

Popioły lotne z dużą zawartością związków wapnia

High calcium fly ash

1. Wprowadzenie

Polska należy do krajów, w których wytwarzanie energii cieplnej i elektrycznej oparte jest głównie na spalaniu węgla kamiennego, bądź brunatnego. Podstawowym ubocznym produktem spalania są popioły lotne. O właściwościach popiołów lotnych decyduje szereg czynników, z których najistotniejszymi są następujące (1): rodzaj spalanego węgla, rodzaj instalacji, w której odbywa się spalanie węgla, a więc typ kotła i technologiczne warunki spalania; sposób przygotowania paliwa; metoda wychwytywania, odprowadzania i magazynowania popiołów; technologia odsiarczania gazów oraz rodzaj stosowanego sorbentu SO_2 , jeśli prowadzi się jednocześnie odsiarczanie gazów.

Są stosowane różne kryteria oceny jakości popiołów lotnych i ich klasyfikacji, jednak najpowszechniej przyjęły się metody opierające się na następujących właściwościach: skład chemiczny, zawartość substancji amorficznej i krystalicznych składników mineralnych, uziarnienie, zawartość nie spalonego węgla.

W artykule omówiono właściwości popiołów lotnych z dużą zawartością związków wapnia, oceniono ich aktywność pucolano-hydrauliczną oraz określono wpływ tych popiołów lotnych na właściwości kompozytów cementowych.

2. Popioły lotne o dużej zawartości związków wapnia

Popioły lotne o dużej zawartości związków wapnia można podzielić, ze względu na technologię związaną z ich powstaniem, na trzy rodzaje pokazane na rysunku 1.

Jak wynika z podziału pokazanego na rysunku 1, popioły z dużą zawartością związków wapnia można podzielić na dwie grupy:

- popioły powstające w trakcie spalania węgla w paleniskach konwencjonalnych, przy czym węgiel zawiera składniki mineralne o dużej zawartości wapnia, które ulegają przemianom wysokotemperaturowym w płomieniu,

1. Introduction

Poland is among the countries where the production of power and heat energy is mainly based on the bituminous or brown coal combustion. Fly ash is the basic by-product of such process. The properties of fly ash are determined by various factors; the most significant of them are as follows (1): the kind of combusted coal; the kind of installation where the coal combustion takes place, i.e. boiler type and technological conditions of the process; the way of fuel preparation; the method of collection and storage of fly ash; gas desulfurization technology and the type of SO_2 sorbent used if the processes of gas desulfurization is simultaneously carried out.

The criteria of the quality evaluation and classification of fly ash are different, however, the most popular are the methods based on the following properties: chemical composition, percentage of amorphous phase and crystalline components, grain-size distribution, unburnt coal content.

In this paper the calcium fly ash features and hydraulic-pozzolanic activity data are reported, as well as the effect of fly ash on the properties of blended cements are discussed.

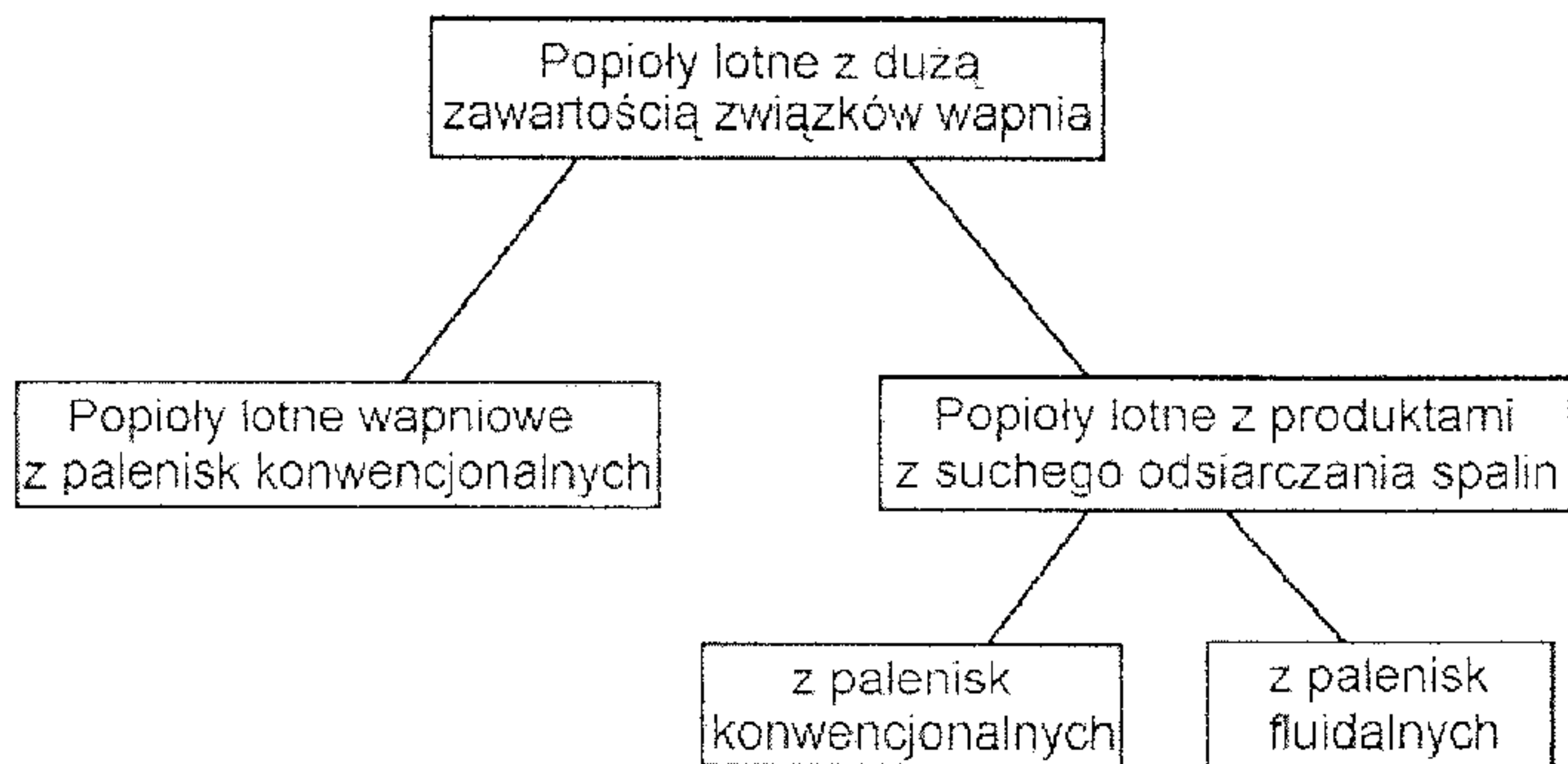
2. High calcium fly ash

Calcium fly ash can be classified, according to the technology of its formation, into following groups, shown schematically in Fig. 1.

As it results from Fig. 1 the two following groups of calcium fly ash can be distinguished:

- fly ash formed in the coal combustion process in conventional furnaces, in case of coal with mineral components rich in calcium which undergo the high temperature transformations,
- fly ash mixed with by-products of dry-method flue gas desulfurization. The combustion can be realized in conventional or fluidized bed furnaces. The by-products of dry-method flue gas desulfurization are composed of solid phases (2). Dry methods gas desulfurization are based on SO_2 absorption on the solid

popioły ulegające zmieszaniu z produktami suchego odsiarczania spalin. Spalanie może się odbywać w paleniskach konwencjonalnych lub fluidalnych. W suchych metodach odsiarczania gazów produkty występują w stanie stałym (2). Metody te oparte są głównie na adsorpcji SO_2 na sorbentach stałych. Popiół w takim przypadku zawiera produkty odsiarczania oraz nie w pełni przereagowanego sorbentu. Sucha metoda odsiarczania spalin znajduje szczególne zastosowanie w energetyce i ciepłownictwie, a podstawowymi sorbentami są: węgiel wapnia, dolomit, wodorotlenek wapnia, tlenek magnezu oraz wodorotlenek magnezu.



Rys. 1. Rodzaje popiołów lotnych z dużą zawartością związków wapnia.

2.1. Popioły lotne wapniowe z palenisk konwencjonalnych

Popioły lotne zawierające od 10 do 40% reaktywnego CaO , który częściowo bierze udział w reakcji pucolanowej, są materiałami wiążącymi. W takim przypadku popiołu nie można traktować jako pucolanu w klasycznym rozumieniu tego terminu. Poprawniejsze jest zaliczanie tych popiołów do materiałów hydraulicznych lub pucolanowo-hydraulicznych.

W Polsce wapniowe popioły lotne z palenisk konwencjonalnych powstają ze spalania węgla brunatnego w Bełchatowie oraz w elektrowniach regionu konińskiego (Pątnów, Adamów, Konin). Przykładowy skład chemiczny popiołów pochodzących z tych elektrowni pokazano w tablicy 1.

Popioły lotne wapniowe z palenisk konwencjonalnych mają bardziej złożony skład mineralny w porównaniu z popiołami lotnymi krzemionkowymi [3, 4]. Dotyczy to zarówno składników krystalicznych, jak i fazy szklistej, której skład chemiczny jest w pewnym stopniu zbliżony do składu fazy szklistej w żużlu hutniczym.

Wniosek taki nasuwa się przy porównaniu dyfraktogramów (rysunek 2). Na dyfraktogramie granulowanego żużla wielkopieczowego (zawartość CaO – 43,1%) obserwuje się podniesie tła dla fazy szklistej w zakresie kątów $2\theta = 28\div 35^\circ$, natomiast dla popiołów wapniowych podwyższe-

sorbing agents. In such a case, fly ash is a mixture of desulfurization product and sorbent not fully reacted. This dry method of flue gas desulfurization is specially applied in power industry and heat engineering; the basic sorbing agents are the following: calcium carbonate, dolomite, calcium hydroxide, magnesium oxide and magnesium hydroxide.

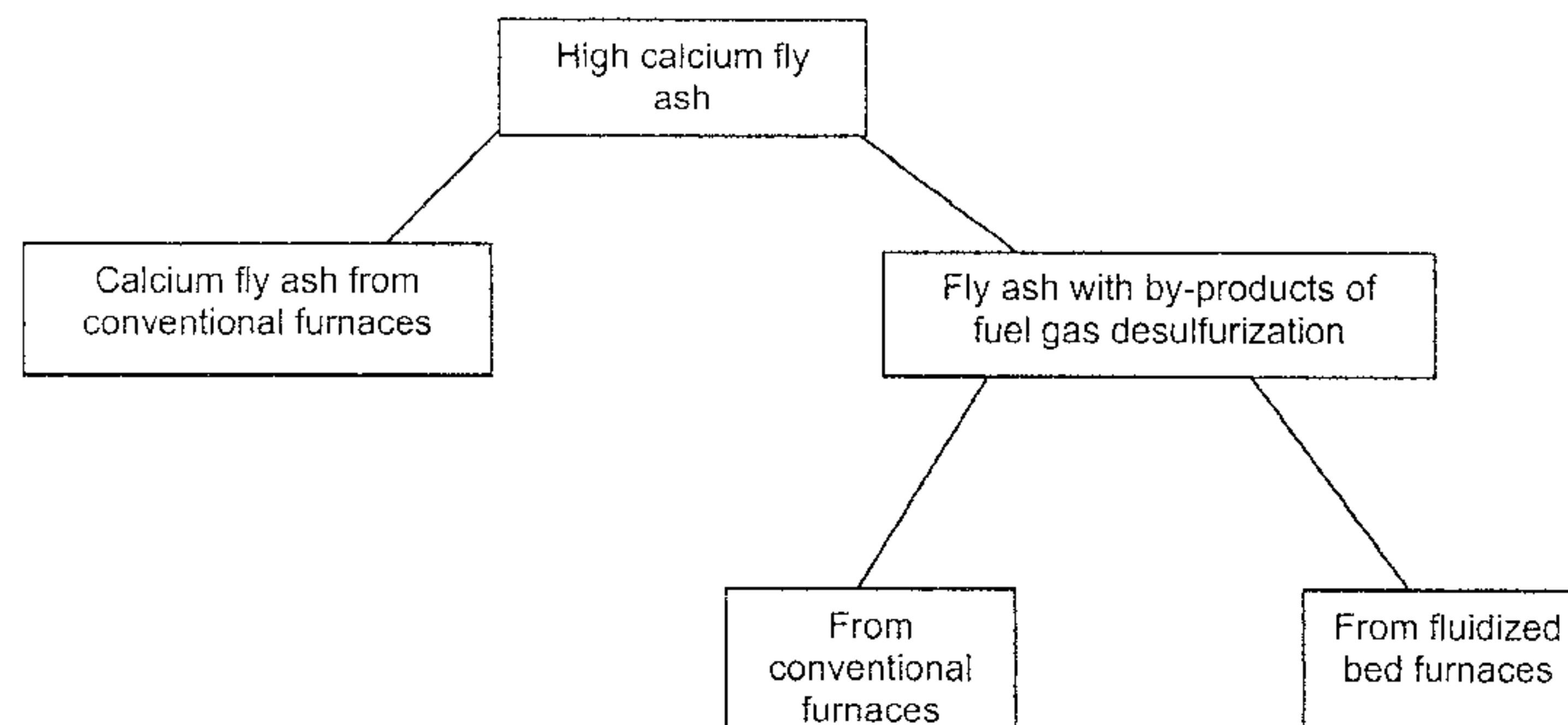


Fig. 1. Kinds of calcium fly ash.

