

Ocena metod badania aktywności puzolanowej popiołów lotnych

The reliability of pozzolanic activity assessment methods in testing different fly ashes

1. Wstęp

Powstające w elektrowniach i elektrociepłowniach popioły są materiałami wykorzystywanymi na szeroką skalę do produkcji mineralnych materiałów wiążących. Szczególne znaczenie mają popioły lotne powstające przy spalaniu węgla kamiennych, które od dziesięcioleci znajdują zastosowanie jako aktywne dodatki mineralne do cementu i betonu. W ostatnich latach wprowadzenie nowych technologii w energetyce (kotły fluidalne, spalanie biomasy z węglem) wpłynęły na zmianę właściwości popiołów. Tak w przypadku konwencjonalnych popiołów lotnych, jak i popiołów fluidalnych, czy też popiołów zawierających pozostałości po spalaniu paliw zastępczych, o ich przydatności jako dodatków do cementu decyduje w głównej mierze aktywność puzolanowa. Przy większej różnorodności popiołów określenie ich aktywności puzolanowej nabiera szczególnego znaczenia. Jednak właściwa ocena aktywności puzolanowej popiołów jest zadaniem trudnym. Składa się na to kilka przyczyn, a mianowicie:

1. Aktywność puzolanowa przejawia się w kilku różnych oddziaływaniach popiołu w środowisku hydratyzującego cementu, do których należą przede wszystkim :
 - ilość wiążanego przez puzolanę wodorotlenku wapniowego,
 - szybkość reakcji puzolany z wodorotlenkiem wapniowym,
 - wpływ dodatku puzolany na wytrzymałość cementów, lub innych spoiw mineralnych.
2. Aktywność puzolany może zależeć od rodzaju spoiwa mineralnego, do którego zostaje dodana.
3. Metody badania aktywności puzolanowej mogą dawać poprawne wyniki w przypadku jednej grupy materiałów, a nie sprawdzać się przy ocenie innych rodzajów puzolan.

Stąd też, duża i ciągle rosnąca ilość metod badania aktywności puzolanowej. Opracowane metody różnią się poziomem wiarygodności, nie da się jednak wytypować metody uniwersalnej i wszechstronnie charakteryzującej aktywność puzolanową. Najlepszym rozwiązaniem, przy poszukiwaniu najlepszej oceny

1. Introduction

The fly ash generated in power plants and in thermal power plants are used on a large scale in the production of mineral binders. The fly ash from the black coal combustion, the active mineral additive to cement and concrete is of special importance for many years. However, the new technologies implemented in energy industry in recent years (fluidized bed combustion, combustion of biomass together with coal) resulted in significant alteration of the properties of this material. The applicability of fly ash from fluidized bed combustion, or the combustion of supplementary fuels depends mainly, as it is in the case of fly ash from conventional installations, upon the pozzolanic activity. At higher diversity of fly ash materials, the proper determination of pozzolanic activity is of particular meaning. However, the reliable assessment of this feature is a difficult task for many reasons.

1. The pozzolanic activity is expressed by different interactions of fly ash with the hydrating cement; first of all the following topics should be mentioned :
 - The quantity of calcium hydroxide bound by pozzolanic material,
 - The rate of reaction between pozzolan and calcium hydroxide,
 - The effect of pozzolan on the strength properties of cement or other mineral binder.
2. The activity of pozzolan may be related to the type of the other mineral binder present in the mixture.
3. The methods of the pozzolanic activity determination may give the adequate results in case of one group of materials but the misleading ones as the assessment of the properties of the other composite binders are discussed.

Therefore, there are many methods of the pozzolanic activity determination and the new ones still appear. They differ with the level of reliability, however it is not possible to indicate a general-purpose method which would be versatile and would characterize

aktywności pucolanowej, jest jej określanie za pomocą dwóch lub trzech wzajemnie uzupełniających się metod.

Ogólnie, metody badania aktywności pucolanowej dzieli się następująco:

- metody chemiczne, polegające na określaniu w pucolanach zawartości składników aktywnych (tlenków krzemu i glinu rozpuszczalnych w roztworach zasadowych), lub też na oznaczaniu ilości wodorotlenku wapniowego wiązanego przez te składniki; metody chemiczne mogą być również oparte na badaniu szybkości reakcji pucolan z wodorotlenkiem wapniowym,
- metody fizyczne, polegające na określaniu wpływu dodatku pucolany na wytrzymałość cementu,
- metody instrumentalne, w których bada się przede wszystkim wpływ dodatków pucolanowych na przebieg hydratacji cementu.

W prezentowanej pracy przedstawiono przegląd stosowanych metod badania aktywności pucolanowej, z których na podstawie wieloletnich doświadczeń autorów wytypowano kilka, odznaczających się dobrą wiarygodnością i stosunkowo dużą uniwersalnością. Wykorzystując wytypowane metody wykonano badania aktywności pucolanowej konwencjonalnego popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego, popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego pochodzącego ze składowiska mieszaniny popiołowo-żużlowej, popiołu fluidalnego ze spalania węgla brunatnego oraz popiołu otrzymanego ze spalania węgla brunatnego w kotle pyłowym. Wykonano również badania aktywności pucolanowej różnych frakcji ziarnowych wymienionych popiołów.

2. Przegląd metod badania aktywności pucolanowej

2.1. Metody chemiczne

Metoda podana w normie ASTM C 379-65

Metoda ta polega na określaniu zawartości SiO_2 i Al_2O_3 rozpuszczalnych w roztworach zasadowych, a więc potencjalnie reaktywnych w stosunku do wodorotlenku wapniowego (1). Zaletami tej metody są łatwość jej wykonania, krótki czas potrzebny do przeprowadzenia badań (krótszy od 48 godzin) i co najważniejsze, uwzględnienie w analizowanych materiałach pucolanowych także zawartości aktywnego tlenku glinu ($\text{Al}_2\text{O}_{3\text{akt}}$), który w przypadku większości pucolan ma duży wpływ na ich aktywność. Metoda badawcza oparta na normie ASTM C 379-565 polega na wylugowywaniu z pucolany aktywnych składników (SiO_2 i Al_2O_3). W tym celu, do 1 g pucolany dodaje się 100 ml 1M zasady sodowej, a całość umieszcza na mieszadle magnetycznym. W trakcie mieszania, próbka jest ciągle podgrzewana i utrzymywana przez 1,5 h w temperaturze 80°C. Zastosowanie do ługowania SiO_2 i Al_2O_3 zasady sodowej o słabym stężeniu, pozwala na przeprowadzenie badania w warunkach pH zbliżonych do panujących w zaczynach cementowych. Natomiast podwyższona do 80°C temperatura

the pozzolanic activity in all aspects mentioned above. The best solution, when the reliable assessment is necessary, consists in the pozzolanic activity determination by the two or three complementary method.

