

Kierunki poprawy właściwości popiołów lotnych wapiennych

Methods of improvement of calcareous fly ash

1. Wprowadzenie

Pomimo, że popioły lotne są materiałem dostatecznie rozpoznawanym i szeroko wykorzystywany na świecie, trwają nadal badania naukowe nad znalezieniem nowych zastosowań, które pozwolą na szersze wykorzystanie tego odpadu. W wielu doniesieniach naukowych spotykane są informacje o nowych rozwiązaniach pozwalających na zwiększenie kierunków zastosowania popiołów lotnych. Podejmowane są również działania w celu wyeliminowania niekorzystnych właściwości niektórych popiołów, szczególnie poprzez zmianę stopnia rozdrobnienia, w celu doprowadzenia do zgodności tej właściwości z wymaganiami normowymi. Dotyczy to w szczególności popiołów, których właściwości nie spełniają wymagań normowych obejmujących dodatki mineralne do cementu i betonu. Ze znanych metod uszlachetniania popiołów lotnych można wymienić: metody mechaniczne, w tym rozdrabnianie, separację lub mieszanie z innymi popiołami, metody termiczne i chemiczne (1-4). Norma PN-EN 197-1:2002 rozszerzyła możliwość zastosowania popiołu lotnego o zwiększeniach do 7,0% stratach prażenia, pod warunkiem, że poszczególne wymagania co do trwałości betonu lub zaprawy będą spełnione zgodnie z odpowiednimi normami.

W świetle przytoczonej normy popiół z Bełchatowa można byłoby wykorzystać jako popiół lotny wapienny (W), stanowiący główny składnik cementu, w ilości od 6% do 35% masy cementu. Przy zawartości reaktywnego tlenku wapnia przekraczającej 15% popiół, po odpowiednim zmieleniu, powinien osiągnąć po 28 dniach twardnienia wytrzymałość na ściskanie większą od 10 MPa. Jednak popiół z Elektrowni „Bełchatów”, nie spełnia tych wymagań normowych, w zakresie wytrzymałości na ściskanie (4). Należy dodatkowo mieć na uwadze dużą zmienność składu chemicznego i fazowego popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnego w Elektrowni „Bełchatów”, zwłaszcza w zakresie strat prażenia, a więc zawartości koksiku (5, 6).

W normie PN-EN 450-1:2009 podaje się, że popiół lotny może być przetwarzany poprzez separację, sortowanie, przesiewanie, suszenie, mieszanie, mielenie bądź też równocześnie kilku tymi metodami.

1. Introduction

Even though the fly ash is the material sufficiently known and widely used in the world, the scientific works are still continued in order to find new applications which will give more complete utilisation of this waste. In many papers the information of new solutions of fly ash application can be found. The works are also developed to eliminate some unfavourable properties of ash, especially by increasing its fineness in order to fulfil the requirements of standards. It is concerning primarily the fly ashes which do not fulfil the standard requirements for mineral additions to cement and concrete. From known methods of fly ashes improvement the following can be mentioned: mechanical ways embracing grinding, separation or mixing with other ashes, thermal and chemical methods (1-4). The standard PN-EN 197-1:2002 introduced the possibility of using fly ash with higher loss on ignition up to 7% under condition that the requirements concerning the durability of concrete or mortar will be fulfilled, according to appropriate standards.

In the connection of mentioned standard the fly ash from Bełchatów could be used as a calcareous fly ash (W) being the main cement constituent in the amount from 6% to 35% of its mass. In the cause of reactive calcium oxide content higher than 15%, ash after suitable grinding should have the compressive strength equal 10MPa, after 28 days of hardening. However, fly ash from Bełchatów does not fulfil this standard requirement (4). The attention should be also paid to the high variability of chemical and phase composition of fly ash from brown coal combustion at Bełchatów power plant, primarily concerning loss on ignition, thus the unburnt coal content (5).

The standard PN-EN 450-1:2009 is stating that fly ash can be processed through separation, classification, screening, drying, mixing, grinding or using some of this methods simultaneously, in suitable industrial installations. This processed ash can be composed of fly ashes coming from different sources, from which each should respond to standard definition. Processed by mixing or with other methods of refining fly ash should fulfil the standard requirements. Ashes which do not fulfil these requirements can be used as concrete additions, but only when they fulfil the conditions given

mi, w odpowiednich instalacjach produkcyjnych. Ten przetworzony popiół może składać się z popiołów lotnych pochodzących z różnych źródeł, z których każdy powinien odpowiadać normowej definicji. Przetworzone w wyniku mieszania, lub innych metod uszczelniania, popioły powinny spełniać wymagania normowe. Popioły nie odpowiadające wymaganiom normy mogą być stosowane jako dodatek do betonu, jednak w tym przypadku muszą spełniać warunki podane w aprobatach technicznych. Tym samym nowa norma stwarza warunki do szerszego wykorzystania popiołów lotnych w przemyśle materiałów budowlanych.

Stosowanie popiołów nie odpowiadających definicji popiołu lotnego jako dodatku do betonu, lub nie spełniających wymagań normowych, wymaga wykazania poprzez przeprowadzenie badań, że ich dodanie do betonu nie spowoduje zagrożeń w zakresie zdrowia, bezpieczeństwa i środowiska.

W pracy przedstawiono wyniki badań autorów, przy współpracy z EPO Sp. z o.o., których celem była poprawa właściwości popiołów wapniowych ze spalania węgla brunatnego w Elektrowni „Bełchatów”, pozwalających na ich wykorzystanie do produkcji cementu i betonu.