2.1. High calcium fly ash from conventional furnaces

The fly ash containing 10 to 40% of reactive CaO , taking part in pozzolanic reaction, is defined as binding material. In such case, fly ash cannot be treated as typical pozzolana in the light of standard definition. More precisely is to classify this fly ash as hydraulic or pozzolanic-hydraulic material.

In Poland, the high calcium fly ash from conventional furnaces is obtained in the process of brown coal combustion in power plants Bełchatów and in Konin area (Pątnów, Adamów, Konin). Chemical compositions of fly ash produced in these power plants are shown in Table 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW WAPNIOWYCH
CHEMICAL COMPOSITION OF CALCIUM FLY ASH

Składnik Component	Zawartość, % masowych Content, % of mass		
	Elektrownia Power plant „Bełchatów”	Elektrownia Power plant „Konin”	Elektrownia Power plant „Pątnów”
Str. pr. Loss of ignition	2,1	0,2 – 1,4	2,5
SiO_2	42,8	22,8 – 70,0	50,8
Al_2O_3	17,5	2,3 – 4,9	3,5
Fe_2O_3	4,4	2,9 – 6,7	5,2
$\text{CaO}_{\text{całk}}$ w tym $\text{CaO}_{\text{wolne}}$	23,4	17,5 – 49,5	26,2
$\text{CaO}_{\text{total}}$ in this CaO_{free}	4,1	0,5 – 12,4	5,3
MgO	0,9	1,8 – 9,4	4,4
SO_3	4,3	2,0 – 11,3	6,0
Na_2O	0,1	0,2 – 0,4	0,2
K_2O	0,2	0,1 – 0,3	0,3
Reszta The rest	4,3	–	0,9

nie tła następuje w zakresie kątowym $2\theta = 24 \div 33^\circ$.

Podstawowymi składnikami krystalicznymi wapniowych popiołów lotnych są: anhydryt, gehlenit, anortyt, kwarc, CaO wolne (3-7). W popiołach o dużej zawartości związków wapnia mogą także występować fazy charakterystyczne dla klinieru cementowego C_2S , $C_{12}A_7$, C_2F , $C_4A_3\bar{S}$ (4-5). W porównaniu do składników krystalicznych popiołów krzemionkowych są to składniki reaktywne w stosunku do wody i nadają one popiołom właściwości wiążące (3-7).

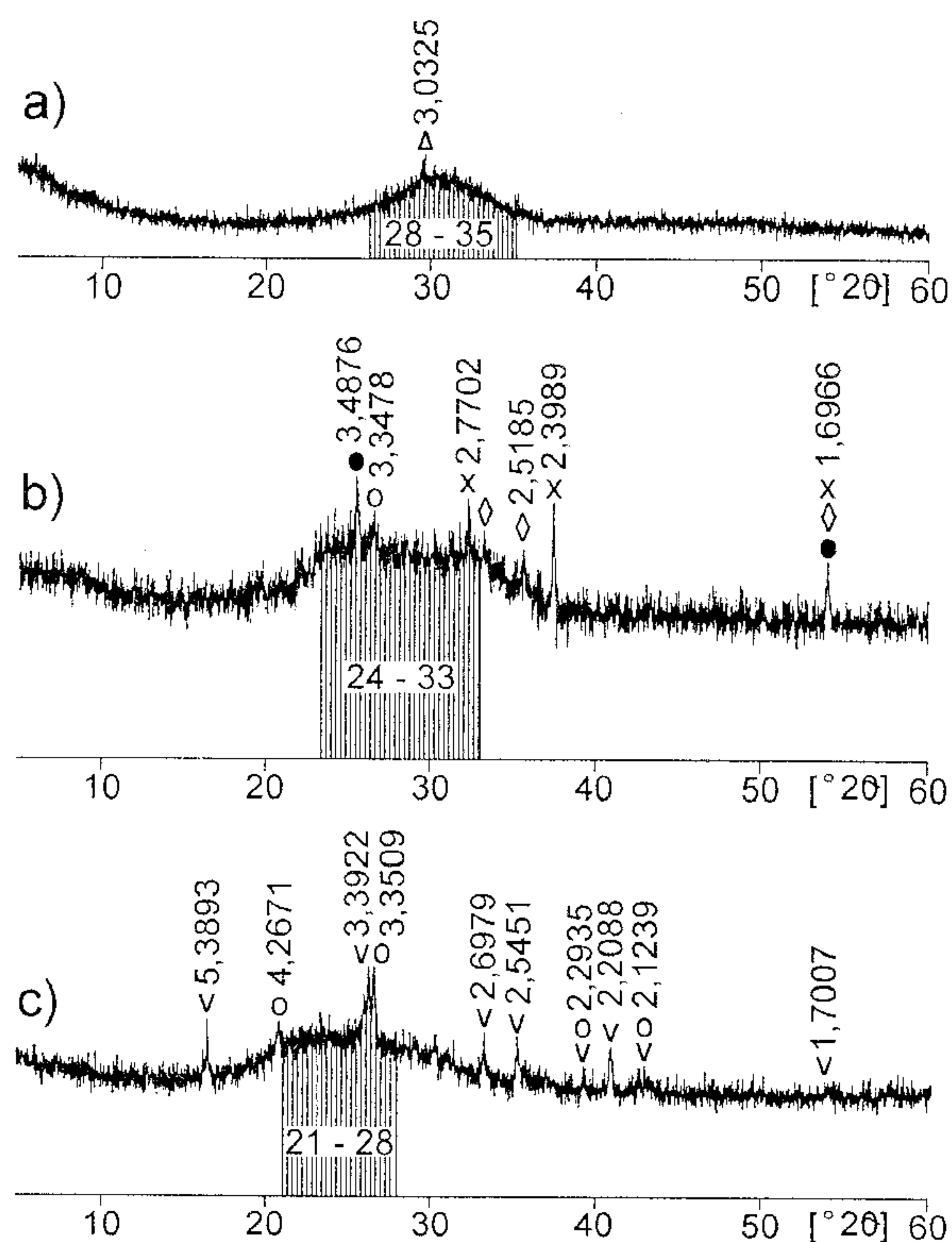
W tych popiołach lotnych poszczególne frakcje ziarnowe mają różny skład chemiczny i mineralny (tablica 2, rysunek 3).

Frakcje drobne zawierają większe ilości związków wapnia, a główne refleksy na dyfraktogramach pochodzą od anhydrytu, wolnego wapnia i anortytu, natomiast we frakcjach grubszych ($40\text{--}60\ \mu\text{m}$, $> 60\ \mu\text{m}$) dominującym składnikiem jest SiO_2 , kwarc (rysunek 3).

Przyjmując założenie, że CaO w popiołach występuje w trzech składnikach: w fazie szklistej, w postaci wolnej oraz w anhydrycie, obliczono zawartość CaO w fazie szklistej w poszczególnych frakcjach ziarnowych (tablica 3). Najdrobniejsza frakcja ziarnowa popiołu ($0\text{--}40\ \mu\text{m}$) zawiera najwięcej związków wapnia, a tym samym powinna posiadać najlepsze właściwości hydrauliczne.

Enders (8) uważa, że szkło, w którym zawartość CaO przekracza 25%, jest bardzo reaktywne. Jest to zawartość CaO bliska składowi anortytu $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Według Małolepszego (9), anortyt kry-

v-mullite x-CaO o-quartz \diamond -hematite \bullet -anhydrite Δ -calcite



Rys. 2. Dyfraktogramy wybranych dodatków mineralnych (a - granulowany żużel wielkopiecowy; b - popiół lotny wapniowy; c - krzemionkowy popiół lotny).

Fig. 2. XRD patterns of selected mineral additions (a - granulated blast-furnace slag, b - calcium fly ash; c - siliceous fly-ash).

The chemical composition of high calcium fly ash from conventional furnaces is more complex as compared to that for siliceous fly ash (3, 4). It concerns both: the crystalline components as well as glassy phase. The composition of the glassy phase is in some extent similar to the composition of this phase in metallurgical slag. Such a conclusion results from XRD analysis (Fig. 2). XRD pattern of granulated blast-furnace slag (CaO content - 43,1 %) a background elevation attributed to the glass phase presence can be observed in the range $2\theta = 28 \div 35^\circ$, while for calcium fly ash this elevation is shifted toward the range of $2\theta = 24 \div 33^\circ$.

The main crystalline components of calcium fly ash are following: anhydrite, gehlenite, anorthite, quartz, CaO free (3-7). The phases characteristic for cement clinker, such as C_2S , $C_{12}A_7$, C_2F , $C_4A_3\bar{S}$ can also be found in the fly ash with high calcium content (4-5). Opposite to the crystal components of siliceous fly ash, the high calcium fly ash components

are reactive toward water and affect the fly ash binding properties (3-7).

Such type of fly ash shows also the variability of chemical and mineral composition depending on the grain size fraction (Table 2, Fig. 3). Fine grains contain more calcium components; the main peaks on XRD patterns are attributed to anhydrite, free calcium oxide and anorthite, while in coarse-fraction ($40\text{--}60\ \mu\text{m}$ $> 60\ \mu\text{m}$) – SiO_2 (quartz) is a dominating component (Fig. 3).

Assuming, that the total quantity of CaO in fly ash occurs in three

components of fly ash, that is in the glassy phase, as free CaO and in anhydrite; the amount of CaO in glassy phase for individual grain fractions could be easily calculated (Table 3). The highest amount of calcium compounds appears in the finest fraction of fly ash ($0\text{--}40\ \mu\text{m}$),

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY RÓŻNYCH FRAKCJI ZIARNOWYCH POPIOŁU LOTNEGO
CHEMICAL COMPOSITION OF DIFFERENT FRACTIONS OF CALCIUM FLY ASH

Frakcja Fraction, μm	Składnik, % mas. Component, % of mass									
	Str.praż. Loss of ignition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	CaO wolne free	SO_3	MgO	Na_2O	K_2O
Popiół wyjściowy Initial ash	3,9	44,4	16,4	6,6	22,1	2,4	4,6	1,0	0,1	0,5
0 ÷ 20	3,7	19,2	11,5	6,6	43,0	7,2	12,8	0,8	0,2	0,6
20 ÷ 40	4,2	35,2	16,1	7,4	31,2	5,6	4,9	1,4	0,1	0,4
40 ÷ 60	2,6	45,4	17,7	7,6	22,6	3,4	2,3	1,5	0,1	0,4
> 60	3,3	59,2	19,7	5,3	9,6	0,8	1,0	0,4	0,1	0,4

staliczny nie ulega hydratacji, zarówno w warunkach naturalnych jak i w podwyższonej temperaturze, natomiast szkło anortytowe w małym stopniu ulega hydratacji. Proces hydratacji szkła anortytowego ulega przyspieszeniu w wyższej temperaturze oraz w obecności tlenku magnezu MgO, a także w obecności wodorotlenku wapnia. Produktem hydratacji szkła anortytowego jest faza C-S-H oraz hydrogranaty (9, 10). W przypadku wyższej zawartości CaO szkło może mieć skład zbliżony do gehlenitu. Szkło gehlenitowe wykazuje wyższą reaktywność w stosunku do wody w porównaniu ze szkłem anortytowym. Aktywacja szklawa gehlenitowego jonami Ca^{2+} i SO_4^{2-} prowadzi do powstania uwodnionych siarczanoglinianów wapniowych, fazy C-S-H oraz hydrogehlenitu (9, 11).