The methods of pozzolanic activity determination can be generally classified as follows:

- Chemical methods consisting in the determination of particular active components (silica and alumina soluble in basic solutions), or in the determination of calcium hydroxide bound by silica and alumina; the investigation of the rate of reaction between the pozzolanas and calcium hydroxide is considered as a chemical method too,
- Physical methods based on the determination of the effect of pozzolan on the strength of cement,
- Instrumental methods in which the effect of pozzolanic additive on the course of cement hydration is studied.

The review of the methods of pozzolanic activity determination, based upon the many year experience of authors, is presented in this work. Some of them are recommended as the most reliable and relatively universal. The pozzolanic activity of conventional fly ash from the black coal combustion, material from the fly ash – slag storage yard, fly ash from the brown coal combustion in fluidized bed and, finally, the fly ash from the brown coal combustion in pulverized fuel fired furnace was investigated. The pozzolanic activity of various fractions of these materials was also examined.

2. Review of the pozzolanic activity determination methods

2.1. Chemical methods

According to the ASTM C 379-65 standard

This method consists in the determination of SiO_2 and Al_2O_3 soluble in basic solutions and therefore potentially reactive in relation to calcium hydroxide (1). This method is easy to perform in relatively short period of time (less than 48 hours) and, what is the most important feature, the active alumina content ($\text{Al}_2\text{O}_{3\text{act}}$) is analyzed separately. In most cases the pozzolanic activity is strongly affected by alumina content. The analytical procedure based upon the ASTM C 379-565 standard consists in leaching the active components (SiO_2 and Al_2O_3) from the material. For this purpose 1g of analyzed material is introduced to the 100 ml batch of 1M sodium hydroxide solution and mixed with help of magnetic stirrer. The suspension is heated during stirring to 80°C and conditioned at this temperature for 1.5h. The sodium hydroxide relatively weak solution used in SiO_2 and Al_2O_3 extraction reveals the pH value similar to that in hydrating cement paste. At higher temperature - 80°C, the migration of active components occurs effectively in a short time. The active silica and alumina content are determined in the filtrate thus produced. The oxides are separated by acidification with HCl, resulting in the precipitation of silica. The precipitate is subsequently calcined at temperature 1100-1150°C.

sprzyja szybszemu przechodzeniu do roztworu składników aktywnych. Po przesączeniu mieszaniny, w roztworze oznacza się zawartości krzemu i glinu. W tym celu roztwór zakwasza się HCl, co powoduje strącenie krzemionki. Po oddzieleniu krzemionki, osad praży się w temperaturze 1100-1150°C i oznacza wagowo SiO₂, zaś w przesączu oznacza się zawartość glinu za pomocą miareczkowania.

Przedstawiona w normie ASTM C 379-565 metoda została przez autorów pracy zmodyfikowana w dwóch punktach :

- zwiększono czas ługowania do 1,5 godziny w temperaturze 80 °C; pozwala to na pełniejsze wylugowanie składników aktywnych, a nie powoduje jeszcze przechodzenia do roztworu krzemu i glinu z faz nie mających właściwości pucolanowych,
- przy rozdzielaniu z zakwaszonego roztworu krzemu i glinu, dodatkowo stałą pozostałość suszy się w temperaturze 120-125°C przez 1 godzinę, ponownie zwilża 10 ml kwasu solnego, rozciera pręcikiem, dodaje 1 gram chlorku amonowego i ogrzewa 10 minut na łaźni piaskowej.

Inne metody chemiczne

Do określania aktywności pucolanowej stosuje się również następujące metody chemiczne: opisane w normach PN-EN 197-1 i PN-EN 196-2, metodę opartą na rosyjskiej normie GOST 6269-56 (2), metodę Chapelle (3, 4), metodę hiszpańską (5-8), metodę Markeza (4, 10), metodę florentyńską (4, 11), metodę Jarrige'a i Ducreux (4, 12), metodę Guillaume'a (4, 13) oraz metodę rozpuszczania pucolan w roztworze Na₂CO₃ (14).

2.2. Metody oparte na pomiarze wytrzymałości

Metoda Fratini

Metoda Fratini wykorzystuje wzrost szybkości reakcji pucolanowych, w przypadku przechowywania zapraw z dodatkami pucolan w wodzie w temperaturze około 50°C (18, 19). W metodzie Fratini wykonuje się dwie serie zapraw normowych, w których część cementu (od 15 do 50%) zastępuje się pucolaną. Jedną serię zapraw przechowuje się przez 7 dni w warunkach normowych, natomiast drugą serię, po pięciu dniach przechowywania w warunkach normowych, umieszcza się na dwie doby w termostатовanym pojemniku wypełnionym wodą w temperaturze 50°C. Po siedmiu dniach dojrzewania, oznacza się wytrzymałość próbek z obu serii. Różnice wytrzymałości na ściskanie próbek przechowywanych dwa dni w wodzie w temperaturze 50°C w stosunku do próbek dojrzewających cały czas w warunkach normowych, świadczą o aktywności pucolanowej dodatku.

Metodę Fratini zmieniono przyspieszając przeniesienie próbek do wody o temperaturze 50°C do 72 godzin (3 doby). Zwiększenie czasu dojrzewania próbek w temperaturze 50°C powinno wpłynąć na wzrost wytrzymałości próbek z dodatkiem pucolan i umożliwić lepszą ocenę jej aktywności.

The active SiO₂ is determined by weight method and the alumina present in the filtrate by titration respectively.

The procedure given in the ASTM C 379-565 standard was modified by the authors in the following way:

- The leaching of active components of pozzolan was performed during the 1.5 hours at temperature 80°C, instead of 1 hour at temperature 75°C, as it is recommended in the ASTM C 379-565 standard; in such a way the transfer to the solution of active silica and alumina only is more effective; the silica and alumina from the crystalline structures are not washed out,
- When the active silicon and aluminum oxides are separated from the acid solution, the solid residue is dried at 120-125°C for 1 hour, then re-wetted with 10 ml HCl solution, ground with a glass rod, supplied with 1g ammonium chlorate and heated 10 min. on the sand bath; this operation does not occur in the ASTM C 379-565 standard; however, in such a way the solid residue – active silica - is better separated from active alumina in the liquid phase.