2. Materiały i metody

2.1. Skład chemiczny popiołu

Skład chemiczny popiołów lotnych wapniowych oznaczono zgodnie z normami PN-EN 196-2:2006 oraz PN-EN 450-1:2007. Badany popiół wapienny miał dużą zawartość reaktywnego SiO_2 , oraz tlenku wapnia (tablica 1).

2.2. Skład fazowy popiołu

Analiza rentgenowska wykazała w popiele następujące fazy kryształiczne: kwarc, anhydryt, hematyt, tlenek wapnia, gehlenit i anortyt. Równocześnie nieznacznie podniesione tło w zakresie kątów Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW LOTNYCH WAPNIOWYCH

CHEMICAL COMPOSITION OF CALCAREOUS FLY ASH

Składnik / Component	% masy / mass %
Strata prażenia Loss on ignition	3,28
SO_3	1,80
Chlorki/Chlorides (Cl^-)	<0,01
CaO	19,80
SiO_2	37,28
Al_2O_3	27,46
Fe_2O_3	6,78
MgO	1,96
Na_2O	0,14
K_2O	0,11
CaO wolny/free	0,56
CaO reaktywny/react.	18,00
SiO_2 reaktywny/react.	30,68

in technical approvals. Thus the new standard offers conditions for wider application of fly ash in the industry of building materials.

Ash application which does not correspond to the definition of mineral addition to concrete or does not fulfil the standard requirements needs the verification with suitable examination that added to concrete it will not be hazardous for health, safety or environment.

In the paper the results of authors works, done in cooperation with EPO, will be presented. Goal of these works was the improvement of calcareous ash properties from power plant Bełchatów, which should permit its use for cement and concrete production.

2. Materials and methods

2.1. Ash chemical composition

Chemical composition of calcareous fly ash was determined according to the standard PN-EN 196-2:2006 and PN-EN 450-1:2007. Examined calcareous fly ash has high content of reactive SiO_2 and calcium oxide (Table 1).

2.2. Phase composition of ash

XRD has shown that fly ash was composed of the following crystal phases: quartz, anhydrite, hematite, calcium oxide, gehlenite and anorthite. Simultaneously the weak glass halo at the 2θ range from 21-35° means that the content of glass is small.

The DTA and DTG curves have revealed the presence of unburnt coal which has given an exothermic peak at 455°C. The endothermic peak with maximum at 742°C, linked with the mass loss is the proof of low calcium carbonate content. In Fig. 2 the micrographs of calcareous fly ash particles are shown observation under SEM revealed the high share of large, irregular fly ash grains composed of particles of unburnt coal. Under higher magnification the glass ash particles of about 10 μm can be seen as well as the conglomerates composed of fine, round ash grains and particles of unburnt coal. The examined fly ash has high content of reactive calcium oxide, exceeding 15%. It seems to give the possibility, to obtain compressive strength higher than 10 MPa for 28 days of hardening after suitable grinding.

However, the experiments have shown that measured strength of ash mortars differs significantly from standard requirement (Fig. 3). Moreover the difficulties of mixing and mortars moulding arose probably caused by unburned coal in the ash.

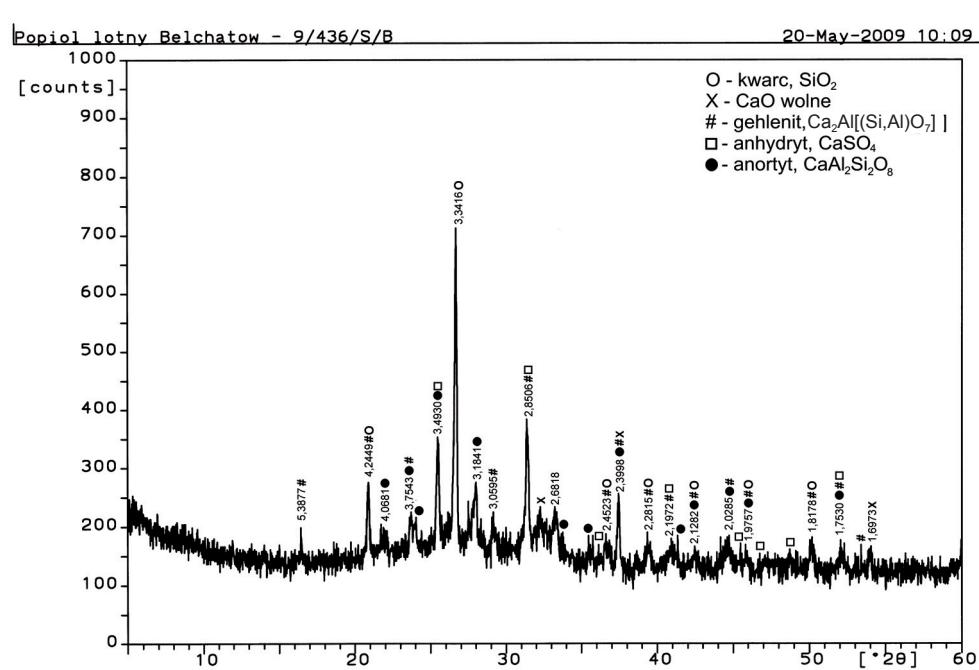
3. Fly ash mechanical treatment for its properties improvement

As the microscopic observation and fineness examination have shown fly ash contains high amount of large grains of unburnt coal. As a matter of fact the loss on ignition (3.28%) fulfills the requirement of standard PN-EN 450 -1:2009, which even gives the possibility to rate it among the first category because the loss

2Θ 21 - 35°, świadczy o obecności niewielkiej ilości szkła.