Podział można praktycznie wykorzystać poprzez selektywny odbiór popiołu z poszczególnych sekcji elektrofiltra. W sekcji III najbardziej oddalonej od palen-

Tablica 3 / Table 3

UDZIAŁ CAO W POSZCZEGÓLNYCH SKŁADNIKACH POPIOŁU LOTNEGO
CAO PARTITION IN FLY ASH COMPONENTS

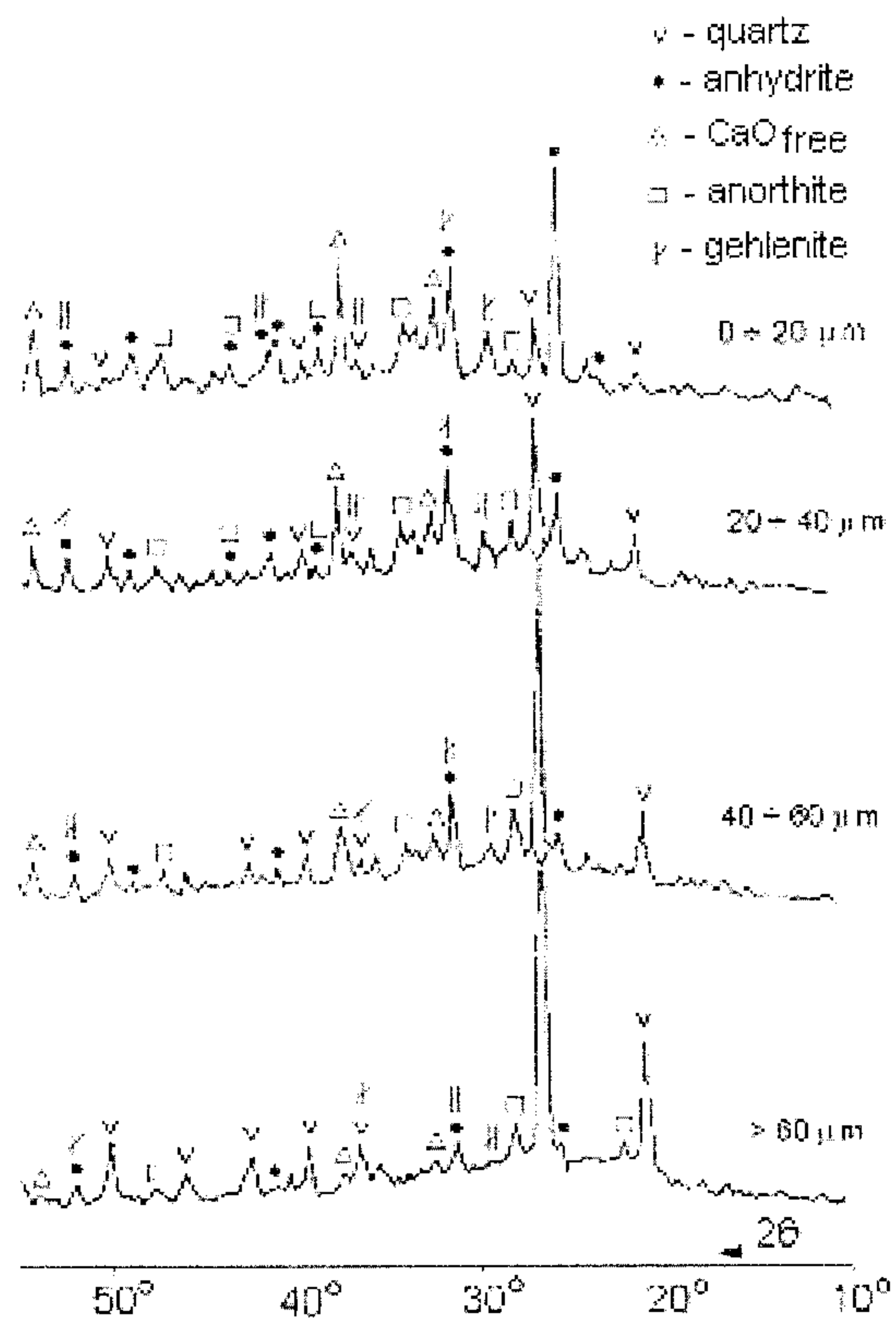
Frakcja Fraction μm	Udział CaO, % mas. CaO content, % mass			
	Całkowita Total	CaO wolne CaO free	CaO w anhydrycie CaO in anhydrite	CaO w szkle CaO in glass
Popiół wyjściowy Initial fly ash	22,1	2,4	3,2	16,5
0-20	43,0	7,2	9,0	26,8
20-40	31,2	5,6	3,4	22,2
40-60	22,6	3,4	1,6	17,6
> 60	9,6	0,8	0,7	8,1

ska opadają cząstki najbardziej zasobne w związki wapnia, magnezu oraz stosunkowo ubogie w związki krzemu (tablica 4).

Popiół lotny wapniowy, jak już wcześniej wspomniano, posiada własności wiążące i zaliczany jest do spoiw hydrauliczno-pucolanowych.

Podstawowymi wskaźnikami aktywności hydraulicznej są (12):

- moduł zasadowości ($M_z = \text{CaO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$)
- duża zawartość wolnego wapna,
- wysoka powierzchnia właściwa,
- wytrzymałość na ścislenie zaprawy popiołowej po 28 dniach twardnienia wyższa od 1 MPa.



Rys. 3. Dyfraktogramy różnych frakcji ziarnowych wapniowego popiołu lotnego.

Fig 3. XRD patterns of different fractions of calcium fly ash.

and at the same time it should be the most reactive part of this material.

According to Enders (8) when the amount of CaO in glassy phase is higher than 25%, it is considered as highly reactive. This amount is stoichiometrically similar to the amount of CaO in anorthite $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. According to Małolepszy (9), the crystalline anorthite, both at ambient and higher temperature does not hydrate, while the anorthite glass, hydrates in small degree. The anorthite glass hydration is accelerated at higher temperature as well as in the presence of magnesium oxide MgO and calcium hydroxide. Hydrated calcium silicate (C-S-H) and hydrogranats (9, 10) are the products of the anorthite glassy phase hydration. At higher CaO content, the glassy phase may be similar to gehlenite by its composition. Gehlenite glass shows higher reactivity to water as compared to anorthite glass. Activation of gehlenite glass with Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions brings about the formation of hydrated calcium sulfate aluminate, C-S-H phase and hydrogehlenite (9, 11).

The division of fly ash in fractions can be realized in practical way through selective collection of fly ash from the individual electrofilter sections. In section III, which is the most distant from the furnace, the solid particles, enriched in calcium, magnesium, and relatively poor in silica compounds, are collected (Table 4).

High calcium fly ash shows hydraulic properties and it can be classified as a hydraulic-pozzolanic material. Main factors influencing hydraulic activity are the following (12):

- basicity modulus ($M_z = \text{CaO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$),
- high free CaO content (pH 12-13),
- high specific surface,
- compressive strength of fly ash mortar after 28 days of hardening higher than 1 MPa.

Setting time of fly ash rich in calcium compounds ranges from several to many hours. Hardened fly ash paste can attain significant compressive strengths, approaching 20-30 MPa (12, 13).

The calcium fly ash hardening in which the reactions of calcium hydroxide, active silica and glassy phase interfere, occurs very

Czas wiązania bogatych w związki wapnia popiołów lotnych wynosi od kilku minut do kilkunastu godzin. Stwardniały zaczyn popiołowy może mieć znaczne wytrzymałości na ściskanie dochodzące do 20–30 MPa (12, 13).

Proces twerdnienia wapniowych popiołów lotnych, w którym nakładają się na siebie reakcje wodorotlenku wapniowego z aktywną krzemionką oraz fazą szklistą, zachodzą bardzo wolno i mają złożony przebieg (12-14). Szybkość tych procesów zależy od warunków, w których zachodzą, a przede wszystkim od wilgotności i temperatury oraz wybranej metody obróbki cieplnej tworzywa popiołowego (niskociśnieniowa lub wysokociśnieniowa).

Badano przebieg hydratacji wapniowych popiołów lotnych w naturalnych warunkach, na terenie jednej z kopalń. Przebiegała ona bardzo powoli, a wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zaczynów popiołowych nie przekraczała 9 MPa po 6 miesiącach twerdnienia (13, 14). Wycięte po 6 miesiącach próbki sześciennie do badań wytrzymałości przechowywano zarówno w wodzie, jak i na powietrzu przez okres 28 dni. Otrzymane wyniki badań wytrzymałości przedstawiono w tabelicy 5.

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZACZYNU POPIOŁOWEGO
(PRÓBA POLIGONOWA)
COMPRESSIVE STRENGTH OF FLY ASH PASTE (OUT DOOR TEST)

Zawartość CaO w popiele, % mas. Content of CaO in fly ash, % of mass	Warunki pielęgnacji Curing condition	Wytrzymałość na ściskanie w MPa po upływie* Compressive strength of fly ash paste in MPa after*		
		1 dnia 1 day	7 dni 7 days	28 dni 28 days
28,8	Powietrze Air	6,5	8,8	9,3
26,3	Powietrze Air	4,6	4,4	5,0
28,8	Woda Water	6,5	8,5	8,3
26,3	Woda Water	5,2	4,4	4,8

* - zaczyn popiołowy przed badaniem dojrzewał w warunkach naturalnych 6 miesięcy
* - fly ash paste before test was stored in out doors conditions for 6 months

W trakcie badań poligonowych zauważono na powierzchni stwardniałego zaczynu popiołowego liczne złuszczenia i spękania (rysunek 4).

W celu wyjaśnienia tego zjawiska wykonano rentgenogramy próbek z wnętrza stwardniałego bloku popiołowego, z warstw powierzchniowych oraz złuszczeń (rysunek 5).



Rys. 4. Złuszczona powierzchni zaczynu na poletku doświadczalnym.
Fig. 4. Exfoliated surface of paste on experimental area.

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁU LOTNEGO WAPNIOWEGO Z POSZCZEGÓLNYCH SEKCJI ELEKTROFILTRU
CHEMICAL COMPOSITION OF CALCIUM FLY ASH IN PARTICULAR ELECTROFILTER SECTIONS

Składnik Component	Zawartość składnika, %mas. Component content, % by mass		
	I sekcja I section	II sekcja II section	III sekcja III section
SiO ₂	57,8÷82,0	34,8÷44,5	30,4÷33,3
Al ₂ O ₃	1,5÷2,6	3,7÷5,1	4,4
Fe ₂ O ₃	2,3÷6,4	4,2÷7,1	4,7÷6,6
TiO ₂	0,2÷0,5	0,6÷0,7	0,7÷0,8
MgO	0,7÷2,6	4,1÷4,2	4,1÷4,8
CaO	10,8÷24,0	32,0÷37,5	37,5÷39,4
Mn ₂ O ₃	0,1÷0,2	0,2÷0,3	0,3÷0,4
SO ₃	1,2÷3,7	7,6÷8,6	8,2÷14,6
K ₂ O	0,06÷0,08	0,08÷0,13	0,11÷0,19
Na ₂ O	0,08÷0,09	0,20÷0,39	0,26÷0,56
C	0,43	0,61	1,74

slowly and shows complex mechanism (12-14). The rate of these processes depends mainly upon the hardening conditions, i.e. humidity, temperature, as well as the method of fly ash mortar heat treatment (low-pressure or high-pressure).

The hydration of calcium fly ash was investigated in natural conditions, in the mine. This process proceeds very slowly, and compressive strength of hardened fly ash pastes did not exceed 9.0 MPa after 6 months of storage (13, 14). The cubic samples cut off after 6 months for strength tests were stored both in water, as well as in air for 28 days. The test results are shown in Table 5.

Numerous exfoliations and cracks were observed on the surface of hardened ash during the out door tests (Fig. 4).

The presence of ettringite 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·31H₂O, hydrated calcium silicate (C-S-H) as well as hydrated calcium aluminate was detected in the sample pull out from the block (Fig. 5; sample a). The intensity of calcite peaks were small. However, the hardened sample from surfa-

W próbce pobranej z wnętrza bloku (rysunek 5, próbka a) stwierdzono obecność ettringitu fazy C-S-H oraz uwodnionych glinianów wapniowych. Intensywność refleksów pochodzących od węgla wapniowego była niewielka. Natomiast próbka z warstw powierzchniowych (rysunek 5, próbka b) zawierała znacznie więcej kalcytu, co świadczy o znacznym stopniu karbonatyzacji. Próbka złuszczeń powierzchniowych zawiera znaczne ilości kalcytu i gipsu (rysunek 5, próbka c).

Jest wielce prawdopodobne, że fazy te powstały w wyniku karbonatyzacji ettringitu.

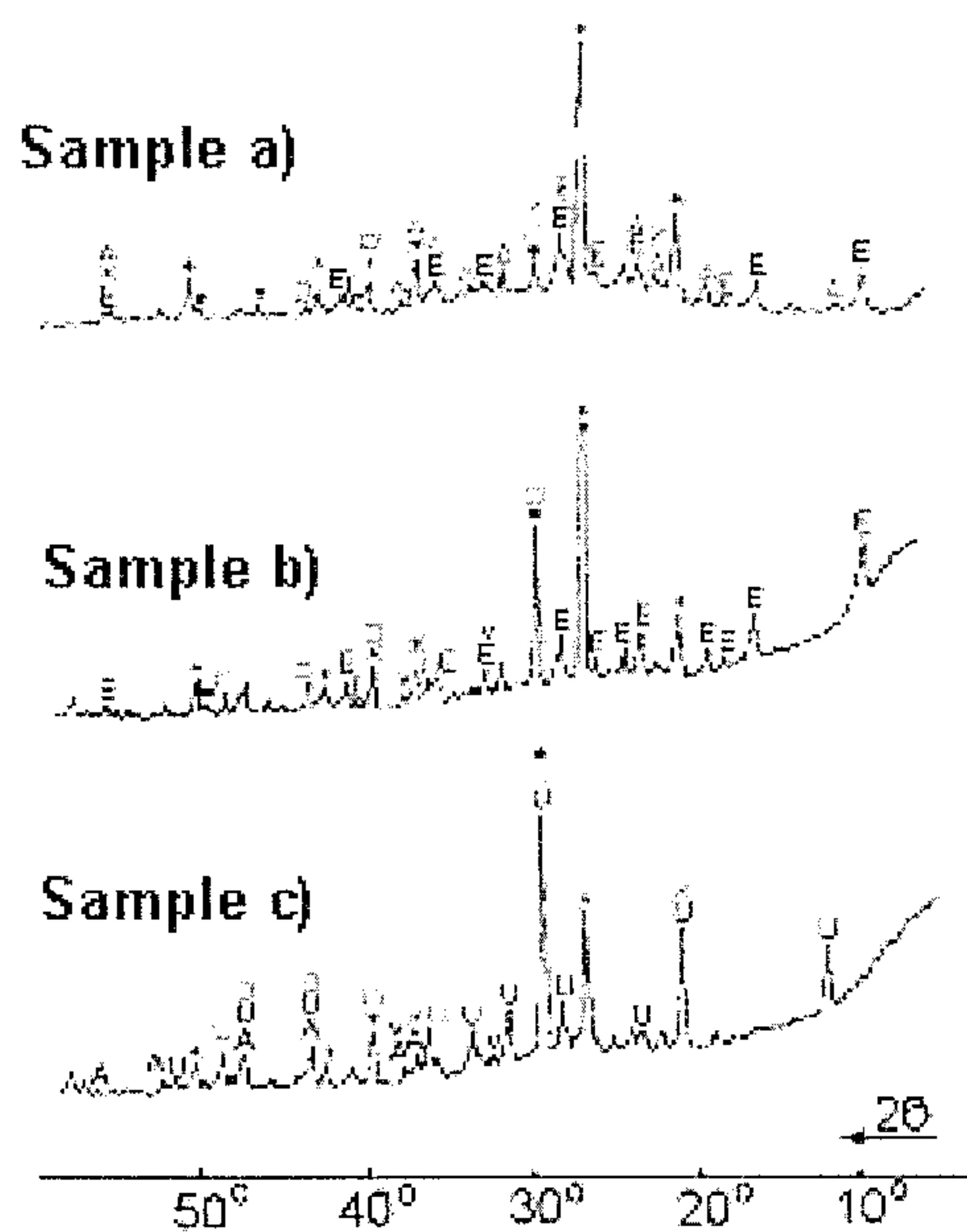
Efektom jest obniżenie pH w twardniejącym zaczynie i rozkład ettringitu, co prowadzi do destrukcji stwardniałego zaczynu popiołowego i utraty jego wytrzymałości.

