dojrzewania na trwałość betonów napowietrzonych wykonanych z cementów wieloskładnikowych z popiołem lotnym wapiennym. *Budownictwo, Technologie, Architektura*. 2013(1), 72,-75.
38. Gołaszewski, J., Kostrzanowska, A., Miera, P., Drewniak, M., Cygan, G., Deszcz, J., Admixtures effectiveness in mortars in the presence of calcareous fly ash. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*. 2013,12(2), 191-207.
39. Giergiczny, Z., Synowiec, K., Wpływ napowietrzenia na odporność mrozową betonów zawierających popiół lotny wapienny. *Przegląd Budowlany*. 2014,85(5), 31,-33.
40. Knor, G., Glinicki, M.A., Holnicki-Szulc, J., Ossowski, A., Ranachowski, Z., Influence of calcareous fly ash on the temperature of concrete in massive elements during the first 72 hours of hardening. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*. 2013, Vol. 12, no. 1, 113-26.
41. Czopowski, E., Łązniewska-Piekarczyk, B., Rubińska-Jończy, B., Szwabowski, J., Properties of concretes based on cements containing calcareous fly ash. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*. 2013, Vol. 12, no. 1, 31-40.
42. PN-EN 12390-2:2011 Badania Betonu -- Część 2: Wykonywanie i Pielęgnacja Próbek do Badań Wytrzymałościowych, .
43. Drożdż, W., Garbacik, A., Dziuk, D., Giergiczny, Z., Właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/BM z udziałem popiołu lotnego wapiennego. *Budownictwo, Technologie, Architektura*. 2012(4), 70-3.

44. Józwiak-Niedźwiedzka, D., Sobczak, M., Gibas, K., Carbonation of concretes containing calcareous fly ashes. *Roads and Bridges-Drogi i Mosty*. 2013,12(2).
  45. Gibas, K., Glinicki, M.A., Nowowiejski, G., Evaluation of impermeability of concrete containing calcareous fly ash in respect to environmental media. *Roads and Bridges-Drogi i Mosty*. 2013,12(2).
  46. Gołaszewski, J., Ponikiewski, T., The effect of calcareous fly ash on selected properties of new generation of concrete. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*. 2013,12(2).
-