

dr inż. Tomasz Baran^{1)*}mgr inż. Mikołaj Ostrowski¹⁾prof. dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny²⁾

Wykorzystanie mieszanych popiołów lotnych z oddzielnego spalania pyłu węglowego i paliw wtórnych w produkcji spoiw wiążących

Potential use of mixed fly ashes from separate combustion of coal dust and secondary fuels in binders production

DOI: 10.15199/33.2015.12.11

Streszczenie. W artykule przedstawiono aktualny stan i perspektywę wykorzystania popiołów lotnych jako składnika spoiw hydraulicznych oraz aktywnego dodatku typu II w składzie betonu, powstających w procesie spalania pyłu węglowego, z uwzględnieniem rozwiązań równoczesnego spalania paliw wtórnych (alternatywnych). W części doświadczalnej przedstawiono wyniki badań popiołów z kotłów fluidalnych spalających tylko paliwa z grupy biomasy, tj. materiały roślinne, drewno i biomasę z upraw roślinnych. Badania wykazały możliwość wykorzystania tych popiołów w technologii produkcji spoiw hydraulicznych.

Słowa kluczowe: popiół lotny, paliwa wtórne, współspalanie, spoiwa.

Abstract. The article presents the current state and perspectives of using fly ash as a component of hydraulic binders and active type II additive in concrete, obtained in professional power plants in the coal combustion process with a focus on the solutions of co-combustion of hard coal and secondary fuel. The experimental part presents the results of ash obtained from fluidized bed combustion of secondary fuels, without the participation of coal. The results of investigations of ashes obtained into so-called "Green" biomass group boilers were presented. The laboratory results showed the possibility of using the ashes, such as the ones obtained from fluidized bed combustion, in the production of hydraulic binders.

Keywords: fly ash, secondary fuel, co-combustion, binder.

Krzemionkowe popioły lotne, powstające podczas spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych w zakładach energetyki zawodowej, są powszechnie wykorzystywane jako pucolanowy składnik cementów i spoiw hydraulicznych [1] oraz aktywny dodatek typu II w składzie betonu [2]. Przemysł cementowy wykorzystuje w procesie produkcji cementów wieloskładnikowych ok. 2 mln t krzemionkowych popiołów lotnych rocznie. Podobna ilość tych popiołów zagospodarowywana jest przez przemysł betonowy jako dodatek typu II w składzie betonu.

Zgodnie z PN-EN 197-1 [1] do produkcji cementu mogą być stosowane krzemionkowe lub wapienne popioły lotne, powstające w procesie spalania węgla w klasycznych paleniskach pyłowych. Natomiast PN-EN 450-1 [2] dopuszcza, jako aktywny dodatek typu II do betonu, wyłącznie krzemionkowy popiół lotny, który

może być otrzymany ze spalania samego pyłu węglowego lub jednoczesnego spalania węgla kamiennego i paliwa wtórnego. Rodzaj dopuszczonych normą [2] paliw wtórnych do współspalania przedstawiono w tabeli 1. PN-EN 450-1:2012 [2] określa także dopuszczalną ilość węgla wprowadzanego

Tabela 1. Rodzaje paliw wtórnych podane w normie PN-EN 450-1:2012 [2]

Table 1. The types of biomass fuels specified in the standard PN-EN 450-1:2012 [2]

Biopaliwa stałe zgodne z EN 14588:2010, w tym odpady z hodowli zwierząt w 4.5, z wyłączeniem odpadów drewna zdefiniowanych w 4.52, 4.132 i 4.174
Odpady zwierzęce (odpady z mięsa i kości)
Osady ze ścieków komunalnych
Odpady papiernicze i makulatura
Koks porafinacyjny
Bezpopiołowe paliwa ciekłe lub gazowe

dzanego z paliwem wtórnym oraz maksymalną ilość popiołu w tym paliwie. Udział węgla w suchej masie paliwa nie powinien być mniejszy niż 60%, a w przypadku drewna 50%. Maksymalna zawartość popiołu lotnego pochodząca z paliwa wtórnego została zwiększona w ostatniej noweli normy z 10% do 30% masy popiołu [2, 3].