Krzywe DTA i DTG wykazały występowanie w popiele węgla, o czym świadczy egzotermiczny efekt w temperaturze 455°C. Natomiast zarejestrowany w temperaturze 742°C efekt endotermiczny połączony z ubytkiem masy świadczy o niewielkim udziale węglanu wapnia. Na rysunku 2 pokazano ziarna popiołu wapiennego pod elektronowym mikroskopem skaningowym. Obserwacje pod tym mikroskopem wykazały znaczny udział dużych, nieregularnych ziaren popiołu zawierających cząstki niespalonego węgla. Przy większych powiększeniach w polu obrazu widoczne są szkliste ziarenka popiołu o wielkości około 10 µm oraz konglomeraty złożone z drobnych, okrągłych ziarenek popiołowych oraz cząstek niespalonego węgla.

Badany popiół wapienny zawiera dużo reaktywnego tlenku wapnia, który przekracza 15% co wskazuje na możliwość uzyskania, po odpowiednim zmieleniu, wytrzymałości na ściskanie przekraczającej 10 MPa, po 28 dniach twardnienia. Jednak oznaczona wytrzymałość wykazała, że zaprawy z popiołów bardzo znacznie odbiegały od wymaganego normami poziomu wytrzymałości (rysunek 3). Ponadto wystąpiły utrudnienia przy zarabianiu i formowaniu beleczek normowych, spowodowane prawdopodobnie obecnością w popiele cząstek niespalonego węgla.



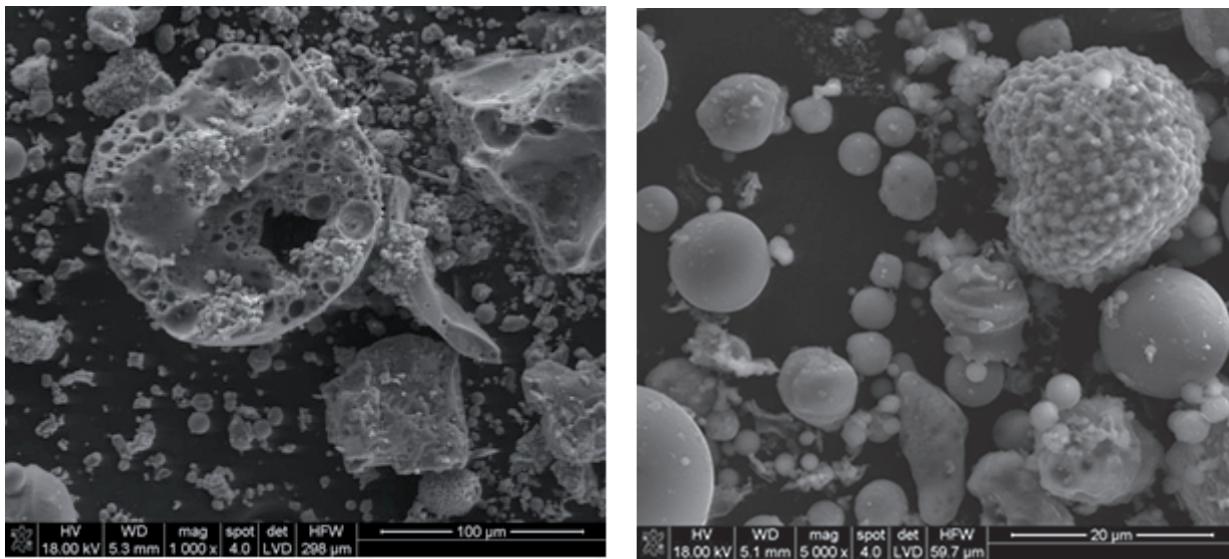
Rys. 1. Dyfraktogram próbki popiołu lotnego wapiennego

Fig. 1. X-ray pattern of calcareous fly ash sample

on ignition are lower than 5%. However, in examined calcareous fly ash from combustion of brown coal, they have significant volumetric share caused by their high porosity, which without doubts influence on mortars quality.

In order to separate the unburnt coal the sieving on 315 µm sieve was applied, because coal particles were accumulated in coarse fraction. Using this method gave the separation of about 30% of coal from fly ash. The separated grains which contained about 40% of coal had high porosity (Fig. 40).

Ash, after separation of coarse grains composed in high degree of coal, was rich in irregular grains, composed of fine, round ash particles (Fig. 5). Apart from them, numerous round glassy



Rys. 2. Mikroskopowy obraz popiołu lotnego wapiennego; obraz lewy – ziarno z niespalonego węgla, obraz prawy – skupienie cząstek tlenku wapnia oraz cenosfery

Fig. 2. Micrograph of calcareous fly ash; on left – grain of unburnt coal, on right – conglomerate of calcium oxide particles and cenospheres

3. Doświadczenia zmierzające do poprawy właściwości popiołu metodami mechanicznymi

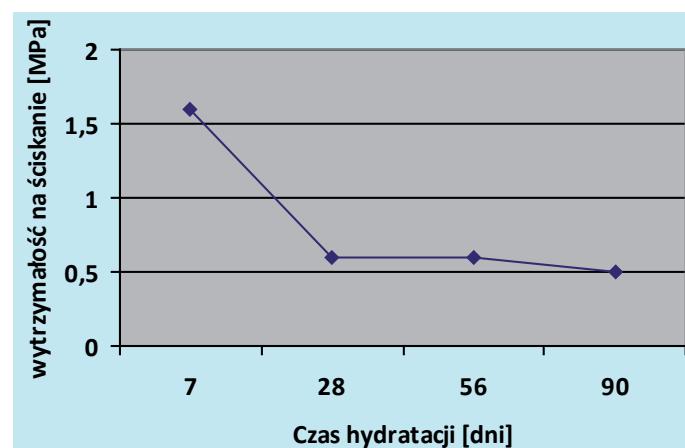
Jak wykazały badania mikroskopowe oraz uziarnienia popiołu, zawiera on znaczne ilości dużych cząstek niespalonego węgla. Co prawda oznaczone straty prażenia (3,28%) spełniają wymagania normy PN-EN 450-1:2009, co nawet kwalifikuje popioły do I kategorii, gdyż straty prażenia są niższe od 5%. Jednak w badanym popiele wapniowym pochodzący ze spalania węgla brunatnego, stanowią one znaczny udział objętościowy, ze względu na bardzo dużą porowatość, co niewątpliwie wpływa na jakość zapraw.