Other chemical methods

The pozzolanic activity can be determined by the other chemical methods, viz.: the pozzolanic activity according to the PN-EN 197-1 and PN-EN 196-2 standard, the method based on the Russian GOST 6269-56 standard (2), Chapelle method (3, 4), Spanish method (5-8), as well as the methods proposed by Markez (4, 10), Masazza (4, 11), Jarrige and Ducreux (4, 12), Guillaume (4, 13) and, finally the method with resolution of pozzolan in Na₂CO₃ solution (14).

2.2. Strength determination methods

Strength determination method by Fratini

In this method the increase of the pozzolanic reaction rate at higher temperature is an important factor. The samples produced using pozzolanic material are stored in water at 50°C (18, 19). In the primary version of Fratini method the two series of standard bars are manufactured in which some parts of cement (from 15 to 50%) are replaced by pozzolan. One series is stored in standard conditions for 7 days, the other one, after 5 day storage in standard conditions, is transferred for two days to the water at temperature 50°C. The strength measurements are performed after 7 days, and the differences of compressive strength at particular pozzolanic additive content are the function of pozzolanic activity.

The procedure of strength determination method thus proposed was modified by the authors in one significant aspect:

The transfer of the bars to the water at temperature 50°C takes place after 72 hours (3 days) from their formation, not after 120 hours (5 days), as it is recommended in the original method, proposed by Fratini; 48 hours longer curing at temperature 50°C results in the substantial growth of compressive strength, and consequently, the assessment of pozzolanic activity is more reliable.

Oznaczanie aktywności pucolanowej zgodnie z normą PN-EN 450-1

Metoda ta polega na badaniu zapraw z 25% dodatkiem popiołów lotnych do cementu. Według tej normy popiół lotny ma odpowiednią aktywnością pucolanową, gdy zaprawy z jego dodatkiem osiągają po 28 dniach 75%, a po 90 dniach 85% wytrzymałości na ściskanie zapraw kontrolnych.

Inne metody oparte na oznaczeniu wytrzymałości

Z innych metod fizycznych wymienić należy: amerykańskie podane w normach ASTM C 618 (16) oraz ASTM 1240-98, angielską BS 3892 (17), włoską (4, 20), jugosłowiańską (4, 22), Graffa (4, 23), hydrotermalną (24), a także ocenę aktywności pucolanowej na podstawie współczynnika wytrzymałości (25).

2.3. Metody instrumentalne

Metoda oparta na analizie termicznej

Zastosowanie analizy DTA/TG do badania aktywności pucolanowej polega na oznaczeniu w zaczynie cementowym z dodatkiem pucolany zawartości wodorotlenku wapnia (4, 26-28). Jak wiadomo aktywne pucolany mogą bardzo znacznie zmniejszyć zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w zaczynie po dłuższym czasie twardnienia.

Inne metody instrumentalne

Do wyznaczania aktywności pucolanowej stosuje się również następujące metody instrumentalne: rentgenografię zaczynów cementowych (29), konduktometrię (30-32), kalorymetrię (6, 33) oraz pomiar ciepła zwilżania (3, 34).

3. Wybór metod do określania aktywności pucolanowej popiołów

W oparciu o wcześniejsze doświadczenia, badania aktywności pucolanowej popiołów oparto na dwóch metodach, pozwalających na dobrą i szybką ocenę tej właściwości. Są to, chemiczna metoda podana w ASTM C 379-56 oraz fizyczna metoda Fratiniego. W przypadku obydwu metod, na podstawie licznych doświadczeń, wprowadzono pewne zmiany, które opisano w punktach 2.2. i 2.3. W celu uzyskania pełniejszej oceny aktywności pucolanowej popiołów wykonano także badania metodą opisaną w PN-EN 450-1.

Badania aktywności pucolanowej poprzedzono analizami chemicznymi popiołów i poszczególnych ich frakcji.

Próbki popiołów oznaczono następująco:

- PK – konwencjonalny popiół lotny ze spalania węgla kamiennego,
- PM – mieszanka popiołowo-żużlowa,
- PF – popiół ze spalania węgla brunatnego,
- PB – popiół lotny z konwencjonalnego spalania węgla brunatnego.

Assessment of pozzolanic activity according to the PN-EN 450-1 standard

In the PN-EN 450-1 standard the method of the assessment of pozzolanic activity in relation to the fly ash used as mineral component of concrete mixture is given (15). The procedure consists in testing the reference mortars without fly ash together with the 25% cement replacement by the fly ash containing ones. According to the PN-EN 450-1 standard, the acceptable level of pozzolanic activity is attained when the 28 day compressive strength of cement - fly ash mortar constitutes 75% of the value for the control sample and after 90 days – 85% respectively.

Other methods based on the compressive strength tests PN-EN 450-1

The assessment of pozzolanic activity can be done by means of the following physical methods: according to the ASTM C 618 (16) standard, based on the British BS 3892 (17) standard, traditional Italian method (4, 20), according to the ASTM 1240-98 standard, Yugoslavian method (4, 22), Graff method (4, 23) hydrothermal method (24), as well as the pozzolanic activity assessment based upon the special strength factor (25).

2.3. Instrumental methods

Differential thermal analysis and thermogravimetric analysis (DTA/TG) of cement pastes

The DTA/TG methods of the assessment of pozzolanic activity is based on the analysis of cement pastes with pozzolans subjected to heating (4, 26-28). Due to these methods, the content of calcium hydroxide, being one of the main hydration products, can be precisely analyzed. As higher the pozzolanic activity of tested material, as higher the percentage of consumed $\text{Ca}(\text{OH})_2$, present in the paste. Therefore, the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content originated from the calcium silicate cement phases hydratists, does not increase but decreases (generally between 7 and 28 days of hydration).

Other instrumental methods

The following instrumental techniques can be helpful in the assessment of pozzolanic activity: the quantitative X-ray diffraction (QXRD) (29), conductometric methods (30-32), calorimetric method (6, 33), as well as the method based on measurement of the heat of wetting attributed to the pozzolanic material (3, 34).

3. Selection of the method of assessment of pozzolanic activity for fly ash

The studies of the fly ash pozzolanic activity were performed, based upon our previous experiences, by means of the two methods, giving the possibility to asses quickly and effectively the properties of materials. These are the chemical method related to the ASTM C 379-56 standard and the Fratinini method. These two methods

4. Skład chemiczny badanych popiołów

Składniki główne popiołów (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O) oraz straty prażenia oznaczono zgodnie z normą PN-EN 196-2, zaś zawartości składników drugorzędnych określono metodą spektrometryczną. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tablicach 1 i 3. Natomiast w tablicy 2 podano skład chemiczny cementu zastosowanego w metodach Fratiniego i zgodnej z PN-EN 450-1.