Jednoczesne spalanie pyłu węglowego z paliwami wtórnymi powoduje zmianę

składu chemicznego popiołu (tabela 2) [3, 4]. W tabeli 2 uwzględniono przede wszystkim paliwa wtórne, których stopień wykorzystywania w technologii współspalania jest największy [5 ÷ 8]. Analiza wyników z tabeli 2 potwierdza, że popioły ze spalania paliw wtórnych zawierają znaczną ilość składników, których w popiołach krzemionkowych jest niewiele. Dotyczy to przede wszystkim $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, MgO , SO_3 , Cl^- , P_2O_5 , ale także CaO [9]. Uwzględnia to PN-EN 450-1: 2012 [2], stawiając popiołom z procesów współspalania wiele dodatkowych wymagań, które mogą mieć wpływ na właściwości tego dodatku mineralnego do cementu i betonu (tabela 3). Wyniki badań właściwości popiołów z procesów współspalania z lat 2008 – 2014 potwierdzają zwiększoną w nich zawartość $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, MgO , SO_3 i CaO [4, 10 ÷ 18].

Jednoczesne spalanie pyłu z węgla kamiennego i paliw wtórnych prowadzi nie tylko do zmiany składu chemicznego popiołów lotnych, ale także wpływa na ich skład fazowy, zmieniając przede wszystkim skład jakościowy fazy szklistej. Zmienia się również skład ziarnowy popiołów lotnych oraz morfologia ziaren popiołu. Obok dominujących w krzemionkowych popiołach lotnych sferycznych ziaren, wy-

¹⁾ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

²⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach, Górażdże Cement S.A.

^{*)} Autor do korespondencji:
e-mail: t.baran@icimb.pl

Tabela 2. Skład chemiczny popiołów ze spalania węgla kamiennego i paliw wtórnych [4]
Table 2. Chemical composition of co-combustion and biomass fuels [4]

Skład- nik	Przeciętny popiół z węgla kamiennego	Skład chemiczny popiołu ze spalania paliw wtórnych				
		słoma	trociny i zrębki sosnowo-bukowe	wierzba energetyczna	mączka mięsno-kostna	odpady komunalne
zawartość składnika [% masy]						
CaO	3,0	7,3 – 34,5	29,6 – 36,5	44,5	45,6	13,9
SiO ₂	54,5	1,6 – 43,7	28,3 – 30,5	19,0	3,6	22,4
Al ₂ O ₃	27,5	0,2 – 0,7	3,6 – 4,6	3,5	1,4	9,0
Fe ₂ O ₃	6,5	0,2 – 0,4	2,1 – 5,0	2,1	0,6	24,6
MgO	1,7	2,3 – 2,8	3,7 – 8,2	8,5	1,5	2,8
Na ₂ O	0,9	0,1 – 2,2	0,4 – 1,2	1,6	1,2	4,9
K ₂ O	3,3	25,0 – 28,3	6,3 – 10,3	10,5	2,1	2,2
SO ₃	0,5	3,6 – 15,1	0,6 – 1,7	3,2	0,6	1,4
P ₂ O ₅	0,1	3,7 – 7,6	0,7 – 2,7	3,1	44,2	19,3

Tabela 3. Właściwości popiołów lotnych a wymagania normy PN-EN 450-1 [2]
Table 3. Properties of fly ash and the requirements of the standard PN-EN 450-1 [2]

Właściwość	Popiół lotny krzemionkowy V	Popiół z biomasy	Wymagania PN-EN 450-1
Strata prażenia	2,88	4,03	≤ 5% dla kategorii A
Zawartość chlorków (Cl ⁻)	0,05	0,95	≤ 0,10%
Zawartość siarczanów (SO ₃)	0,42	2,45	≤ 3,0%
Zawartość wolnego wapna	0,18	2,53	≤ 1,5%
Zawartość reaktywnego tlenku wapnia	1,23	13,7	≤ 10,0%
Miałość: odmiana N odmiana S	38	18	< 40% masy < 12% masy
Wskaźniki aktywności: K28 K90	75,6 89,4	96,4 104,5	> 75% > 85%
Dodatkowe właściwości popiołów z jednoczesnego spalania paliw wtórnych z węglem			
Zawartość reaktywnej krzemionki	37,6	32,4	≥ 25,0%
Zawartość sumy tlenków (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃)	87,21	61,3	≥ 70,0%
Całkowita zawartość alkaliów jako Na ₂ O _e	2,64	3,56	≤ 5,0%
Zawartość tlenku magnezu	1,81	2,62	≤ 4,0%
Zawartość fosforanów (P ₂ O ₅)	0,10	2,18	≤ 5,0%
Zawartość rozpuszczalnych fosforanów (P ₂ O ₅)	0,0005	0,0040	≤ 0,01%
Czas wiązania w stosunku do cementu wzorcowego	315	290	< 500 min
Stołość objętości	1	1	< 10 mm