W celu usunięcia niespalonego węgla zastosowano przesiewanie popiołu przez sito 315 µm bowiem cząstki węgla gromadziły się we frakcji grubej. Oddzielono tą metodą około 30% węgla zawartego w popiele. Odsiane ziarna zawierające około 40% węgla miały bardzo dużą porowatość (rysunek 4).

Popiół, po odsianiu grubych ziaren, złożonych w dużym stopniu z węgla, zawierał dużo nieregularnych ziaren, stanowiących konglomeraty drobniutkich, okrągłych cząstek popiołu (rysunek 5). Obok nich występowały licznie kuliste, szkliste ziarenka.

W celu zwiększenia stopnia rozdrobnienia pozbawionego grubych frakcji popiołu, a w szczególności rozbicia występujących w nim konglomeratów, zastosowano mielenie. Zgodnie z oczekiwaniem przemiały spowodowały znaczny wzrost zawartości drobnej frakcji $\leq 10 \mu\text{m}$ z 4,5% do 40,2%, oraz udziału cząstek mniejszych od 2 µm. Te ostatnie pochodziły z rozbitych konglomeratów co pociągnęło za sobą wzrost tej frakcji z 0,05% do 12,50%. Powierzchnia właściwa popiołu wynosząca przed rozdrobnieniem 64 m²/kg, wzrosła po rozdrobnieniu do 814 m²/kg.

Uziarnienie oznaczone metodą laserową pokazano na rysunkach 6 i 7.

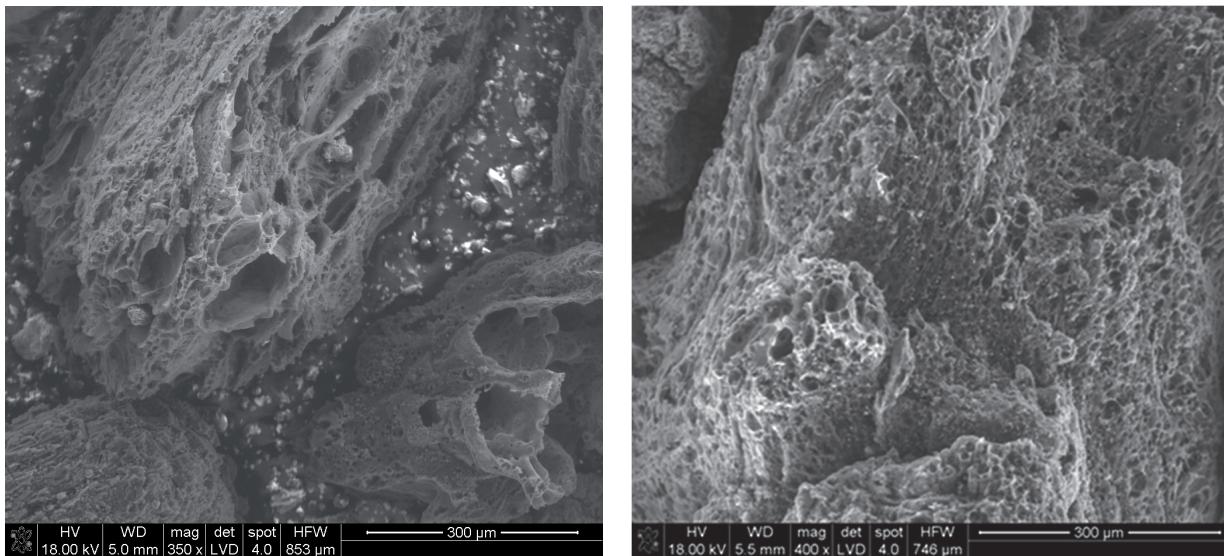


Rys. 3. Wytrzymałość zapraw zawierających popiół wapienny

Fig. 3. Compressive strength of calcareous fly ash mortars particles were present.

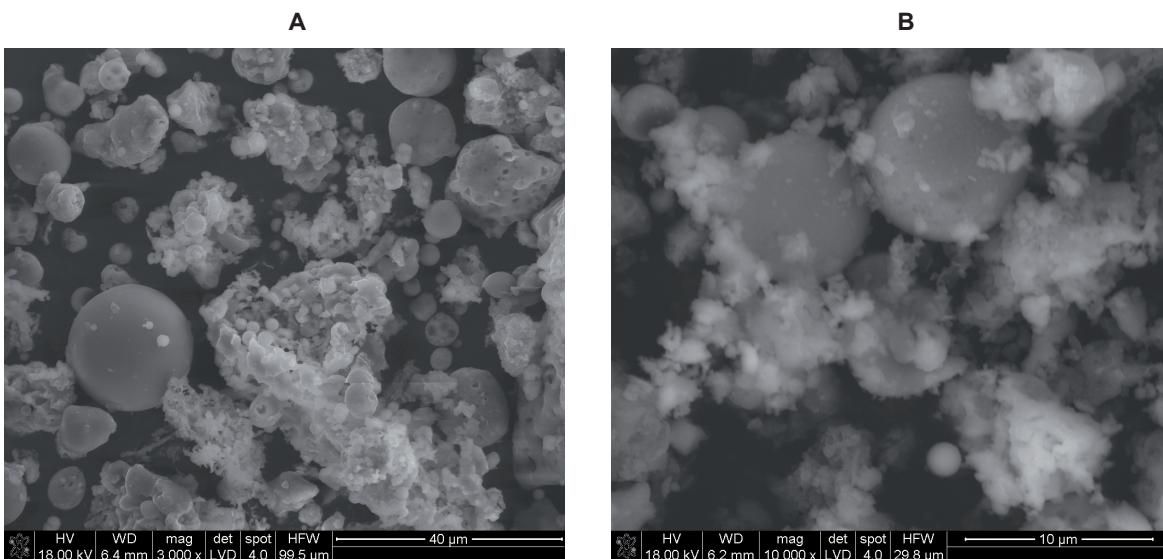
In order to increase the fineness of fly ash, after separation of coarse fraction and particularly braking the conglomerates, grinding was applied. As was expected grinding caused the important increase of fine fraction $\leq 10 \mu\text{m}$, which content from 4.5% achieved 40.2% as well as the rise of particles $\leq 2 \mu\text{m}$. The last one resulted from braked conglomerates which caused the increase of this fraction content from 0.05% to 12.50%. The specific surface area of fly ash equal before grinding 64 m²/kg increased to 814 m²/kg after this treatment. Grain size-distribution determined using laser method is shown on Figs. 6 and 7.