Stwardniały popiół lotny wapniowy zawierający więcej wolnego CaO może osiągać znaczną wytrzymałość w okresie początkowym, po czym następuje spadek. Powodem tego jest opóźniona hydratacja CaO. Wapno uzyskane w wysokiej temperaturze hydratyzuje powoli, ze znaczną zmianą objętości powodującą zniszczenie stwardniałego zaczynu (12-13, 15). Ziarna nie związanego tlenku wapniowego mogą być także pokryte szklistą powłoką, która utrudnia dostęp wody i opóźnia ich hydratację. W tym przypadku zalecany jest przemiał popiołu lotnego.

Wzrost objętości spowodowany krystalizacją portlandytu wywołuje naprężenia rozciągające w stwardniałym zaczynie, które prowadzą do powstawania mikrospękań. W okresie początkowym pojawia się mało widoczna siatka mikrospękań, które w miarę upływu czasu stają się otwarte i głębsze. Zaprawy z takimi spękaniami wykazują znaczny spadek wytrzymałości, dużą nasiąkliwość i małą odporność na mróz. Zmiany objętości stwardniałego zaczynu popiołowego mogą być także spowodowane zbyt dużą zawartością w popiele peryklazu, który w normalnych warunkach jeszcze trudniej ulega hydratacji (16). W Polsce największą zawartość MgO mają popioły lotne z okręgu konińskiego. Peryklaz stosunkowo łatwo przechodzi w brucyt w warunkach hydrotermalnych, w temperaturze 110÷120°C (17).

Nierównomierne zmiany objętości wywołane zbyt dużą zawartością CaO i MgO oraz stosunkowo małą aktywnością popiołu są głównymi powodami małego zainteresowania tym dodatkiem ze strony producentów betonu towarowego i materiałów budowlanych.

△ - $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ E - ettringite
 v - CaO free · - quartz
 A - $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ □ - calcite
 U - gypsum ¶ - anorthite
 ● - C-S-H



Rys. 5. Dyfraktogramy stwardniałego zaczynu popiołowego:

(a - próbka pobrana w środku bloku; b - próbka z warstw przypowierzchniowych; c - złuszczenia).

Fig. 5. XRD diffraction patterns of hardened fly ash paste:

(a - sample from inner part of block; b - sample from surface layers; c - exfoliations).

ce layers (Fig. 5; sample b) shows considerably more calcite; the intensive carbonation is thus proved. In the material exfoliated from the surface, a substantial amount of calcite and gypsum was found (Fig. 4; sample c).

It is highly probable, that these phases were formed as a result of ettringite carbonation.

The decrease of pH in hardened paste and decomposition of ettringite are the effects of this process, leading to the destruction of hardened fly ash paste and strength decrease.

High calcium fly ash with higher free CaO content exhibits significant strength at early age and subsequently this strength decreases. It is caused by delayed hydration of CaO. CaO produced at higher temperature is slowly hydrated with significant volume change causing destruction of hardened material (12-13, 15). These grains of uncombined calcium oxide may be covered, with glassy coating, which makes the access of water to the inside of grain more difficult and delays the hydration process further on. In such a case, the grinding of fly ash is recommended.

The increase of volume caused by crystallization of portlandite generates the tensile stresses in hardened paste and subsequently the microcracks are produced. At early age the network of cracks is slightly visible but with time the cracks become more obtuse and deep. The mortars with such microcracks show strength decrease, high water absorbability and low frost resistance. Changes of volume in hardened fly ash paste may also be caused by excessive periclase content in fly ash, which in standard conditions transforms into hydrate even more slowly (16). In Poland the fly ash from Konin region shows the highest MgO content. Periclase relatively easily changes into $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in hydrothermal conditions at temperature 110÷120°C (17).

Variable volume caused by too high CaO and MgO content, as well as relatively low activity of fly ash are the main reasons, for which the producers of ready-mix and building materials attribute little interest to the calcium fly ash implementation.

That is why this fly ash should be applied in those technologies, where the material is subjected to the high-pressure heat treatment (cellular concrete, lime-stone brick) (14, 15). Their practical properties are to be improved by physical-mechanical activation, for example: grinding or grinding combined with preliminary hydration, applying the storage of ground fly ash in humid

Z tego powodu popioły te mogą być stosowane w tych technologiach, w których betony są poddawane wysokociśnieniowej obróbce cieplnej (beton komórkowy, cegła wapienno-piaskowa) (14, 15). Można również poprawić ich cechy użytkowe poprzez przemiał lub przemiał połączony ze wstępną hydratacją, stosując dojrzewanie zmielonego popiołu w warunkach podwyższonej wilgotności powietrza przez okres 7 dni (3, 6, 12, 15).

2.2. Popioły lotne z produktami suchego odsiarczania spalin z palenisk konwencjonalnych

Jak już wspomniano, suche metody odsiarczania gazów oparte są głównie na adsorpcji na sorbentach stałych (18).

Popiół lotny uzyskany w przypadku stosowania suchych metod odsiarczania jest mieszaniną popiołu lotnego krzemionkowego (w przypadku spalania węgla kamiennego), nie przereagowanego sorbentu (nie związany tlenek wapniowy, węglan wapnia CaCO_3) oraz produktów odsiarczania (anhydryt, siarczyn wapniowy). Na rysunku 6 pokazano dyfraktogram popiołu z produktami odsiarczania spalin, o składzie chemicznym podanym w tabelicy 6.

Stwierdzono obecność następujących składników krystalicznych: kwarc, mullit, anhydryt, CaO wolne oraz kalcyt (rysunek 6). Na rysunku 7 pokazano ziarno popiołu z osadzonymi na jego powierzchni cząstkami sorbentu i produktów odsiarczania.

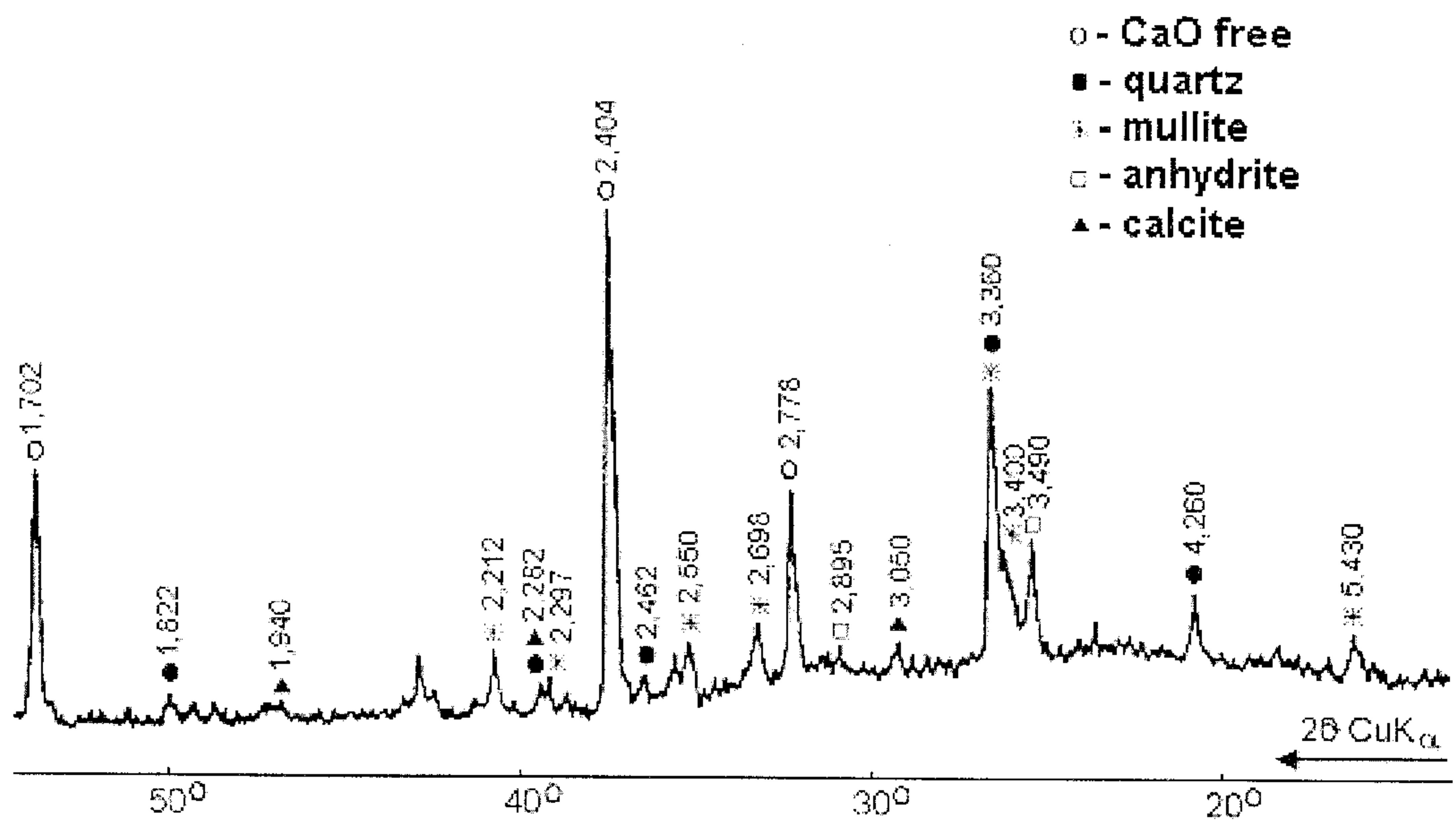
Popiół z produktami suchego odsiarczania zarobiony wodą wiąże i twardnieje. Czas wiązania tego popiołu w dużym stopniu zależy od ilości wody użytej do przygotowania zaczynu popiołowego (stosunku w/p) i temperatury. Oznaczone metodą Vicata czasy wiązania zaczynów popiołowych zebrano w tabelicy 7. Badanie zmian objętości zaczynu popiołowego wykazało znaczne pęcznienie, co jest spowodowane dużą zawartością wol-

air for 7 days (3, 6, 12, 15).

2.2. Fly ash mixed with the by-products of dry method flue gas desulfurization in conventional furnaces

As it has been mentioned before, dry methods are based mainly on the SO_2 adsorption on solid sorbents (18).

Fly ash being a result of dry method desulfurization is a mixture of siliceous fly ash (bituminous coal combustion), sorbent residue (calcium oxide, calcium carbonate) and desulfurization products (anhydrite, calcium sulfite). Fig. 6 shows the XRD pattern of fly ash mixed with other products of flue gas desulfurization process (chemical composition given in Table 6).



Rys. 6. Dyfraktogram popiołu lotnego z produktami suchego odsiarczania spalin.

Fig. 6. XRD pattern of fly ash with by-products of flue gas desulphurization.