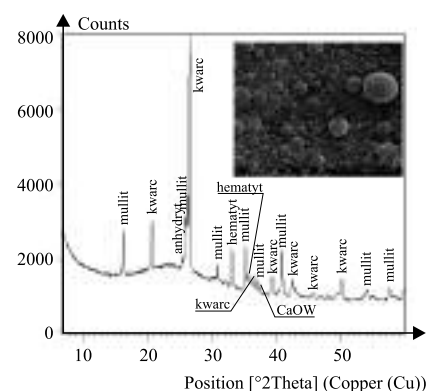
stępują ziarna o nieregularnym kształcie. Zmiany tych właściwości będą wpływać na jakość cementów i betonów wytwarzanych z ich dodatkiem.

Z danych literaturowych wynika, że popioły lotne z jednoczesnego spalania węgla i paliw wtórnych wykazują zwiększoną aktywność [15, 16], co można wiązać ze składem fazy szklistej bogatej w CaO [18, 19, 20]. Potwierdzają to wyniki badań prowadzonych w Oddziale Szkła i Materiałów Budowlanych ICiMB, we współpracy z zakładami cementowymi [4, 7, 12 – 16].

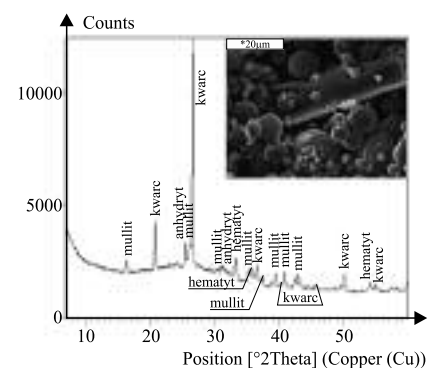
Wskaźniki aktywności K28 i K90 popiołów krzemionkowych bez współspalania i z procesów współspalania, pobranych z tego samego kotła zakładu energetycznego, wynoszą odpowiednio K28 – 80,5% i 98,5% oraz K90 – 91,2% i 102,3%. Tak

korzystne wskaźniki aktywności otrzymano w przypadku popiołu z udziałem 35% ekwiwalentu cieplnego z biopaliwa. Wpływ na taki wynik może mieć prawdopodobnie duża zawartość Na₂O_{eq} oraz podwyższona zawartość reaktywnego tlenku wapnia. Korzystne wskaźniki aktywności K28 i K90 popiołów krzemionkowych z procesów współspalania tłumaczyć można także zróżnicowaniem stopnia zeszklenia oraz morfologią ziaren popiołów (rysunki 1 i 2). Z morfologii ziaren popiołu widać, że dominują ziarna kuliste typowe dla krzemionkowego popiołu lotnego. Popiół z procesów współspalania, obok typowych kulistych ziaren, zawiera także ziarna o nieregularnym kształcie z wtrąceniami drewna z niespalonej biomasy [18].

Opisane wyniki badań krzemionkowych popiołów lotnych z procesów współspala-



Rys. 1. Dyfraktogram i pokrój ziaren popiołu lotnego krzemionkowego bez procesów współspalania paliw wtórnych
Fig. 1. The XRD pattern and particle size distribution of siliceous fly ash without co-combustion of secondary fuels



Rys. 2. Dyfraktogram i morfologia ziaren popiołu lotnego krzemionkowego z procesów równoczesnego spalania węgla i paliw wtórnych
Fig. 2. The XRD pattern and morphology of siliceous fly ash from co-combustion of coal and secondary fuels

nia pokazują brak istotnych różnic w oddziaływaniu na właściwości normowe i cechy użytkowe. Taka ocena tego rodzaju popiołów lotnych dotyczy aktualnego stopnia stosowania paliw wtórnych, ok. 30% ekwiwalentu cieplnego, w tym dominacji biomasy.