Strength determination according to PN-EN 196-1:2006 of mortars with calcareous ash addition has shown that, independently of higher fineness, ash has low hydraulic properties. Mortars did not achieve the standard require strength. After separation of coal fraction and additional grinding the fly ash demonstrated poor hydraulic, however, good pozzolanic properties. Pozzolanic activity index of calcareous fly ash was determined according to PN-EN



Rys. 4. Ziarna niespalonego węgla w popiele odsianym na сито 315 µm

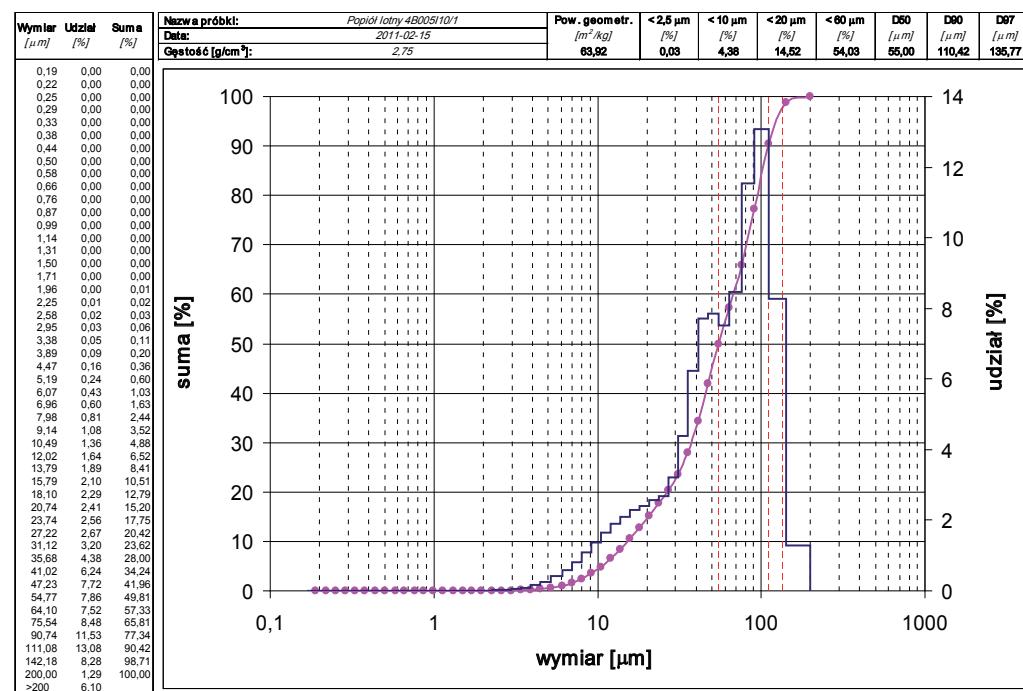
Fig. 4. Unburnt coal in coarse fly ash fraction



Rys. 5. Mikroskopowy obraz popiołu lotnego po odsianiu grubej frakcji

Fig. 5. Micrograph of fly ash after separation of coarse fraction

Badanie wytrzymałości na ściskanie według PN-EN 196-1:2006 na zaprawach sporządzonych z dodatkiem popiołu wapiennego wykazały, że popiół, pomimo większej miałości, ma słabe właściwości hydrauliczne. Zaprawy nie osiągnęły wymaganego normowo poziomu wytrzymałości. Po odsianiu frakcji węglowych i dodatkowym zmieleniu osiągnięte wyniki wskazują na ich niewielkie właściwości hydrauliczne natomiast dobre właściwości pucolanowe. Badania wskaźnika aktywności pucolanowej popiołu wapiennego wykonano według PN-EN 450-1:2009 na zaprawach, w których 25% cementu zastąpiono zmietonym dodatkowo popiołem. Osiągnięto znaczne wytrzymałości poczynając już od początkowego okresu twardnienia, co nie jest typowym zjawiskiem w przypadku popiołów (rysunek 8).