5. Badanie aktywności pucolanowej popiołów

Wyniki badań aktywności popiołów metodą podaną w ASTM C 379-56, przedstawiono w tablicy 4. W tej samej tablicy podano wyniki uzyskane metodami Fratiniego oraz opisaną w PN-EN 450-1.

were modified, as mentioned above, during our experiments with pozzolanas, which have been carried out for many years.

In order to verify the results relating to the assessment of the fly ashes pozzolanic activity, the additional tests were carried out according to the PN-EN 450-1 standard.

The chemical analysis of fly ash materials and of particular grain size fraction were carried out prior to the pozzolanic activity studies.

The following sample notation was accepted:

- PK – conventional fly ash from the black coal combustion,
- PM – the fly ash – slag mixture,
- PF – fly ash from the brown coal combustion in fluidized bed,
- PB – conventional fly ash from the brown coal combustion.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW I ICH FRAKCJI ZIARNOWYCH

THE PERCENTAGE OF BASIC COMPONENTS IN PARTICULAR GRAIN SIZE FRACTIONS OF FLY ASH

Rodzaj popiołu Sample notation	Zaw. frakcji Content %	Zawartość składnika, Percentage of component %								
		str. pr.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O
PK	100,00	3,06	52,06	27,85	6,12	3,00	1,70	0,38	2,53	0,76
PK 0-15 μm	20,27	5,16	49,85	28,32	5,04	2,89	1,76	0,19	2,80	1,11
PK 10-30 μm	26,79	3,14	51,63	27,88	5,84	3,37	1,78	0,46	2,44	0,79
PK 30-45 μm	6,70	2,64	51,81	27,88	6,44	3,33	1,73	0,36	2,46	0,69
PK 45-63 μm	5,07	1,81	52,98	28,20	6,56	3,04	1,69	0,24	2,42	0,61
PK 63-100 μm	7,66	1,64	53,54	28,49	6,36	2,80	1,63	0,17	2,45	0,57
PK >100 μm	33,51	1,28	53,96	27,85	7,65	2,86	1,68	0,14	2,40	0,54
PM	100,00	6,22	51,24	23,57	8,47	3,32	2,10	0,21	2,19	0,75
PM 0-15 μm	9,82	11,77	45,20	26,31	5,03	3,59	1,88	0,19	2,67	1,04
PM 15-30 μm	15,88	7,32	48,67	26,67	6,64	3,07	1,86	0,18	2,46	0,91
PM 30-45 μm	4,18	5,17	50,24	26,34	7,67	3,06	2,09	0,16	2,34	0,78
PM 45-63 μm	6,92	4,36	50,92	26,04	8,09	3,14	2,17	0,13	2,32	0,74
PM 63-100 μm	3,22	3,65	51,34	24,45	9,92	3,33	2,34	0,18	2,19	0,68
PM >100 μm	59,98	5,22	52,99	21,47	10,22	3,39	2,21	0,23	1,95	0,63
PF	100,00	2,85	34,61	22,56	5,87	20,35	1,96	7,18	1,64	1,34
PF 0-15 μm	28,44	2,56	30,55	22,23	5,13	22,93	2,52	9,50	1,41	1,48
PF 10-30 μm	28,48	3,98	31,75	20,48	5,94	25,15	1,80	6,91	1,39	1,13
PF 30-45 μm	13,32	2,34	40,30	25,34	6,92	15,08	1,57	3,85	1,84	1,09
PF 45-63 μm	8,50	1,38	43,82	27,48	6,43	10,69	1,35	3,64	2,18	1,28
PF 63-100 μm	16,52	1,00	44,41	27,03	5,65	10,30	1,23	4,77	2,28	1,54
PF >100 μm	4,74	1,26	38,41	21,99	5,12	17,00	1,24	10,14	1,77	1,45
PB	100,00	0,78	50,75	6,09	5,97	24,76	3,57	6,19	0,46	0,11
PB 0-15 μm	19,35	1,27	13,83	7,00	3,47	48,30	6,66	16,81	0,35	0,19
PB 10-30 μm	17,84	0,38	21,67	7,84	5,52	46,04	6,41	9,58	0,33	0,13
PB 30-45 μm	10,27	0,22	30,94	8,38	8,73	37,52	5,31	6,18	0,57	0,13
PB 45-63 μm	8,03	0,21	44,68	8,99	10,06	25,44	3,78	4,16	0,83	0,14
PB 63-100 μm	9,48	0,62	64,56	7,99	9,12	11,55	1,95	2,00	0,93	0,13
PB >100 μm	35,03	0,04	88,87	1,83	5,97	2,08	0,35	0,34	0,22	0,04

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU CEM I 42,5R

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT CEM I 42.5R

Zawartość składnika, Content of particular component %								
str. pr. L.O.I.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
2,89	20,51	4,45	2,31	63,40	1,88	3,19	0,96	0,17