Dalszy rozwój technologii wspólnego spalania paliw w kotłach pyłowych jest kwestionowany z uwagi na trudności techniczno-technologiczne prowadzenia procesu. Możliwości ograniczania technologii procesów współspalania w energetyce zawodowej stwarzają nowe przepisy liberalizujące limity emisji CO₂ ze spalania węgla w kotłach pyłowych. Wdrażanie tej strategii, w odniesieniu do nowych dużych elektrowni węglowych (Opole, Rybnik, Kozienice, Włocławek), będzie skutkować znacznym poszerzeniem dostępności krzemionkowych popiołów lotnych bez współspalania. Nie należy jednak pomijać problemu zagospodarowania popiołów ze spa-

lania paliw wtórnych, których ilość będzie wzrastać wraz z rozwojem technologii spalania biopaliw bez udziału węgla.

Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań był popiół lotny z biomasy spalanej w kotle fluidalnym pracującym w systemie wydzielonego „kotła zielonego” spalającego biopaliwo bez udziału węgla. Natomiast węgiel, podstawowe paliwo zakładu, spalany jest w konwencjonalnych kotłach pyłowych. W elektrowni węglowej powstają dwa rodzaje popiołów: popiół lotny krzemionkowy z kotłów pyłowych oraz niekonwencjonalny popiół ze spalania biomasy w kotle fluidalnym. Do badań pobrano popiół lotny z kotła fluidalnego oraz popiół lotny z kotła pyłowego, jako materiał referencyjny do oceny jakości popiołu lotnego z biomasy. Zakres badań popiołów obejmował oznaczenie:

- składu chemicznego za pomocą fluorescencji rentgenowskiej XRF;
- zawartości metali ciężkich metoda ICP;
- składu fazowego z wykorzystaniem dyfraktometrii rentgenowskiej XRD i termicznej analizy różnicowej DTA/TG;
- właściwości normowych wg normy PN-EN 450-1, z uwzględnieniem dodatkowych wymagań stawianych popiołom z procesów z jednoczesnego spalania węgla i paliw wtórnych;
- wytrzymałości normowej popiołowych cementów portlandzkich CEM II/B-V, zawierających 25% popiołu lotnego z biomasy oraz mieszaniny popiołu lotnego krzemionkowego V i popiołu z biomasy w ilości 20, 30, 40% w stosunku do krzemionkowego popiołu lotnego V.

W badaniach stosowano cement wzorcowy CEM I 42,5R, a cementy popiołowe do badań uzyskano, mieszając ten cement z suchymi popiołami w stanie dostawy.

Wyniki badań

Skład chemiczny popiołów zamieszczono w tabeli 4, w tabeli 5 **zawartość i wymywalność metali ciężkich**, a wyniki oznaczeń **składu fazowego** popiołów w tabeli 6, podając fazy w kolejności malejącej w próbce. Na rysunku 3 przedstawiono **morfologię ziaren popiołu** z biomasy z kotła fluidalnego, w porównaniu z morfologią ziaren typowego popiołu krzemionkowego z kotła pyłowego.

Badania składu chemicznego, fazowego potwierdzają odmienny charakter popiołu lotnego ze spalania biomasy w kotle fluidalnym w porównaniu z popiołem lotnym z kotła pyłowego. Popiół z biomasy wykazuje podwyższoną zawartość K_2O , SO_3 ,

Tabela 4. Skład chemiczny popiołów lotnych
Table 4. Chemical composition of fly ash

Składnik	Popiół lotny krzemionkowy V udział składnika [% masy]	Popiół z biomasy [% masy]
Strata prażenia	2,88	4,03
SiO ₂	54,6	50,5
Al ₂ O ₃	26,4	5,46
Fe ₂ O ₃	6,21	5,85
CaO	2,33	19,7
MgO	1,81	2,62
SO ₃	0,42	2,45
K ₂ O	2,92	4,92
Na ₂ O	0,72	0,32
TiO ₂	1,04	0,32
P ₂ O ₅	0,10	2,18
Cl ⁻	0,05	0,95