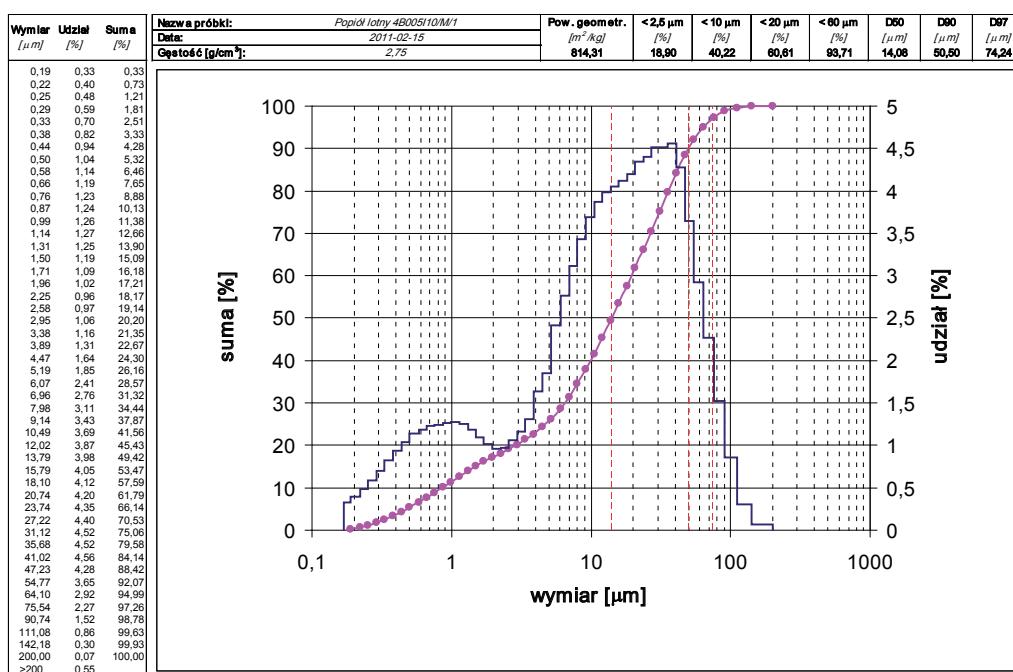
Rys. 6. Skład ziarnowy popiołu po odsianiu frakcji większej od 315 μm

Fig. 6. Grain size distribution after separation of fraction > 315 μm

450-1:2009 on mortars in which 25% of cement was replaced by ground ash. High, even early strength, was obtained, which is not typical for fly ash (Fig. 8).

The influence of ash additional grinding is significantly marked in increase of strength in relation to unground one. Sieving by 315 μm sieve, even though not all unburnt coal was eliminated, has very advantageous effect on ash properties. Unfortunately, despite of additional grinding the calcareous fly ash did not achieve the required by PN-EN 196-1:2006 strength. For this reason it could be used in cement and concrete production only on the basis of technical approval.

Zaznaczył się znaczny wpływ dodatkowego rozdrobnienia popiołu, co przejawiało się wzrostem wytrzymałości w stosunku do niemielonego popiołu. Przesianie przez sito 315 µm, pomimo nie całkowitego usunięcia niespalonego węgla, wpłynęło korzystnie na właściwości popiołu. Niestety, pomimo dodatkowego zmielenia popiół wapienny nie osiągnął wymaganej w normie PN-EN 196-1:2006 wytrzymałości. Mógłby on z tego względu być stosowany do produkcji cementu lub betonu jedynie na podstawie aprobaty technicznej.



4. Zastosowanie dodatku popiołu krzemionkowego

W celu poprawy właściwości popiołu wapiennego do poziomu zgodnego z normami zbadano wpływ dodatku popiołu krzemionkowego. Pozwoliło to równocześnie na zmniejszenie zawartości reaktywnego tlenku wapnia. Na podstawie posiadanych doświadczeń i wyników przeprowadzonych badań (1) uznano, że dodatek popiołu krzemionkowego pozwoli na korzystną zmianę składu chemicznego oraz poprawi urabialność zapraw, zmniejszając wodożadłowość w wyniku zwiększenia zawartości ziaren szklistych, o kulistych formach. Jednocześnie oczekiwano, że udział popiołu wapiennego w mieszaninie popiołowej wpłynie korzystnie na początkowe wytrzymałość zapraw i betonów. Ma to szczególne znaczenie w prefabrykacji, gdyż prowadzi do zmniejszenia czasu przebywania materiału w formach.

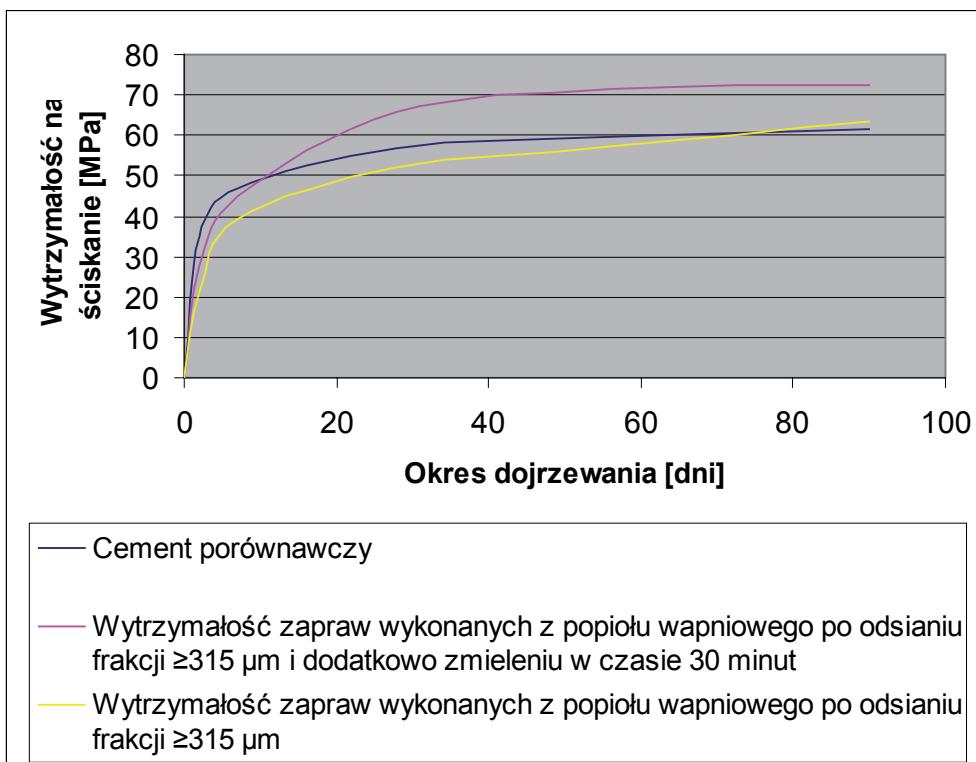
Jak wynika z tablicy 2, właściwości uzyskanych popiołów mieszanych, o zawartości popiołu wapiennego mniejszej od 50%, po odsianiu frakcji > 315 µm i dodatkowym zmieleniu, spełniają wymagania normy PN -EN 450-1:2009. Popioły te spełniają tym samym wymagania dla popiołu krzemionkowego V jako dodatku do cementu i wyróżniają się dużym wskaźnikiem aktywności pu-