Tablica 6 / Table 6

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁU Z PRODUKTAMI SUCHEGO ODSIARCZANIA SPALIN
CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASH WITH DESULPHURIZATION BY-PRODUCTS

Składnik Component	Zawartość w % mas. Content in % of mass
Strata prażenia Loss of ignition	1,5
SiO_2	42,7
Fe_2O_3	7,8
Al_2O_3	21,8
CaO	16,0
MgO	3,0
SO_3	2,1
Na_2O	0,6
K_2O	2,3
CaO wolne CaO free	8,8

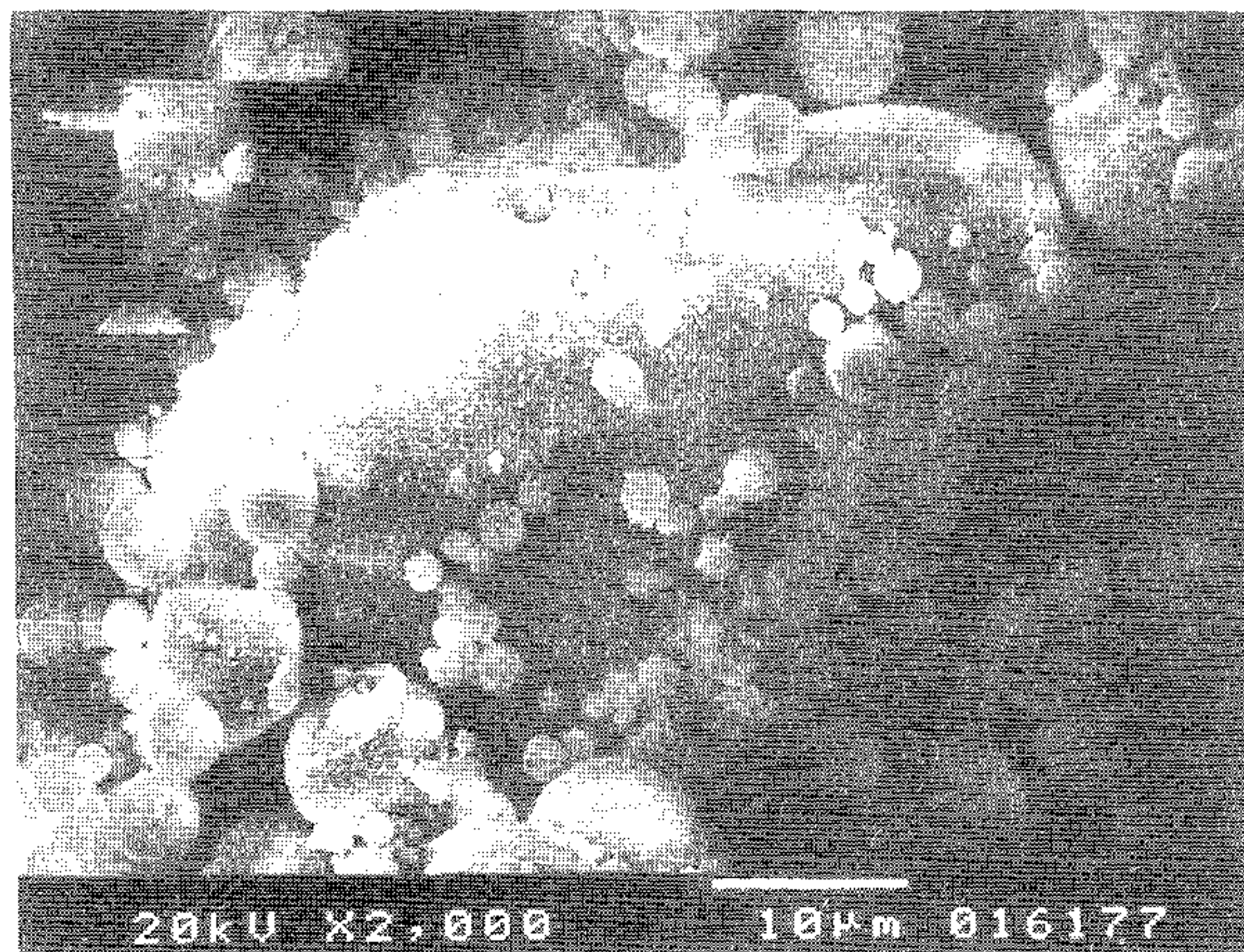
The following crystalline components were identified: quartz, mullite, anhydrite, free CaO and calcite (Fig. 6). Fig. 7 shows the fly ash grain with dry desulfurization products deposited on the surface.

The fly ash mixed with products of dry method flue gas desulfurization reveals setting and hardening when reacting with water. Setting time of this fly ash strongly depends on the amount of water used for the preparation of fly ash paste (water/solid ratio) and tempe-

nego CaO.

Stwardniałe zaczyny popiołowe osiągną pewną wytrzymałość, zależną głównie od warunków w jakich dojrzewały. Wytrzymałość stwardniałych zaczynów przedstawiono w tablicy 8.

Największą wytrzymałość osiągnęły zaczyny popiołowe o małym stosunku woda/popioł, dojrzewające w warunkach laboratoryjnych. Stwardniały zaczyn z tego popiołu ma właściwości hydrauliczne, bowiem po wstępnym dojrzewaniu w powietrzu, umieszczony w wodzie wykazuje dalszy znaczny przyrost wytrzymałości.



Rys. 7. Ziarno popiołu lotnego z produktami suchego odsiarczania spalin.

Fig. 7. Fly ash grain with products of desulphurization by dry method.

temperature. Setting time of fly ash pastes, determined by Vicat method, is shown in Table 7. Control of fly ash paste volume changes revealed significant swelling due to high free CaO content.

Hardened fly ash pastes show some compressive strength which mainly dependent on their curing conditions. Strength test results are shown in table 8.

The fly ash pastes with low water ash ratio, stored in laboratory conditions exhibit the highest strength. This type of fly ash has hydraulic properties, as the pastes stored in water, after initial storage in laboratory conditions,

has shown significant strength development.

XRD, differential thermal analysis (Fig. 8) as well as the observations of hardened fly ash pastes under SEM (Fig. 9) show the presence of C-S-H, portlandite and ettringite.

The high content of uncombined CaO is the most important element limiting the use of this type of fly ash in building material industry. This CaO hydration in mortar or concrete leads to destruction of material or eventually to the reduction of quality. In order to eliminate this destructive effect of free CaO on the final products, the fly ash should be subjected to the initial treatment assuring the hydration of this CaO.

2.3. Fly ash from fluidized bed furnaces

The combustion process in fluidized bed takes place at relatively low temperature – about 850°C – in the presence of sorbent (limestone or dolomite), binding the sulfur oxide. These gases thus

Tablica 7 / Table 7

CZAS WIĄZANIA ZACZYNÓW POPIOŁOWYCH SETTING TIME OF FLY ASH PASTES

Stosunek woda/popioł (w/p) Water/fly ash ratio	Czas wiązania Setting time	
	Początek godz.-minuty Beginning hours – minutes	Koniec godz.-minuty End hours – minutes
0,20	2 - 30	4 - 41
0,30	16 - 55	25 - 02
0,35	18 - 55	29 - 30
0,40	20 - 33	32 - 03
0,45	>30 godzin >30 hours	> 48 godzin > 48 hours

Analiza rentgenowska, termiczna analiza różnicowa (rysunek 8) oraz obserwacje stwardniałych zaczynów popiołowych pod mikroskopem elektronowym (rysunek 9) wykazały obecność fazy C-S-H, portlandytu oraz ettringitu.

Czynnikiem ograniczającym wykorzystanie tego popiołu w przemyśle materiałów budowlanych jest przede wszystkim duża zawartość nie związane-go CaO, którego hydratacja w betonie lub w zaprawie powoduje jego zniszczenie lub w najlepszym razie obniżenie jakości. W celu eliminacji wpływu nie związanego CaO na gotowe wyroby, popioł powinno poddawać się wstępnej obrób-

Tablica 8 / Table 8

WYTRZYMAŁOŚĆ STWARDNIAŁYCH ZACZYNÓW POPIOŁOWYCH STRENGTH OF HARDENED FLY ASH PASTES

Warunki dojrzewania Storing conditions	Stosunek woda/popioł water/fly ash ratio	Wytrzymałość po Strength after		
		7 dni 7 days	14 dni 14 days	28 dni 28 days
Warunki Powietrzno-suche* Air-dry conditions*	0,25	5,5	15,9	16,9
	0,30	4,2	10,0	11,9
Warunki Laboratoryjne** Laboratory conditions**	0,25	4,9	17,5	22,5
	0,30	2,8	10,0	20,9
Woda*** Water***	0,25	2,8	5,3	15,9
	0,30	1,7	5,2	10,6

* - temperatura 18 ± 2°C, wilgotność względna 65 ± 5%,

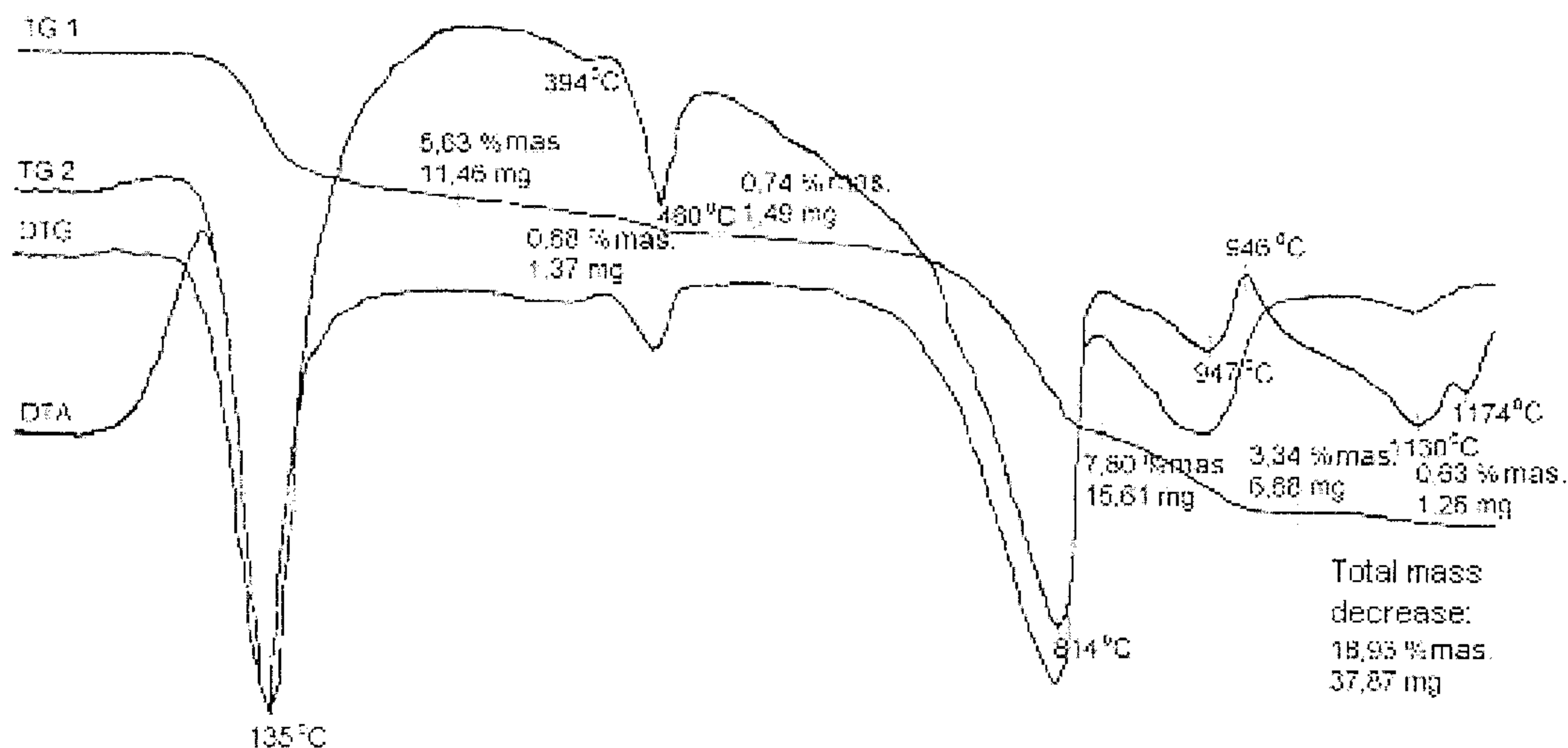
** - temperatura 18 ± 2°C, wilgotność względna 90 ± 5%,

***- temperatura 18 ± 2°C; próbki wkładano do wody po trzech dniach przetrzymywania w warunkach laboratoryjnych.

* - temperature 18 ± 2°C, humidity 65 ± 5%

** - temperature 18 ± 2°C, humidity 90 ± 5%

*** - temperature 18 ± 2°C; samples stored in water after 3 days of hardening in laboratory conditions.



Rys. 8. Termogram stwardniałego zaczynu popiołowego.

Fig. 8. Thermogram of hardened fly ash paste.

ce zapewniającej hydratację tego składnika.

2.3. Popioły lotne z palenisk fluidalnych

Proces spalania węgla w złożu fluidalnym przebiega w dosyć niskiej temperaturze – około 850°C i w obecności sorbentu (wapienia lub dolomitu), który wiąże tlenki siarki. Spaliny powstałe w tych warunkach zawierają bardzo mało tlenków azotu i tlenków siarki, a powstające produkty odpadowe stanowią mieszaninę produktów odsiarczenia sorbentu oraz popiołu z węgla. Jak wykazują doświadczenia krajowe i zagraniczne (18-20) właściwości tego odpadu zależą się od szeregu czynników, z których najważniejsze są następujące:

- rodzaj spalanego węgla,
- rodzaj stosowanego sorbentu, jego właściwości i stosunek Ca/S w procesie,
- konstrukcja kotła i sposób prowadzenia procesu spalania,
- stopień utlenienia produktów odsiarczenia gazów.

Podczas spalania węgla w złożu fluidalnym, powstają dwa rodzaje odpadów stałych:

- popioły i żużle ze złoża fluidalnego,
- popioły z odpylania gazów odlotowych.