Tabela 5. Zawartość i wymywalność metali ciężkich w popiołach z biomasy
Table 5. The content and the elution of heavy metals in fly ashes from biomass

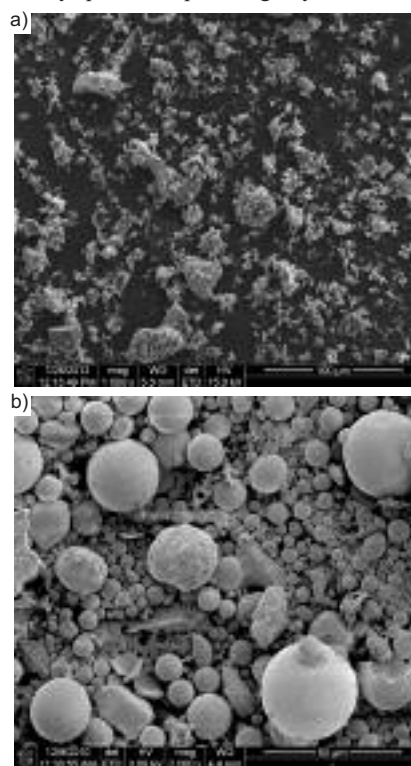
Pierwiastek	Popiół z biomasy	
	zawartość całkowita [mg/kg]	wymywalność
As	38	<0,5
Cr	23	1,72
Zn	518	<0,1
Pb	71	0,31
Cd	12	<0,02
Co	13	<0,1
Ni	24	0,22
B	302	0,29
Mn	3354	<0,02
Mo	7	<0,1
V	42	0,45
Cu	136	0,42
Ba	419	3,15
P	9105	17,6
pH eluatu		12,97

Tabela 6. Skład fazowy popiołów lotnych
Table 6. Fly ash phase composition

Popiół lotny krzemionkowy V fazy wymieniono w kolejności malejącej zawartości	Popiół z biomasy
Kwarc	Kwarc
Mulit	Kalcyt (6,8%)
Hematyt	Anhydryt (4,2%)
	CaO (2,53%)
	Sylwin (2,0%)
Faza szklista (badania SEM)	Gelenit
	Hematyt
	C ₂ S

P_2O_5 , Cl^- . Przy małej zawartości Al_2O_3 , suma tlenków (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) w popiele z biomasy wynosząca 61,3% nie spełnia kryterium w przypadku popiołu lotnego krzemionkowego (tabela 3). Zawierając 13,7% CaO reaktywnego, popiół lotny z biomasy nie spełnia podstawowego kryterium kategoryzacji dotyczącej popiołu

krzemionkowego, tj. zawartości CaO_{reak} poniżej 10%. Podane różnice składu chemicznego popiołu z biomasy z kotła fluidalnego oraz popiołów z kotłów pyłowych potwierdzają wyniki badań składu fazowego (tabela 6) oraz morfologia ziaren popiołów (rysunek 3). Różnice te wynikają z temperatury spalania w poszczególnych kotłach.



Rys. 3. Morfologia popiołów lotnych: a) popiół z biomasy z kotła fluidalnego, w którym dominują nieregularne ziarna i brak fazy szklistej; b) popiół lotny krzemionkowy z kotła pyłowego, w którym dominują kuliste zeszkłone ziarna popiołu

Fig 3. The morphology of the fly ash: a) ash from biomass, from fluidized bed boiler. Dominated by irregular particles. No glassy phase in the ashes; b) siliceous fly ash from dust boiler, dominated by the spherical, vitrified ash particles

Popiół lotny ze spalania biomasy w kotle fluidalnym wykazuje lepsze wartości wskaźników aktywności K28 i K90 (tabela 3) niż popioły z kotłów pyłowych. Takie zależności potwierdzają liczne publikacje. Możliwość wykorzystania popiołów lotnych z kotłów fluidalnych w budownictwie drogowym dopuszcza EN 13282-2 [21], podając wymagania dla odmian popiołu krzemionkowego Va i wapiennego Wa.