Tablica 3 / Table 3

ZAWARTOŚĆ SKŁADNIKÓW DRUGORZĘDNYCH W POPIOŁACH I ICH FRAKCJACH ZIARNOWYCH

THE PERCENTAGE OF MINOR COMPONENTS IN PARTICULAR GRAIN SIZE FRACTIONS OF FLY ASH

Rodzaj popiołu Type of fly ash	Zaw. frakcji Content of fraction %	Zawartość składników / Percentage of component, %										
		P ₂ O ₅	TiO ₂	Mn ₃ O ₄	SrO	ZnO	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	BaO	NiO	CuO
PK	100,00	0,686	1,344	0,070	0,086	0,028	0,057	0,028	0,054	0,148	0,018	0,012
PK 0-15 µm	20,27	0,855	1,396	0,065	0,096	0,062	0,079	0,036	0,058	0,157	0,028	0,028
PK 10-30 µm	26,79	0,733	1,408	0,067	0,094	0,024	0,062	0,029	0,060	0,150	0,019	0,010
PK 30-45 µm	6,70	0,711	1,408	0,068	0,091	0,018	0,054	0,028	0,058	0,152	0,019	0,041
PK 45-63 µm	5,07	0,648	1,348	0,071	0,084	0,013	0,053	0,027	0,052	0,138	0,018	0,007
PK 63-100 µm	7,66	0,590	1,317	0,072	0,078	0,013	0,047	0,025	0,046	0,142	0,015	0,007
PK >100 µm	33,51	0,578	1,255	0,084	0,067	0,011	0,040	0,023	0,042	0,136	0,014	0,007
PM	100,00	0,423	1,077	0,113	0,049	0,019	0,042	0,021	0,041	0,123	0,013	0,009
PM 0-15 µm	9,82	0,680	1,218	0,082	0,072	0,054	0,061	0,036	0,043	0,155	0,027	0,016
PM 15-30 µm	15,88	0,484	1,326	0,084	0,073	0,024	0,054	0,030	0,053	0,145	0,018	0,010
PM 30-45 µm	4,18	0,439	1,246	0,100	0,066	0,016	0,050	0,025	0,051	0,140	0,015	0,010
PM 45-63 µm	6,92	0,422	1,205	0,103	0,060	0,015	0,046	0,024	0,048	0,133	0,015	0,014
PM 63-100 µm	3,22	0,390	1,098	0,126	0,049	0,012	0,038	0,025	0,043	0,121	0,010	0,014
PM >100 µm	59,98	0,353	0,941	0,123	0,037	0,010	0,035	0,018	0,038	0,112	0,010	0,008
PF	100,00	0,082	1,325	0,048	0,018	0,017	0,026	0,015	0,035	0,063	0,010	0,001
PF 0-15 µm	28,44	0,087	1,362	0,032	0,027	0,017	0,034	0,021	0,032	0,060	0,011	0,001
PF 10-30 µm	28,48	0,077	1,189	0,041	0,024	0,017	0,022	0,014	0,031	0,058	0,009	0,000
PF 30-45 µm	13,32	0,085	1,352	0,051	0,014	0,018	0,023	0,016	0,037	0,067	0,010	0,000
PF 45-63 µm	8,50	0,089	1,420	0,056	0,012	0,018	0,021	0,017	0,043	0,072	0,008	0,000
PF 63-100 µm	16,52	0,089	1,446	0,063	0,014	0,019	0,017	0,013	0,046	0,063	0,009	0,000
PF >100 µm	4,74	0,085	1,291	0,062	0,019	0,021	0,023	0,012	0,047	0,057	0,006	0,000
PB	100,00	0,180	0,525	0,329	0,111	0,006	0,012	0,011	0,026	0,128	0,002	0,000
PB 0-15 µm	19,35	0,314	0,626	0,651	0,226	0,018	0,018	0,020	0,024	0,225	0,004	0,000
PB 10-30 µm	17,84	0,297	0,713	0,615	0,219	0,007	0,017	0,013	0,029	0,220	0,004	0,000
PB 30-45 µm	10,27	0,253	0,793	0,522	0,173	0,004	0,018	0,016	0,034	0,199	0,003	0,000
PB 45-63 µm	8,03	0,203	0,810	0,351	0,125	0,003	0,018	0,017	0,037	0,154	0,004	0,002
PB 63-100 µm	9,48	0,114	0,688	0,166	0,049	0,003	0,011	0,011	0,037	0,081	0,003	0,000
PB >100 µm	35,03	0,023	0,190	0,035	0,000	0,001	0,002	0,002	0,027	0,007	0,002	0,000

6. Omówienie wyników

Uzyskane wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

Składy chemiczne popiołów wykazują różnice generalnie odpowiadające warunkom ich otrzymywania. Konwencjonalny popiół lotny ze spalania węgla kamiennego (PK) ze względu na równoczesne spalanie niewielkich ilości biomasy, ma stosunkowo znaczną za-

4. Chemical composition of fly ash

The main components (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₃, Na₂O, K₂O) and loss on ignition were determined according to the PN-EN 196-2 standard „Methods of testing cement. Part 2: Chemical analysis of cement”; the traces were determined by means of the ICP spectrometer. The results are presented in Tables 1 and 3. In Table 2 the chemical composition of reference cement applied

Tablica 4 / Table 4

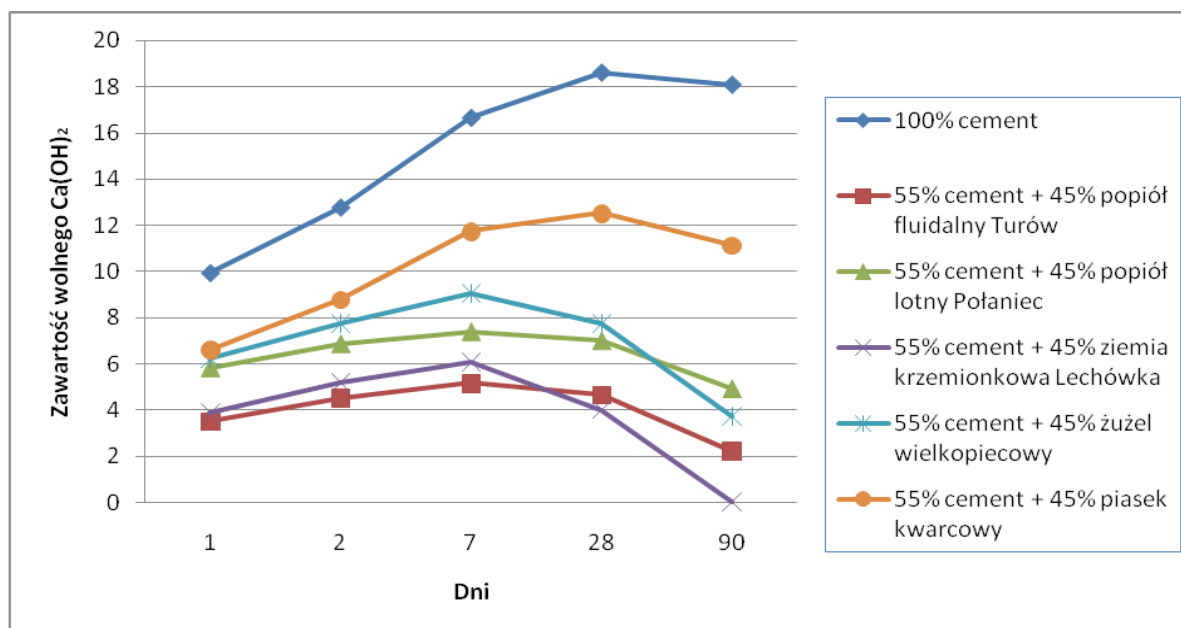
WYNIKI BADAŃ AKTYWNOŚCI PUCOLANOWEJ ZMODYFIKOWANYMI METODAMI ASTM C 379-565 I FRATINIEGO ORAZ WEDŁUG PN-EN 450-1