Popioły ze złoża fluidalnego nazywane są również złożem drobnym i mogą być łączone z popiołami fluidalnymi otrzymywanymi z odpylania gazów odlotowych. Ich łączny udział wynosi około 95% odpadów. W tabelicy 9 przedstawiono przykładowy skład chemiczny odpadów z fluidalnego spalania, a na rysunku 10 dyfraktogram popiołu fluidalnego. Podstawowymi składnikami popiołu lotnego fluidalnego są kwarc, anhydryt, illit, tlenek wapnia, kalcyt, i hematyt.

Odpady fluidalne nie zawierają szkła i mullitu, bowiem składniki te wymagają wyższej temperatury niż panująca w paleniskach

do not contain nitric neither sulfur oxides; the waste products are the mixture of desulfurization products and fly ash from coal. As it results from domestic and worldwide experiences (19-21) the properties of desulfurization by-products obtained during fluidized bed combustion of solid fuels are dependent on many factors; among them the most important are the following:

- type of burnt coal,
- type of sorbent used, its properties and Ca/S ratio in reactive mixture,
- construction of boiler and the way of combustion process operation,
- degree of desulfurization products oxidation.

The two types of solid wastes are produced during the coal combustion in fluidized bed:

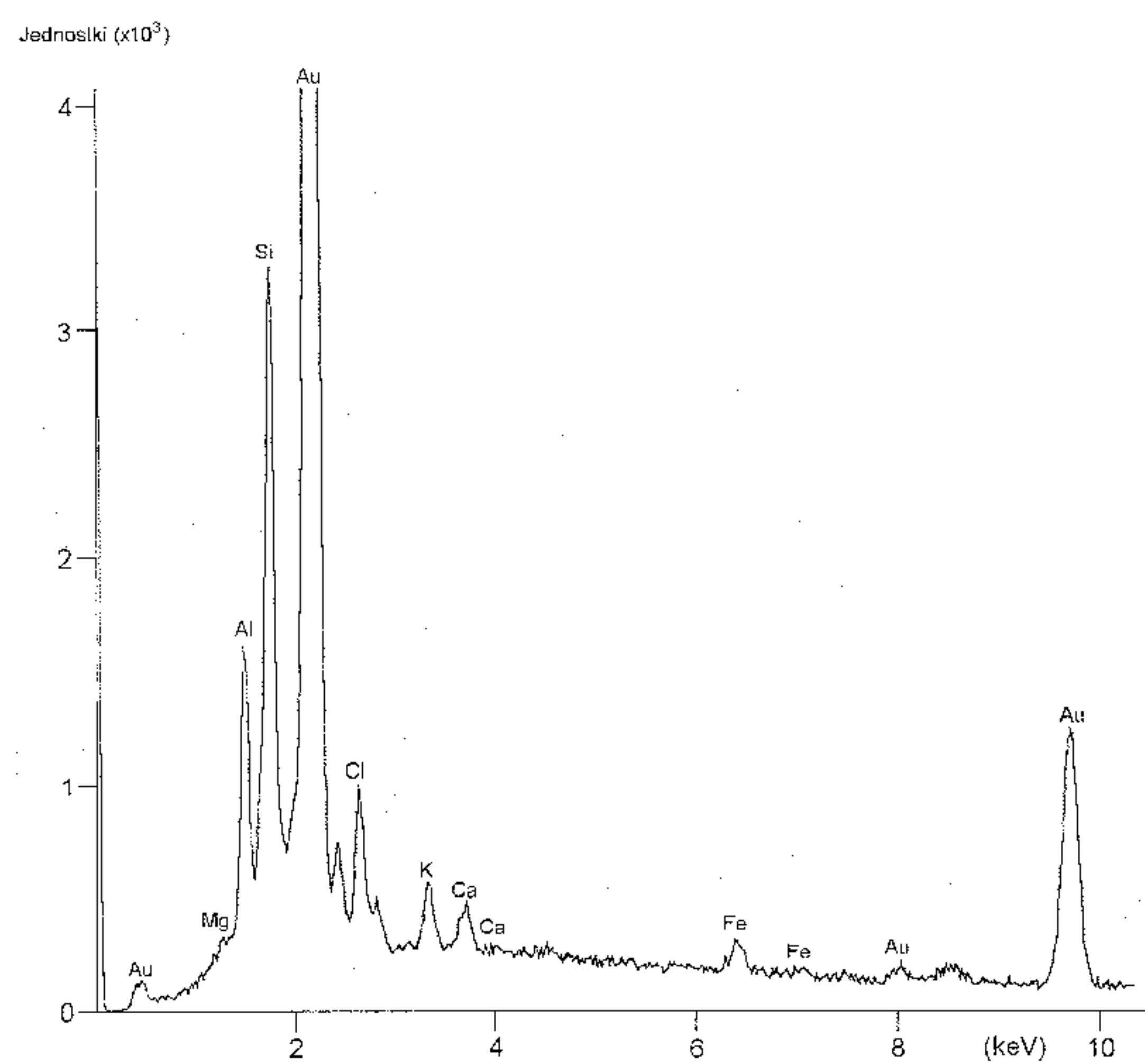
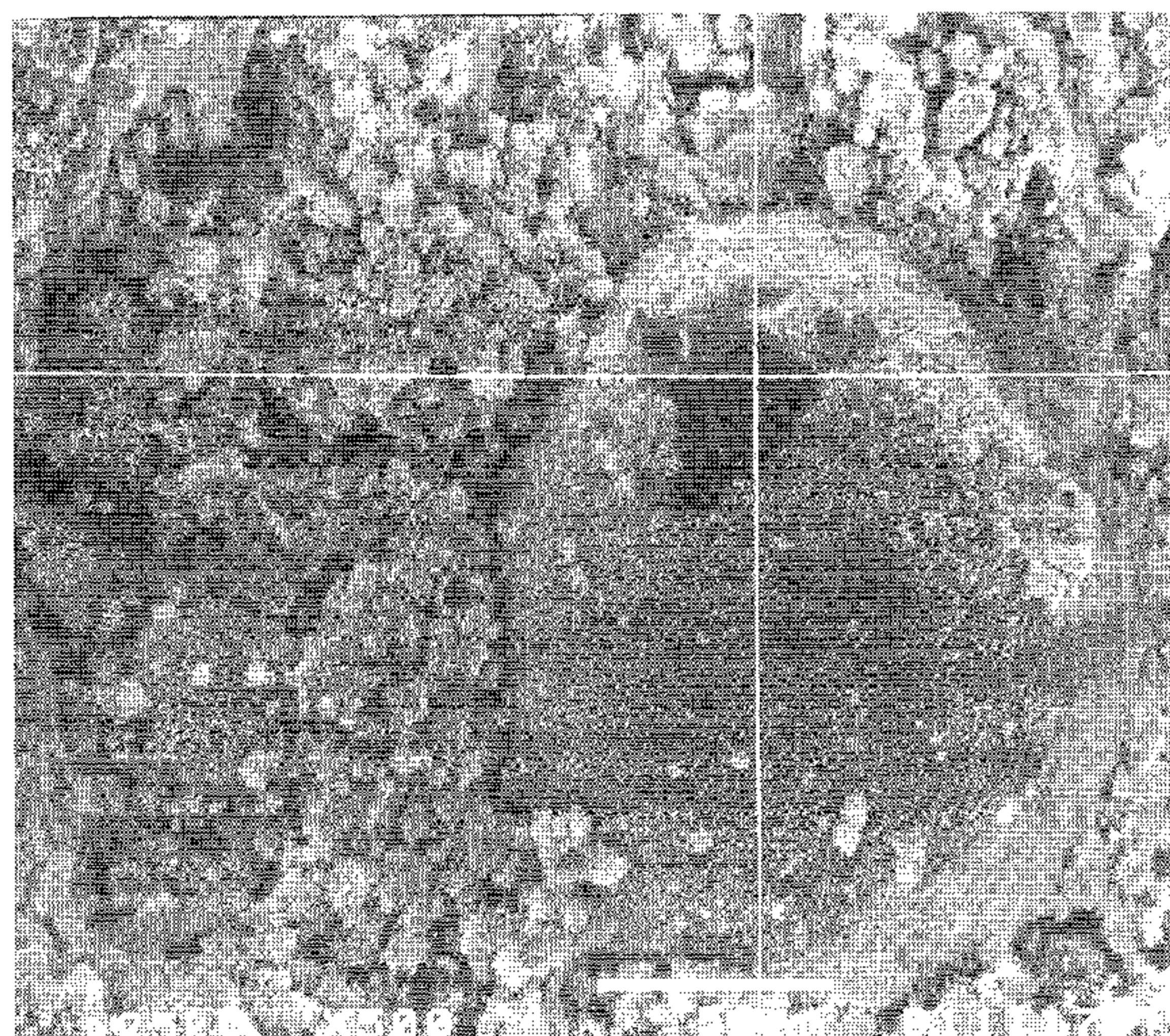
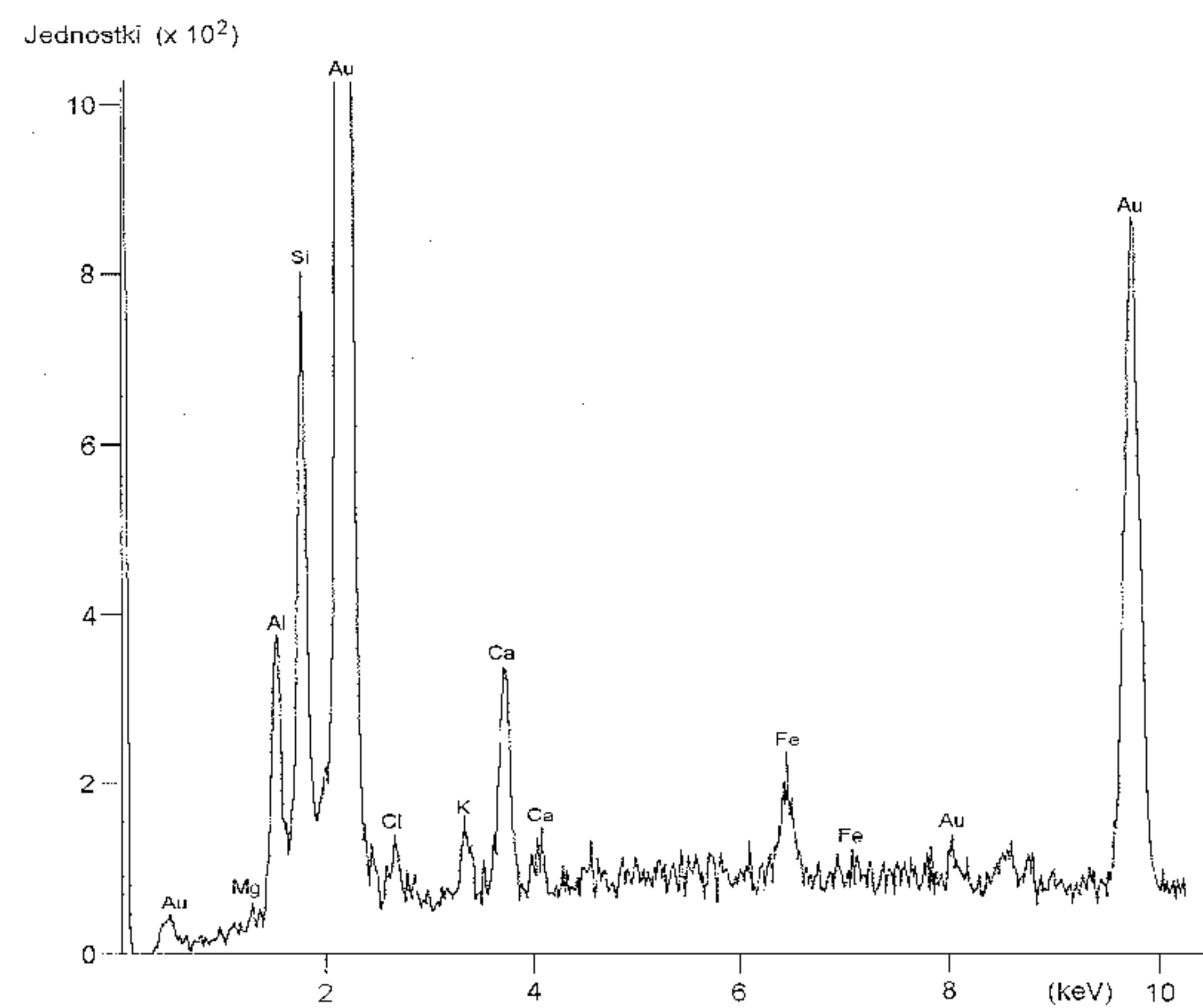
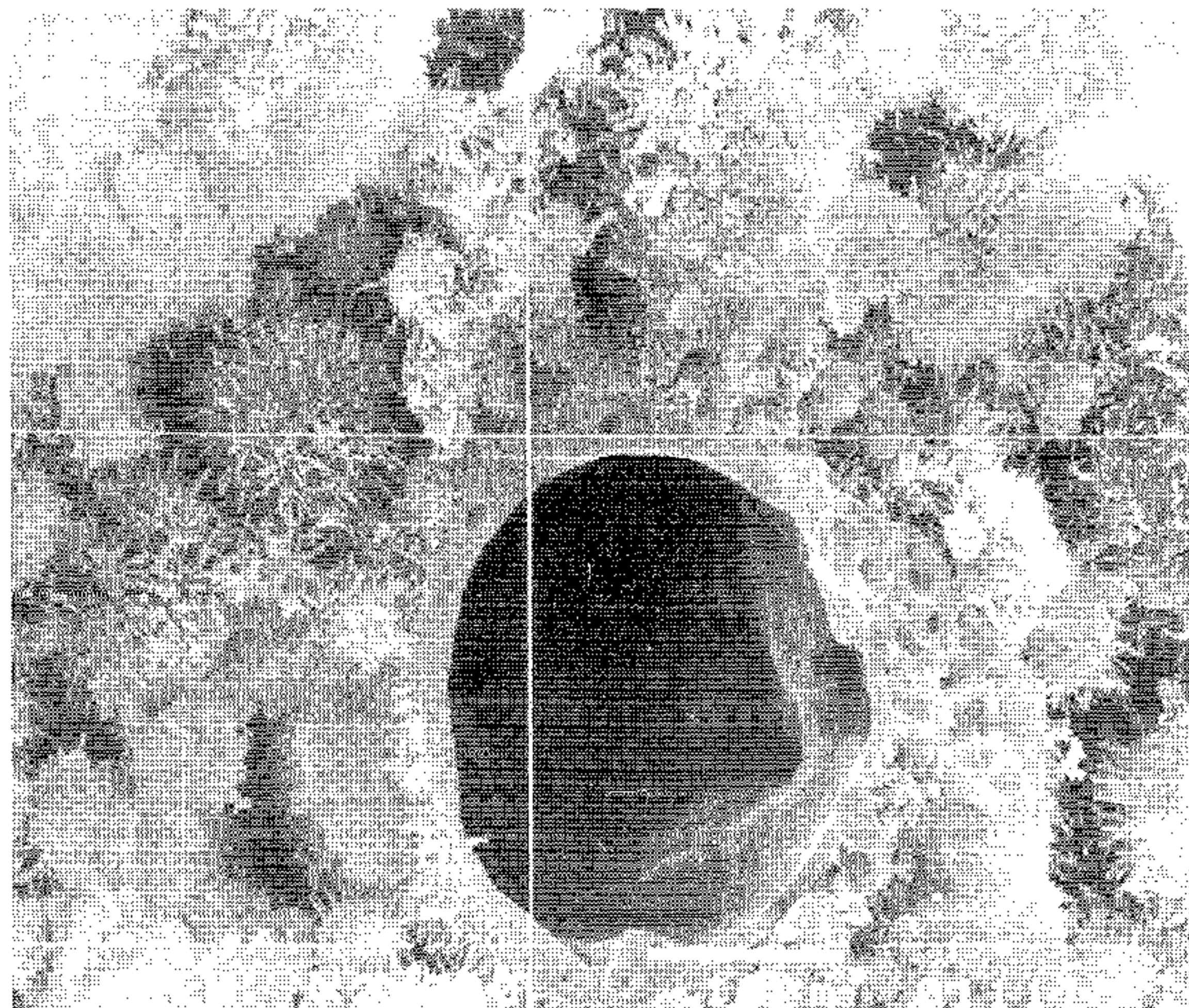
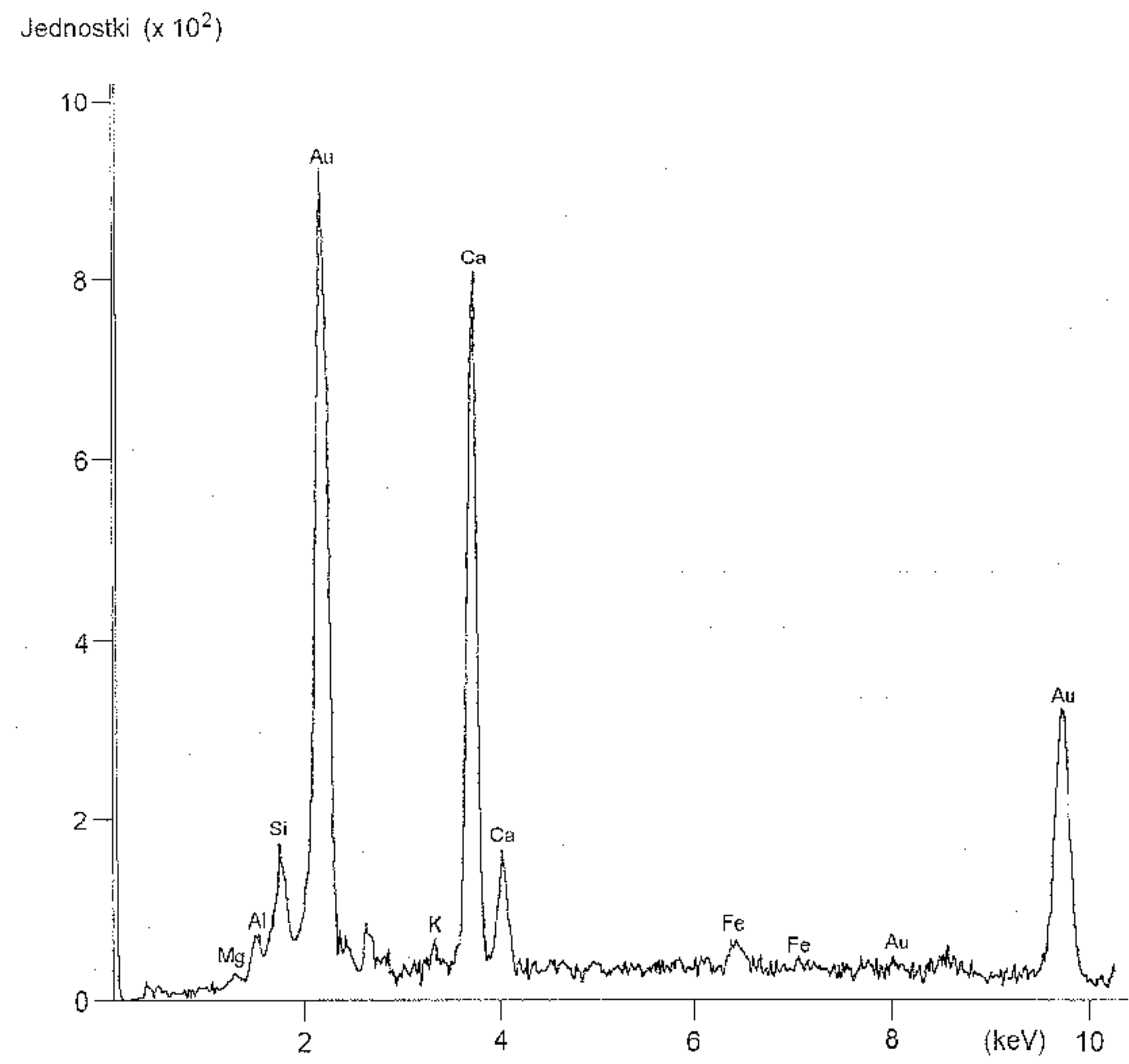
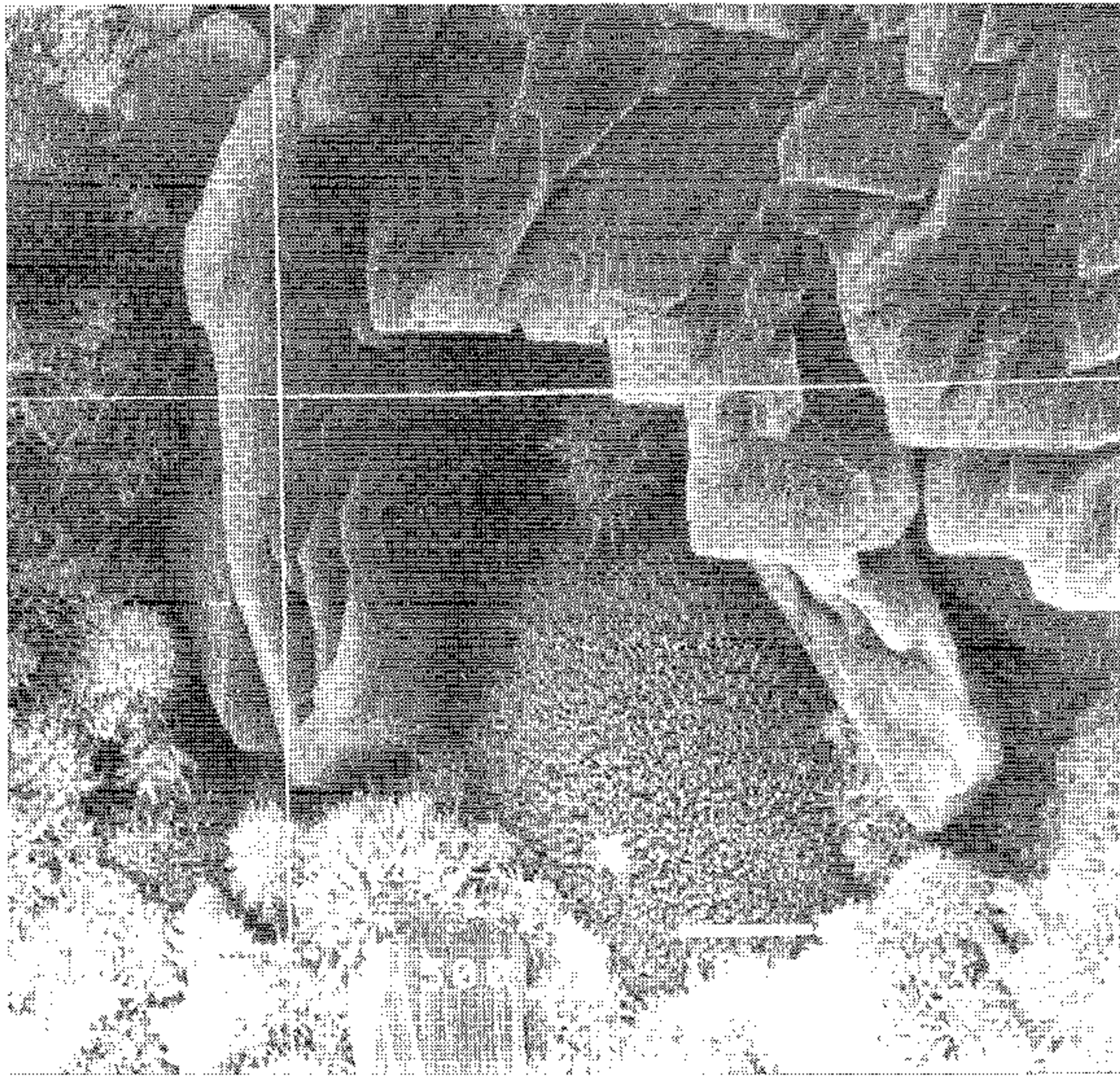
- fly ash and slag from fluidized bed,
- fly ash from gas de-dusting.