Rys. 7. Skład ziarnowy popiołu odsianiu frakcji większej od 315 µm i zastosowaniu mielenia

Fig. 7. Grain size distribution after separation of fraction > 315 µm and after grinding

4. Siliceous fly ash addition

In order to calcareous fly ash amelioration to the level equal to standard requirements the addition of siliceous fly ash was used. It permitted also to decrease the content of reactive calcium oxide.



Rys. 8. Wpływ odseparowania węgla i rozdrabniania na wytrzymałość zapraw cementowych z dodatkiem popiołów wapiennych

Fig. 8. Influence of coal separation and grinding on mortar compressive strength with addition of calcareous fly ash

colanowej. Wzrost zawartości popiołu wapniowego w badanych mieszaninach powoduje zwiększenie tego wskaźnika. Udział popiołu wapiennego w mieszaninie wynoszący 80% zapewnia jeszcze zawartość reaktywnego tlenku wapnia mniejszą od 15%, a tym samym mieszanina spełnia wymagania normowe dla popiołu W jako dodatku do cementu, bez konieczności badania wytrzymałości, które zresztą nie byłyby spełnione. Natomiast mieszaniny zawierające ≥ 50% popiołu wapiennego (po odsianiu frakcji > 315 µm i dodatkowym zmieleniu) mają za dużo reaktywnego tlenku wapniowego (przekroczenie dopuszczalnej zawartości) i z tego względem nie mogą być stosowane do produkcji betonu. Mogą jednak być stosowane do produkcji cementu jako popiół wapienny W, gdyż spełniają wszystkie wymagania normowe w tym zakresie.

Ostatnie doświadczenia zmierzały do wyjaśnienia możliwości uzyskania z popiołów mieszanych cementów zgodnych z wymaganiami normowymi. W świetle wymagań normy PN-EN 197-1:2002 popiół mieszany mógłby być stosowany do produkcji cementów

On the basis of own experience and results of earlier experiments (1) it was assumed that the addition of siliceous fly ash will give the favourable change of chemical composition and will have positive effect on workability of mortars, decreasing water demand as a result of round glassy grains content increase. Simultaneously it was expected that the presence of calcareous ash in the ash in the ash mixture. It is primarily important in precast production because it is causing the decrease of concrete maturing time in moulds.

As it results from the results shown in Table 2 the mixed ash, with the content of calcareous ash lower than 50%, after separation of fraction > 315 µm and additional grinding, it fulfils the requirements of the standard PN-EN 450-1:2009. These ashes fulfil then the requirements for siliceous ash as the addition to cement and have high pozzolanic activity index. Increase of calcareous share in the mixes causes the increase of this index. The share of calcareous ash in the mixture equal 80% is assuring the content of reactive calcium oxide lower than 15%, and thus this mixture fulfils

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁU WAPIENNego Z DODATKIEM KRZEMIONKOWEGO I WYMAGANIA NORMY PN-EN 450-1:2009

PROPERTIES OF CALCAREOUS ASH WITH ADDITION OF SILICEOUS ASH, AS COMPARED TO THE REQUIREMENTS OF THE STANDARD PN-EN 450-1:2009

Właściwość Property	Metoda badań Determination method	40% popiół / ash W + 60% popiół / ash V	30% popiół / ash W + 70% popiół / ash V	20% popiół / ash W + 80% popiół / ash V	50% popiół / ash W + 50% popiół / ash V	80% popiół / ash W + 20% popiół / ash V	Wymagania dla popiołu jako dodatku do betonu Requirement for ash as the addition to concrete
		% masy					
Strata prażenia Loss on ign.	PN-EN 196-2: 2006	2,04	1,95	1,85	2,14	2,43	Kategoria I < 5,0
SO ₃	PN-EN 196-2: 2006	0,95	0,82	0,68	1,08	1,48	< 3,0
Chlorki / Chlorides (Cl ⁻)	PN-EN 196-2: 2006	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,10
CaO wolny / free	PN-EN 451-1: 2004	0,22	0,18	0,14	0,26	0,38	< 2,5
CaO reaktywny / react.	PN-EN 197-1: 2002	8,45	6,89	5,32	10,02	14,72	< 10,0
SiO ₂ reaktywny / react.	PN-EN 197-1: 2002	35,97	36,75	37,53	35,19	32,85	> 25,0
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	PN-EN 196-2: 2006	80,67	81,99	83,31	79,36	75,40	> 70,0
MgO	PN-EN 196-2: 2006	2,19	2,32	2,45	2,06	1,66	< 4,0
Rozpuszczalne fosforany Soluble phosphates P ₂ O ₅	PN-EN 450-1: 2009	0,0007	0,0008	0,0008	0,0006	0,0004	< 0,01
Na ₂ O _{eq}	PN-EN 196-2: 2006	2,09	2,40	2,71	1,78	0,84	< 5,0
Miąkość/Fineness	PN-EN 451-2: 1998	24,5	28,9	31,0	21,4	14,7	Kategoria N < 40,0
Wskaźnik aktywności pukolanowej po 28 dniach Pozzolanic activity index after 28 days	PN-EN 196-1: 2006	100,0	97,7	91,7	-	-	> 75 %
Stałosć objętości Volume stability	PN-EN 196-3 +A1:2009	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	< 10mm