THE ASSESSMENT OF POZZOLANIC ACTIVITY BY MODIFIED ASTM C 379-565 METHOD, FRATINI METHOD AND PN-EN 450-1 STANDARD

Rodzaj popiołu Type of fly ash	Metoda ASTM zawartość składników aktywnych Content of active components according to ASTM %			Metoda Fratini wytrzymałość na ściskanie, MPa zapraw z dodatkiem 30 % popiołu Fratini method compressive strength of mortars with 30% fly ash MPa			PN-EN 450-1 % w stosunku do cementu Test according to PN-EN 450-1 Rc/Rcref, %	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	7 dni normowo 7 days in standard conditions	3 dni normowo + 4 dni w 50°C 3 days in standard conditions + 4 days at 50°C	różnica difference	po 28 dniach after 28 day curing	po 90 dniach after 90 day curing
PK	9,27	4,10	13,83	25,3	38,7	13,4	76,4	89,8
PK 0-15 µm	13,10	4,05	17,15	29,4	51,9	22,5	88,1	106,0
PK 15-30 µm	8,55	2,72	11,27	23,9	33,0	9,1	76,4	92,4
PK 30-45 µm	8,11	2,36	10,47	21,8	28,5	6,7	73,0	81,5
PK 45-63 µm	7,88	1,93	9,81	18,8	24,4	5,6	65,8	67,9
PK 63-100 µm	7,55	2,01	9,56	17,8	21,7	3,9	60,1	63,5
PK >100µm	7,06	1,93	8,99	16,4	19,6	3,2	64,2	67,9
PM	8,16	2,67	10,83	21,5	26,4	4,9	70,8	87,3
PM 0-15µm	11,40	4,50	15,90	28,7	46,9	18,2	89,8	110,6
PM 15-30 µm	7,91	2,40	10,31	24,0	32,1	8,1	70,4	89,4
PM 30-45 µm	7,75	2,15	9,90	19,4	24,1	4,7	63,4	82,2
PM 45-63 µm	7,18	2,24	9,42	19,5	22,4	2,9	59,6	80,9
PM 63-100 µm	6,69	1,78	8,47	18,9	20,3	1,4	57,7	79,5
PM >100µm	6,90	1,66	8,56	17,1	18,8	1,7	53,6	77,3
PF	15,74	11,44	27,17	36,9	50,7	13,8	116,4	107,7
PF 0-15 µm	11,57	10,08	21,65	42,2	58,7	16,5	129,2	125,9
PF 15-30 µm	14,89	11,15	26,04	40,8	59,0	18,2	122,4	115,8
PF 30-45 µm	19,48	11,75	31,23	37,0	45,3	8,3	109,7	105,4
PF 45-63 µm	18,52	12,23	30,75	34,8	42,3	7,5	110,6	104,0
PF 63-100 µm	12,45	10,89	23,34	30,8	38,8	8,0	102,1	104,3
PF >100µm	10,56	8,87	19,43	24,7	30,2	5,5	95,0	98,3
PB	1,90	1,60	3,50	22,3	27,4	5,1	74,8	82,0
PB 0-15 µm	1,13	1,88	3,01	25,3	46,6	21,3	91,4	102,9
PB 15-30 µm	1,18	1,75	2,93	26,3	34,8	8,5	89,6	101,2
PB 30-45 µm	2,39	2,38	4,77	23,3	28,5	5,2	67,7	74,7
PB 45-63 µm	2,53	2,30	4,83	20,3	24,9	4,6	61,6	72,5
PB 63-100 µm	5,16	2,48	7,64	18,4	21,8	3,4	66,3	65,0
PB >100µm	3,28	1,02	4,30	19,1	21,5	2,4	64,2	66,2

wartość fosforu [0,6–0,8% P₂O₅]. Mieszanina popiołowo-żużlowa (PM), zawierająca PK ma skład chemiczny zbliżony do składu tego popiołu. Popiół fluidalny ze spalania węgla brunatnego (PF) zawiera fazy CaSO₄, CaO, CaCO₃, związane z odsiarczaniem gazów spalinowych przy zastosowaniu mączki wapiennej. W związku

in the experiments according to the Fratini method and the test following the PN-EN 450-1 standard.



Rys. 1. Zawartości Ca(OH)_2 w zaczynach cementowych z różnymi dodatkami, określone na podstawie analiz DTA/TG

Fig. 1. Ca(OH)_2 content in cement pastes with different additives, according to DTA/TG analysis

z tym popiół ten zawiera około 20% CaO i ponad 7 % SO_3 , co zmniejsza zawartość składników podstawowych. Popiół lotny ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych (PB) zawiera dużo CaO (około 25%) oraz znaczną ilość SO_3 (więcej od 6 %), co jest związane z wapiennymi i siarczanowymi składnikami skały płonnej, występującej w tym węglu.

Analizy chemiczne składników podstawowych i drugorzędnych pokazują, że w zdecydowanej większości przypadków poszczególne frakcje popiołów mają zróżnicowany skład chemiczny. Może to mieć duże znaczenie w przypadku rozważania możliwości zastosowania różnych frakcji tych popiołów do produkcji materiałów budowlanych.

Rodzaje badanych popiołów w sposób zasadniczy różnią się aktywnością pucolanową. Najwyższą aktywność pucolanową ma popiół fluidalny ze spalania węgla brunatnego (PF). Popiół ten ma znacznie lepsze własności pucolanowe od konwencjonalnych popiołów lotnych, pochodzących ze spalania węgla kamiennego w tradycyjnych paleniskach pyłowych (PK). Z kolei, popiół lotny ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych (PB) ma bardzo małą aktywność pucolanową. Mieszanka popiołowo-żużłowa (PM), ze względu na skład ziarnowy i fazowy, ma mniejszą aktywność pucolanową od popiołu lotnego (PK), który wchodzi w jej skład.

Na podstawie badań poszczególnych frakcji popiołów stwierdzono, że w przypadku konwencjonalnej metody spalania (PK i PM), im drobniejsza jest frakcja ziarnowa tym większa jest jej aktywność pucolanowa i tym lepsza wytrzymałość cementu z jej dodatkiem. Natomiast w przypadku popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PF) oraz popiołu ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych (PB) aktywność pucolanowa drobnych cząstek jest inna. Popiół PF, w przeciwieństwie do konwencjonalnych popiołów lotnych,

5. Pozzolanic activity of fly ash

The results for particular combustion by-products and their fractions, according to the ASTM C 379-56 standard, are given in Table 4. In the same table the results based on the Fratini method and the method recommended by the PN-EN 450-1 standard are presented.

6. Discussion

The results of investigation allow to draw some conclusions dealing with the chemical composition and pozzolanic activity of fly ash and their particular grain size fractions.