Fly ash from fluidized bed is also called "fine-grained deposit" and may be joined with fluidized fly ash from gas de-dusting. Total share of the former one is about 95% of wastes. In table 9 the chemical composition of wastes from fluidized combustion is shown; in fig. 10 the XRD pattern of fluidized fly ash is plotted. The following phases are the basic components of fluidized fly ash: quartz, anhydrite, illite, calcium oxide, calcite and hematite.

In fluidized wastes neither glass nor mullite are observed, because these are formed at temperatures higher than the process in fluidized bed (850°C). The products of desulfurization usually appear as anhydrite. The sulfides occur as traces, mainly FeS₂ and CaS. A large number of dehydrated relicts of clay minerals are of importance for the pozzolanic activity of these wastes (21-23).

The presence of anhydrite, calcite and uncombined calcium oxide in fluidized fly ash influences beneficially its hydraulic properties. Due to the low temperature in fluidized-bed reactor as well as the short time of fuel combustion in the presence of sorbents at this temperature, the uncombined calcium oxide is very reactive and it does not cause any unfavorable volume changes. In the fluidized fly ash mixed with water setting and hardening takes place; in the hardened paste mainly the C-S-H phase and ettringite are present (24).

Examinations by thermal methods a significant reactivity of fluidized fly ash was verify. After 7 days of hydration, the total amount of uncombined calcium oxide was reacted with other components of fly ash.