Właściwości fizyczne i mechaniczne cementów z dodatkiem popiołów lotnych. Do badań właściwości fizycznych i mechanicznych zastosowano cementy z dodatkiem mieszaniny popiołu krzemion-

kowego ze spalania węgla w kotle pyłowym i popiołu ze spalania biomasy w kotle fluidalnym, w proporcji 0/10/20/30/40% udziału popiołu ze spalania biomasy. Cementy przygotowano przez homogenizację składników cementu i popiołów w stanie dostawy. Wyniki badań właściwości fizycznych i wytrzymałości cementów zestawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Właściwości fizyczne i mechaniczne cementów popiołowych

Table 7. Physical and mechanical properties of fly ash cements

Rodzaj cementu	Wodożądność [%]	Czas wiązania [min]		Stołość objętości [mm]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po dniach			
		początek	koniec		2	7	28	90
CEM I 42,5R	28,5	145	205	0	25,9	43,7	55,3	61,2
CEM I 42,5R + 25% popiołu V (0% popiołu z biomasy)	27,5	210	290	0	17,4	30,1	41,8	54,7
CEM I 42,5R + 25% popiołu (10% popiołu z biomasy)	28,8	205	280	0	18,1	31,3	43,3	56,8
CEM I 42,5R + 25% popiołu (20% popiołu z biomasy)	29,8	190	285	0	19,9	32,8	45,4	58,4
CEM I 42,5R + 25% popiołu (30% popiołu z biomasy)	30,5	185	270	0	20,1	35,3	49,0	59,6
CEM I 42,5R + 25% popiołu (40% popiołu z biomasy)	31,4	180	255	0	21,0	37,0	49,1	61,8

Cementy z mieszaniną popiołów wykazują korzystny wpływ popiołu z biomasy na podstawowe właściwości. Przy wzrastającym udziale popiołu z biomasy w mieszaninie z popiołem krzemionkowym obserwuje się zwiększenie wytrzymałości, zarówno wczesnej (2 i 7 dni), jak również po dłuższym okresie twardnienia (28 i 90 dni). Analizując właściwości fizyczne, należy podkreślić brak drastycznego wzrostu wodożądności cementów (wzrost wodożądności o 2,9% związany jest z dużą miarkością popiołu z biomasy).

Korzystne właściwości mieszaniny popiołów z kotła pyłowego i z kotła fluidalnego nie mogą być przedmiotem rozwiązań uzdatniania popiołów lotnych krzemionkowych. Taki sposób uzdatniania PN-EN 450-1 uwzględnił do mieszaniny popiołów ze spalania węgla lub jednoczesnego spalania węgla z paliwami wtórnymi w klasycznych kotłach pyłowych. Mieszaniny popiołowe mogą być natomiast wykorzystywane do produkcji spoiw hydraulicznych [21, 22]. Takie rozwiązania wykorzystywane są także w aprobatkach technicznych określających skład spoiw hydraulicznych, z podstawowym udziałem popiołów z różnych technologii spalania paliw w zakładach energetyki zawodowej [23, 24, 25].

Wnioski

Przy obecnym stopniu substytucji węgla paliwami wtórnymi, popioły lotne powstające w kotłach pyłowych w proce-

sie jednoczesnego spalania mieszanych paliw, spełniają wymagania podane w PN-EN 450-1 i PN-EN 197-1, jako składnik główny cementu i aktywny dodatek typu II do betonu.

Popioły lotne powstające ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych bez udziału węgla wykazują dużą aktywność, co uzasadnia celowość ich wykorzystania

do produkcji spoiw hydraulicznych, z uwzględnieniem wymagań norm europejskich lub aprobat technicznych.

Możliwość wykorzystania popiołów lotnych z biomasy z kotła fluidalnego poprzez uzdatnianie na drodze mieszania z popiołami lotnymi z kotłów pyłowych wyklucza PN-EN 450-1, dopuszczając taki sposób uzdatniania wyłącznie popiołów z kotłów pyłowych przy jednoczesnym spalaniu paliw.