The compositions of analyzed fly ashes differ; the differences can be attributed to the conditions of their formation. The conventional fly ash from the black coal combustion (PK), because of some amount of biomass burned together with coal, reveals relatively high content of phosphorus oxide (0,6–0,8% P_2O_5). The composition of fly ash – slag mixture (PM), containing the same fly ash, has similar composition. The fly ash from the brown coal combustion in fluidized bed (PF) is enriched with some phases, as CaSO_4 , CaO, CaCO_3 , originating from the flue gas desulfurization process with limestone meal. Consequently, in this fly ash there is over 20% CaO and over 7% SO_3 and therefore the contents of basic components are reduced. The fly ash from the brown coal combustion in pulverized fuel fired furnace (PB) reveals high CaO content (about 25%) and significant amount of SO_3 (over 6%). This should be attributed to the higher content of limestone and limestone-sulfate components of the gangue occurring in the coal.

The percentages of basic and minor components in particular fraction of the fly ashes reveal, in most cases, substantial differences.

ma większą zawartość składników aktywnych (aktywnych tlenków krzemu i glinu) we frakcji grubszej, złożonej z ziaren większych od 30 µm. Tymczasem, badania aktywności pucolanowej metodą Fratiniego i według normy PN-EN 450-1, a także normowe badania wytrzymałości pokazują, że lepsze własności cementu zapewnia frakcja drobniejsza – mniejsza od 30 µm, o mniejszej zawartości składników aktywnych niż frakcja o uziarnieniu większym od 30 µm. Można przypuszczać, że w tym przypadku skład ziarnowy popiołu ma znacznie większy wpływ na własności cementu, niż jego skład fazowy. Podobne uwagi dotyczą popiołu lotnego PB, ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych. Te zależności wpływają na brak korelacji wyników badań aktywności pucolanowej według ASTM, a metodą Fratiniego oraz normową podaną w PN-EN 450-1. Natomiast w przypadku badań konwencjonalnych popiołów lotnych, stwierdzono bardzo dobrą korelację wyników badań aktywności pucolanowej metodą opartą na normie ASTM C 379-565 oraz metodami Fratiniego i PN-EN 450-1.

Wyniki badań aktywności pucolanowej według normy PN-EN 450-1 pokazują, że popiół fluidalny PF ma wyraźnie lepsze właściwości, zaś konwencjonalny popiół lotny ze spalania węgla kamiennego PK spełnia wymagania normowe. Natomiast mieszanina popiołowo-żużlowa PMS i popiół lotny ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych PB nie spełniają wymagań normowych i wytrzymałość na ścislenie zapraw z ich dodatkiem w ilości 25 %, tak po 28 dniach jak i po 90 dniach.

Podziękowania

Praca wykonana w ramach projektu INITECH nr ZPB/61/65832/IT2/10 pt.: „Analiza uwarunkowań oraz badania możliwości wykorzystania wybranych ubocznych produktów spalania w budownictwie i inżynierii lądowej”

Literatura / References

1. F. M. Lea, The testing of pozzolanic cements, *Cement Technology*, 21-25 (1973).
2. K. Bakalarz, Metody określania aktywności pucolanowej dodatków do cementu, magisterska praca dyplomowa, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 1976.
3. L. Zabiegaj, Opracowanie metody oznaczania ciepła zwilżania popiołów lotnych z węgla kamiennego i brunatnego oraz określenie współzależności między ciepłem zwilżania a reaktywnością popiołów, *Prace Instytutu Przemysłu Wiążących Materiałów Budowlanych*, Opole 1975.
4. W. Roszczyński, Metody badania aktywności pucolanowej, *Skrypty Uczelniane Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie*, SU Nr 1656, 98-112, Kraków 2003.
5. M. I. Sanches de Rojas, J. Rivera, M. Frías, Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 945–949 (1999).
6. M. Frías, M. I. Sanches de Rojas, J. Cabrera, The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars, *Cem. and Concr. Res.*, **30**, 209–216 (2000).
7. A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, E. F. Irassar, Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays, *Cem. Concr. Comp.*, **37**, 319-327 (2013).

This should be taken into account as the applicability of fractioned fly ash is discussed.

The fly ashes reveal various pozzolanic activity. The highest pozzolanic activity can be attributed to the fly ash from the brown coal combustion in fluidized bed (PF). This fly ash has much better pozzolanic properties than the conventional fly ash generated in the pulverized fuel fired furnaces (PK). In turn, the fly ash from the brown coal combustion in pulverized fuel fired furnace (PB) shows very poor pozzolanic activity. The fly ash – slag mixture, because of the grain size and phase composition, reveals lower pozzolanic activity than the fly ash (PK) being the component of this mixture.

It has been found, on the base of the results for particular grain size fractions, that in the case of conventional combustion (PK and PM), as finest grain size fraction, as higher the pozzolanic activity and strength of composite binder. On the other hand, in case of fly ash from the brown coal combustion in fluidized bed (PF) and fly ash from the brown coal combustion in pulverized fuel fired furnace, the pozzolanic activity of the finest fractions are quite different. In the PF material, opposite to the conventional combustion by-products, the active pozzolanic components (active silica and alumina) are placed in the coarser fraction, composed of grains larger than 30 µm. However, the pozzolanic activity assessment according to the Fratinini method or to the method recommended by the PN-EN 450-1 standard, as well as the standard strength measurements, prove the better effect observed with application of fine fraction, below 30 µm, having lower level of active pozzolanic components. This would suggest the more significant influence of the fineness of fly ashes than the effect of chemically active components percentage. The same phenomenon is observed in the case of the fly ash from the brown coal combustion in pulverized fuel fired furnace (PB). This is the source of discrepancies between the results of pozzolanic activity assessment obtained by means of ASTM C 379-565 standard method and the strength methods – the Fratinini method and PN-EN 450-1 standard. On the other side, very good correlation between the results of pozzolanic activity assessment obtained by means of these methods was found in the case of the fly ashes generated in conventional installations.

The pozzolanic activity results according to the PN-EN 450-1 standard for the fly ash from the brown coal combustion in fluidized bed (PF) are significantly higher than the standard requirements, while the fly ash from the black coal combustion in conventional installation (PK) complies exactly with these requirements. Unfortunately, neither the fly ash – slag mixture PMS, nor the fly ash from the brown coal combustion in pulverized fuel fired furnace meet these standard indices (the 28 day compressive strength of mortar with 25% cement replacement by combustion by-products should constitute 75% of the value for the control sample and after 90 days – 85% respectively).