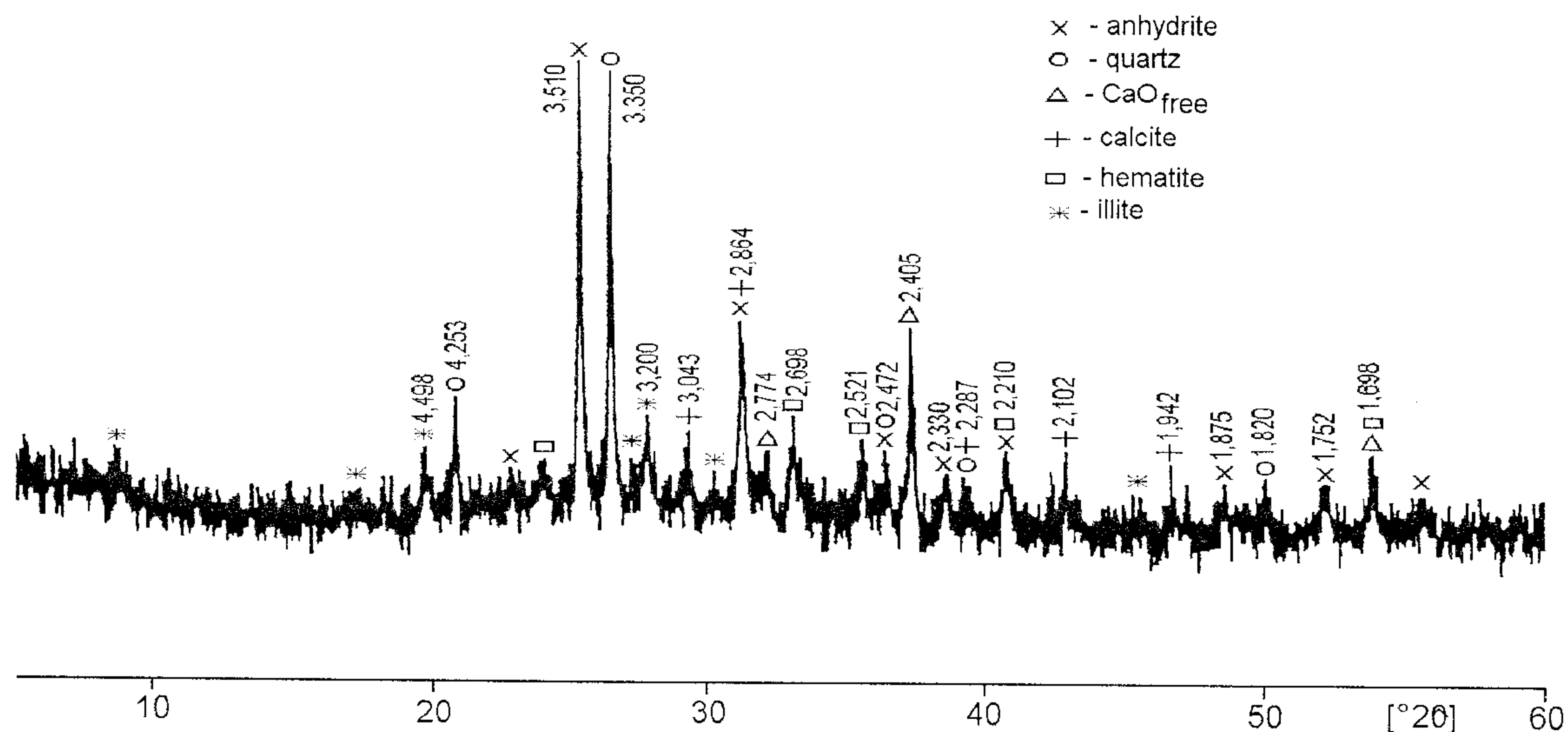


Rys. 9. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu popiołowego.
Fig. 9. Microstructure of hardened fly ash paste.

fluidalnych (850°C). Produkty odsiarczania występują zwykle w postaci anhydrytu. Zawartość siarczków jest śladowa i są to głównie FeS₂ i CaS. Duża zawartość relików minerałów ilastych, które uległy dehydroksylacji ma duże znaczenie dla aktywności pucolanowej tych odpadów.

Te amorficzne, w przeważającej ilości składniki, mają bardzo dobre właściwości pucolanowe (21-23).

High pozzolanic activity of fluidized fly ash is also proved by the strength of cement mortars, in which cement is partially substituted by fly ash (25-27). The compressive strength of cement-fly ash binders with fly ash content on the level of 20÷30% is similar or higher than the strength of cement without additions, after 28 days of hardening. However, a significant increase of cement water demand and accelerated loss of workability of the paste in comparison to the siliceous fly ash addition is disadvantageous.



Rys. 10. Dyfraktogram popiołu lotnego z fluidalnego spalania węgla.
Fig.10. XRD pattern of fly ash from coal of fluidized combustion.

Obecność w popiołach fluidalnych anhydrytu, kalcytu i nie związanego tlenku wapniowego wpływa korzystnie na ich właściwości wiążące. Ze względu na niską temperaturę panującą w reaktorze fluidalnym oraz krótki czas spalania paliwa i sorbentu w tych temperaturach, nie związany tlenek wapniowy jest bardzo reaktywny i nie powoduje niekorzystnych zmian objętości. Popiół fluidalny zarobiony wodą wiąże i twardnieje, a stwardniały zaczyn zawiera głównie fazę C-S-H oraz ettringit (24).

Badania termiczne wykazały dużą reaktywność popiołu fluidalnego. Po 7 dniach hydratacji cała zawartość nie związanego tlenku wapniowego weszła w reakcję z innymi składnikami popiołu lotnego.

Potwierdzeniem dużej aktywności pucolanowej popiołów fluidalnych jest także wytrzymałość zapraw cementowych, w których cement częściowo zastąpiono popiołami (25-27). Wytrzymałość tych spoiw zawierających 20–30% popiołu jest zbliżona lub wyższa od wytrzymałości zapraw z cementu bez dodatków, po 28 dniach twardnienia. Natomiast wadą jest znaczne zwiększenie wodożądności cementu i szybsza utrata urabialności w stosunku do dodatku popiołu lotnego krzemionkowego.

3. Podsumowanie

Popioły lotne otrzymane przy równoczesnym suchym odsiarczaniu spalin i powstające w kotłach fluidalnych wykazują właściwości hydrauliczno-pucolanowe. Właściwości te zależą głównie od

Tablica 9 / Table 9

SKŁAD CHEMICZNY ODPADÓW Z FLUIDALNEGO SPALANIA CHEMICAL COMPOSITION OF PRODUCT OF FLUIDIZED COMBUSTION

Składnik Component	Popiół fluidalny Fluidized fly ash		Drobne złoże fluidalne Fine fluidized deposit	
	1	2	1	2
Str.praż. Loss of ignition	5,05	7,00	0,79	1,4
SiO ₂	37,53	33,90	55,12	57,20
Fe ₂ O ₃	5,98	6,70	4,68	5,80
Al ₂ O ₃	16,92	17,90	17,36	18,30
TiO ₂	0,90	0,65	0,90	0,71
CaO	16,90	18,66	12,69	8,90
MgO	2,60	3,07	0,37	1,91
SO ₃	8,68	9,00	5,20	2,36
Na ₂ O	0,72	1,24	0,92	1,20
K ₂ O	1,93	1,88	1,90	2,22
Cl ⁻	0,09	nie badano not determined	0,07	nie badano not determined
CaO wolne CaO free	5,22	4,82	nie badano not determined	nie badano not determined

3. Summary

Fly ash obtained as a result of simultaneous dry gas desulfurization and coal combustion in fluidized bed reveals hydraulic and pozzolanic properties. These properties depend mainly on the reactivity of glass (high calcium fly ash from conventional furnaces), content of amorphous substance from clay minerals dehydration (fluidized fly ash) as well as uncombined CaO and anhydrite CaSO₄ content (all types of analyzed fly ash).

Such type of fly ash can be used as a mineral additive in cement production (fly ash from conventional furnaces) and as a component of binders used for soil stabilization, engineering works, mining, as well as for immobilization of heavy metals in inorganic wastes.

reaktywności fazy szklistej (popioły wapniowe z palenisk konwencjonalnych), zawartości amorficznych składników z dehydroksylacji minerałów ilastych (popioły fluidalne) oraz zawartości nie związanego CaO i anhydrytu CaSO₄ (wszystkie rodzaje badanych popiołów).

Popioły te można stosować jako dodatek mineralny do produkcji cementu (popioły z palenisk konwencjonalnych) oraz jako składnik spoiw przydatnych w stabilizacji gruntu, wykonywaniu prac inżynierskich, w robotach górniczych oraz do unieszkodliwiania nieorganicznych odpadów zawierających w swoim składzie metale ciężkie (28).

Do czynników ograniczających zastosowanie wapniowych popiołów lotnych zaliczyć należy: dużą zawartość nie związanego CaO (brak stałości objętości), dużą i zmienną wodożądność oraz zmienny w czasie skład chemiczny i mineralny.

4. Literatura / References

1. S. Bastion, *Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym*. Arkady. Warszawa, 1980.
2. N. Lysek, *Sorbenty do odsiarczania gazów. Produkcja i zastosowanie*. "OPOLWAP" S.A., Tarnów Opolski 1997.
3. Z. Giergiczny, A. Weryńska, *Wpływ rozdrobnienia popiołu lotnego z węgla brunatnego na własności wytrzymałościowe spoiw cementowo-popiołowych*. XXXIII Konferencja Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB Gliwice, Krynica 1987, t. 4.
4. V. S. Ramachandran, *Concrete admixtures handbook. Properties, Science and Technology*. Noyes Publications, 1984, 571 s.
5. A. E. Galabija, *Autoklawizowane materiały budowlane z odpadów elektrownianych*. Strojizdat. Leningrad 1986 (w języku rosyjskim).
6. Z. Pytel, *Możliwości wykorzystania siarczanowo - wapniowych popiołów lotnych do produkcji autoklawizowanych materiałów budowlanych*. Mat. Międz. Symp. "Gospodarka mineralnymi surowcami odpadowymi z górnictwa i energetyki". Kraków - Przegorzały 1996.
7. A. Garbacik, J. Spyrka, *Wykorzystanie do produkcji cementu odpadów z odsiarczania spalin z energetyki*. CWB, nr. 1, 2000, str. 8-14.
8. M. Enders, *The CaO distribution to mineral phases in a high calcium fly ash from Eastern Germany*. *Cement Concrete Research*, Vol. 26, No 2, pp. 243-251, 1996.
9. J. Małolepszy, *Hydratacja i własności spoiwa żużlowo-alkalicznego*. *Zeszyty Naukowe AGH. Ceramika*, zeszyt 53. Kraków 1989.
10. I. Canham, C. L. Page, P. J. Nixon, *Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali silica reaction*. *Cement Concrete Research*, Vol. 17, 1987, pp. 839-844.
11. W. S. Gorszkow, S. E. Aleksandrow, I. M. Gorszkow, *Kompleksna piererabotka i ispolzowanie mietalurgicznych szlakow w stroitelstwie*. Strojizdat. Moskwa 1985.
12. A. E. Galabija, *Autoklawizowane materiały budowlane z odpadów elektrownianych*. Strojizdat. Leningrad 1986 (w języku rosyjskim).
13. Z. Giergiczny, E. Michniewicz, *Badanie procesu zestalania zaczynów z popiołów bełchatowskich*. *Górnictwo odkrywkowe*, nr 1, 1991.
14. E. Giergiczny, Z. Giergiczny, E. Michniewicz, *The properties and use of fly ashes from the brown coal combustion*. 4 th International Symposium On the Reclamation, Treatment and utilization of Coal Mining Wastes, Kraków, 1993.
15. Z. Pytel, *Technologia i właściwości autoklawizowanego materiału budowlanego z siarczanowo-wapniowych popiołów lotnych*. Rozprawa doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie. Kraków, 1994.
16. S. S. Rehsi, *Advances in Cement Technology*. Edited by S.N. Ghosh, Pergamon Press, 1982, pp. 467-483.
17. ASTM C 151-64- *Autoclave expansion of Portland Cement*, 1966 Book of ASTM Standards, Part 9, p. 156
18. J. Brandstetr, J. Drottner, *Composites based on solid residues of fluidized bed combustions and other by-products*. Fifth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Milwaukee, 1995.
19. W. Brylicki, N. Lysek, *Właściwości a wykorzystanie odpadów powstających w procesie odsiarczania gazów w złożu fluidalnym Cement-Wapno-Beton*, nr. 3, 1996, str. 97-103.
20. W. Brylicki, N. Lysek, Z. Giergiczny, *Właściwości produktów odsiarczania z cyrkulacyjnego kotła atmosferycznego z Elektrowni "MOABIT" w Berlinie*. *Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo - Technicznej : Sorbenty do odsiarczania spalin*. Kamień Śląski, maj 1996 r.
21. M. A. Caltarone, K. A. Gruber, *High Reactivity Metakaolin for High Performance Concrete*. *Proceedings Fifth International Conference : Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Milwaukee, Wisconsin, USA, 1995.
22. Ch. He, E. Makovicky, B. Osbaek, *Thermal treatment and pozzolanic activity of Na - and Ca - montmorillonite*. *Applied Clay Science*, 10, 351-368, (1996).
23. Z. Pytel, J. Małolepszy, *Wpływ warunków prażenia gliny kaolinowej na jej własności pucolanowe*. *Cement-Wapno-Beton*, nr 3, 1999, str. 80-83.
24. W. S. Gorszkow, W. W. Timaszew, W. G. Sawielew, *Metody analizy fizykochemicznej materiałów wiążących*. Wyższa Szkoła, Moskwa, 1981.
25. A. Garbacik, E. Skrzyczewski, *Ocena popiołów z kotłów fluidalnych jako dodatku mineralnego do cementu*. IX Międzynarodowa Konferencja "Popioły z energetyki". Ustroń, 2002, s. 233-248.
26. J. Havlica, I. Odler, J. Brandstetr, R. Mikulikova, D. Walther, *Cementitious materials based on fluidised bed coal combustions ashes*. *Advances in Cement Research*, 2004, Vol. 16, No 2, pp. 61-67.
27. W. Brylicki, A. Jagosz, *Odpady z fluidalnego spalania paliw jako surowce hydrauliczno - pucolanowe do produkcji spoiw mineralnych*. *Cement Wapno Beton*, nr 1, 1999, str. 21-23.
28. Z. Giergiczny, *Badania niepublikowane*.