Literatura

- [1] PN-EN 197-1:2013, Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [2] PN-EN 450-1:2012, Popiół lotny do betonu. Część 1: definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [3] Giergiczny Z. Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Monografia 325. Politechnika Krakowska, Kraków 2007.
- [4] Giergiczny Z. Popiół lotny w składzie cementu i betonu. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
- [5] Lima A. T., Ottosen L. M., Pedersen A. J., Ribeiro A. B. Characterization of fly ash from bio and municipal waste. Biomass and Bioenergy 32 (2008) 277 – 282.
- [6] Kalemekiewicz J., Chmielarz U. Ashes from co-combustion of coal and biomass: New industrial waste. Resources, Conservation and Recycling 69 (2012) 109 – 121.
- [7] Rajamma R., Ball R. J., Tarelho L. A. C., Allen G. C., Labrincha J. A., Ferreira V. M. Characterization and use of biomass fly ash in

cement-based materials. Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 1049 – 1060.

[8] Demis S., Tapali J. G., Papadakis V. G. An investigation of the effectiveness of the utilization of biomass ashes as pozzolanic materials. Construction and Building Materials 68 (2014) 291 – 300.

[9] Kurdowski W.: Chemia cementu i betonu. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2010.

[10] Giergiczny Z. Popiół lotny do betonu – proponowane zmiany w nowelizowanej normie PN-EN 450-1. Budownictwo, technologie, architektura. Nr 2 (50)/2010.

[11] Pachowski J. „Popioły lotne i ich zastosowanie w budownictwie drogowym”, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1976 r.

[12] Rutczyński J., Sobczyk M. Wpływ strat prążeń popiołu lotnego na własności zapraw i zaczynów cementowych. Raport techniczny Lafarge Cement, sierpień 2009.

[13] Rutczyński J., Sobczyk M. Mapping krajowych popiołów lotnych krzemionkowych V. Raport techniczny Lafarge Cement, luty 2010.

[14] Rajczyk K., Giergiczny E., Jarocka A., Pawłowska A., Płacheta K. Wpływ zwiększonej ilości biomasy na jakość powstających popiołów lotnych. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, nr 11 Warszawa-Opole 2012 str. 88 – 100.

[15] Tkaczewska E., Mróz R., Łój G. Coal-biomass fly ashes for cement production of CEM II/A-V 42,5R. Construction and Building Materials 28, 633 – 639 (2012).

[16] Wzorek M., Baran T., Ostrowski M.: Wpływ absorpcji popiołów ze spalania paliw wtórnych na proces klinkierizacji oraz jakość cementowego klinkieru portlandzkiego. Cement Wapno Beton, str. 207 – 215 (2013).

[17] Giergiczny Z., Garbacz A., Ostrowski M. Aktywność pucolanowa i hydrauliczna wapiennych popiołów lotnych, Roads and Bridges/ Drogi i Mosty 2013, vol. 12, No. 1.

[18] Baran T., Pichniarczyk P., Gawlicki M. Uwagowania wykorzystania popiołów lotnych z równoczesnego spalania węgla kamiennego i paliwa wtórnego jako składnika cementu i betonu. CWB nr 5, 2015, w przygotowaniu.

[19] Enders M., Microanalytical characterization (AEM) of glassy spheres and anhydrite from a high-calcium lignite fly ash from Germany. Cem. Concr. Res. 1995, t. 25, nr 6, s. 1369 – 1377.

[20] Enders M. The CaO distribution to mineral phases in a high calcium fly ash from Eastern Germany. Cement and Concrete Research, Vol. 26, Issue 2, 1996, Pages 243 – 251.

[21] EN 13282-2, Part 2, Normal hardening hydraulic Road binders.

[22] PN-EN 14227. Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym.

[23] Spoiwa SILMENT. Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2008-03-1588/1.

[24] Spoiwa drogowe SOLITEX Aprobata Techniczna: IBDiM nr AT/2012-02-1749/1 i IBDiM nr AT/2012-02-1866/1.

[25] Spoiwa hydrauliczne GRUNTAR. Aprobata Techniczna: IBDiM nr AT/2011-02-2775

Przyjęto do druku: 29.10.2015 r.