The high pozzolanic activity of the fly ash from the brown coal combustion in fluidized bed PF and fairly good activity of the conventional fly ash PK has been proved additionally by the results of Ca(OH)₂ content, determined in DTA/TG measurements in

8. S. H. Lee, E. Sakai, M. Daimon, W. K. Bang, Characterization of fly ash directly collected from electrostatic precipitator, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1791–1797 (1999).
9. M. Frías, E. Villar-Cociña, M. I. Sanches de Rojas, E. Valencia-Morales, The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetic constants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-clay ash/lime systems: Application of a kinetic-diffusive model, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 2137–2142 (2005).
10. G. Malquori, Portland-pozzolan cement, 4th ICCI, 983-1006, Washington 1962.
11. F. Masazza, Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements, *Il Cemento*, **73**, 3–38 (1976).
12. J. Jambor, A new method for the determination of the pozzolanic activity, *Revue Mater. Constr.*, **56**, 240-256 (1962).
13. L. Guillaume, Pozzolanic activity of fly ashes in portland and slag cements, *Silicates Industrielle*, **28**, 297-300 (1963).
14. I. Teoreanu, M. Muntean, Correlazione tra le caratteristiche chimico-fisiche della cenere volante e le proprietà meccaniche delle malte contenenti cenere, *Il Cemento*, **92**, 29-38 (1995).
15. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, Polski Cement Kraków, PWN Warszawa 2010.
16. A. R. Pourkhorshidi, N. Najimi, T. Parhizkar, F. Jafarpour, B. Hillemeier, Applicability of the standard specifications of ASTM C 618 for evaluation of natural pozzolans, *Cem. Concr. Comp.*, **32**, 794-800 (2010).
17. S. Donatello, M. Tyrer, C. R. Cheeseman, Comparison of test methods to assess pozzolanic activity, *Cem. Concr. Comp.*, **32**, 121-127 (2010).
18. J. Forest, E. Demoulian, Evaluation of the activity of fly ashes and pozzolans, *Revue Materiaux Construction*, **57**, 312-317 (1963).
19. W. Roszczynialski, K. Gustaw, Activity of fly ashes used as a pozzolanic admixture to cement, 8th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 4, pp. 257-262, Rio de Janeiro 1986.
20. V. Sabatelli, R. Sersale, V. Amicarelli, Researches on the lime-pozzolana pastes constitution cured for a long time in fresh water, *Naz. Soc. Lett. Sci. Fis. Mat.*, Vol. 34, pp. 243-252, Naples 1967.
21. S. K. Agarwal, Pozzolanic activity of various siliceous materials, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1735–1739 (2006).
22. V. Tufegdžić, Svojstva aktivnih tufova i mogućnosti njihove upotreba u gradje vinastvu, Tehnološki Fakultet Svenčilišta u Beogradu, Beograd 1958.
23. F. Masazza, U. Costa, Aspects of the pozzolanic activity and and properties of pozzolanic cements, *Il Cemento*, **76**, 3–18 (1979).
24. A. D. Amin, M. Ramez, H. El-Didamony, A. M. Kandeel, Relationship between type of pozzolana and compressive strength of the autoclaved pastes of blended cement, *Il Cemento*, **91**, 175-185 (1994).
25. X. Pu, Investigation on pozzolanic effect of mineral additives in cement and concrete by specific strength index, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 951–955 (1999).
26. W. Roszczynialski, Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **70**, 387-392 (2002).
27. K. A. Gruber, S. L. Sarkar, Exploring the pozzolanic activity of high reactivity metakaolin, *World Cement Research and Development*, **15**, 78-80 (1996).
28. A. M. Amin, B. A. Sabrah, H. El-Didamony, Pozzolanic activity of amorphous silica, *Silicates Industrielle*, **57**, 77-82 (1992).

the hardened cement pastes. Based upon these results one can assume the positive effect of PF and PK fly ash addition, as the corrosion resistance, and consequently, the durability of cement composites is considered.

29. M. Cheriaf, J. Cavalcante Rocha, J. Péra, Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1387–1391 (1999).
30. M. P. Luxán, F. Madruga, J. Saavedra, Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement, *Cem. Concr. Res.*, **19**, 63–68 (1989).
31. B. Uzal, L. Turanh, H. Yücel, M. C. Göncüoğlu, A. Culfaz, Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and non-zeolitic pozzolan, *Cem. Concr. Res.*, **40**, 398–404 (2010).
32. J. Paya, M. V. Borrachera, J. Monzo, E. Peris-Mora, F. Amaltjour, Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 41–49 (2001).
33. S. Wild, J. M. Khatib, A. Jones, Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised MK concrete, *Cem. Concr. Res.*, **26**, 1537–1544 (1996).
34. W. Kurdowski, S. Peukert, Przyczynek do oceny własności pucolanowych popiołów lotnych, *Cement Wapno Gips*, **36**, 7-8, 14-16 (1969).
35. W. Roszczynialski, Badania aktywności pucolanowej próbek 4-ech popiołów lotnych metodą ASTM C 379-56 i metodą według Polskich Norm PN-EN 197-1 oraz PN-EN 196-2, a także ocena wiarygodności wymienionych metod, Eurocement Consulting Group, Kraków 2005.
36. W. W. Kubiak, J. Gołaś, Instrumentalne metody analizy chemicznej, *Skrypty Uczelniane Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie*, str. 239 – 247, Kraków 2005.

Wykorzystane normy

Polska Norma PN-EN 197-1 „Cement. Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”, PKN, Warszawa 2002.

Polska Norma PN-EN 196-2 „Metody badania cementu. Analiza chemiczne cementu”, PKN, Warszawa 1996.

American Society for Testing Materials ASTM C 379-56 “Standard Specification for Fly Ash and other Pozzolans for Use in Cement and Concrete”, Washigton 1956.

Gosudarstwiennyj Standard GOST 6269-56 „Opriedielenije pucolanowej aktywnosti matieriałow”, Moskwa 1956.

Polska Norma PN-EN 450-1 „Popiół lotny do betonu. Część 1. Definicje specyfikacje i kryteria zgodności”, PKN, Warszawa 2006

American Society for Testing Materials ASTM C 618 “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolans for Use in Concrete”, Conshohocken PA 2003.

British Standard BS 3892 “Pulverised Fuel Ash. Part 1. Specification for Pulverised Fuel Ash for Use with Portland Cement”, London 1997.

American Society for Testing Materials ASTM 1240-1998 “Standard specification for silica fume use as a mineral admixture in hydraulic cement, concrete mortar and grout”, Washington 2000.