portlandzkich popiołowych CEM II/A-W i CEM II/B-W jako popiół wapienny, cementów pucolanowych CEM IV/A i CEM IV/B oraz jako popiół lotny krzemionkowy CEM II/A-V i CEM II/B-V, ponadto cementów pucolanowych CEM IV/A i CEM IV/B oraz cementów wieloskładnikowych.

Z przeprowadzonych badań chemicznych i fizycznych wynika, że otrzymane cementy spełniały wymagania normowe w pełnym zakresie właściwości chemicznych i fizycznych. Uzyskany w doświadczeniach rozwój wytrzymałości zapraw wykonanych z cementów z dodatkiem popiołu mieszanego stwarzają możliwość uzyskania cementów o dużej wytrzymałości.

5. Wnioski

- Badany popiół lotny wapienny ze spalania węgla brunatnego w Elektrowni „Bełchatów” osiąga wytrzymałość na ściskanie nie spełniającą wymagań normowych jako dodatku do cementu.
- Zawarte w popiołach duże ziarna niespalonego węgla wpływają niekorzystnie na reologię zaprawy oraz na ich jakość po stwardnieniu.
- Zastosowanie mechanicznych metod uzdatniania tego popiołu poprzez odsianie grubych ziaren węgla, a następnie mienie poprawia ich jakość. Zaprawy cementowo-popiołowe zawierające uzdatniony tą metodą popiół z Bełchatowa, osiągają dobrą wytrzymałość na ściskanie.
- Mieszanie w odpowiednich proporcjach popiołu wapiennego z elektrowni Bełchatów z krzemionkowym popiołem lotnym stanowi dobrą metodę pozwalającą na otrzymanie mieszanego popiołu lotnego zgodnego z wymaganiami normowymi.

LITERATURA / REFERENCES

1. K. Rajczyk, Mieszajmy popioły. Aspekty naukowo-praktyczne uszlachetniania popiołów. Międzynarodowe seminarium naukowo-techniczne, s. 107, Bełchatów 2006.
2. K. Rajczyk, M. Szota, Waloryzacja popiołów lotnych w celu szerszego ich wykorzystania do cementu i betonu. Materiały Budowlane, **5**, s. 26 (2010) .
3. M. Szota, Badania nad możliwością wykorzystania popiołów lotnych wysokowapniowych jako składnika cementu, Praca zbiorowa pod redakcją naukową Jerzego Dudy, Krzysztofa Szamałka, Energia i Środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szkarskich i ogniotrwałych, s.253, Warszawa-Opole 2010.
4. A. Garbacik, T. Baran, P. Pichniarczyk, Charakterystyka krajowych popiołów wapiennych ze spalania węgla brunatnego, loc. cit, s. 201.
5. K. Rajczyk, M. Szota, St. Szynkowski, "Możliwości waloryzacji i wykorzystania popiołów wysokowapniowych na przykładzie popiołów ze spalania węgla brunatnego w Elektrowni Bełchatów", XVIII Międzynarodowa Konferencja Popioły z energetyki, s. 207, październik 2011.
6. Z. Giergiczny, A. Garbacik, Właściwości cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego, Cement Wapno Beton, **79**, s. 217 (2012).

the standard requirements for ash "W" as the addition to cement, without the necessity of strength verification. The last in any case will be not fulfilled. However, in the mixtures containing $\geq 50\%$ of calcareous fly ash (after separation of fraction $> 315 \mu\text{m}$ and additional grinding) reactive calcium oxide is too high (over accepted value) and for this reason cannot be used for concrete production. They can be used for cement production as the calcareous ash "W" because they fulfil all standard requirements.

The goal of last experiments was to examine the possibility of mixed ashes properties fulfilling by them the requirements as addition to cement. According to the standard PN-EN 197-1:2002 mixed ash could be used for the production of Portland cement CEM II/A-W and CEM II/B-W as calcareous fly ash, for pozzolanic cements CEM IV/A and CEM IV/B and as siliceous fly ash for production of CEM II/A-V and CEM II/B-V and additionally for pozzolanic cements CEM IV/A and CEM IV/B as well as blended cements.

From the chemical and physical studies it is evident that the produced cements fulfilled all the standard requirements. Development of mortars strength made from mixed ash found in experiments make the possibility of cement production with high strength.

5. Conclusions

- Examined calcareous fly ash from combustion of brown coal in Bełchatów Power Plant gives the compressive strength not fulfilling the standard requirement, as the addition to cement.
- Big unburnt coal grains in fly ash have unfavourable effect on mortar rheology and on its quality after hardening.
- Application of mechanical methods for improvement of this ash by separation of coal coarse grains and its grinding assures higher properties the cement-ash mortars containing ash after this treatment gives good compressive strength.
- Mixing, in suitable proportion calcareous fly ash from Bełchatów with siliceous fly ash is a good method which assure the properties of this mixture fulfilling the standard requirements.