MAREK GAWLICKI, *gawlic@agh.edu.pl*
JAN MAŁOLEPSZY, *jmalo@agh.edu.pl*
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Technologii Materiałów Budowlanych

WYKORZYSTANIE ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH W DROGOWNICTWIE – ZAGROŻENIA

POTENTIAL HAZARDS OF UTILIZING INDUSTRIAL WASTE IN ROAD CONSTRUCTION PROJECTS

Streszczenie W pracy przedstawiono zagrożenia, jakie dla trwałości konstrukcji drogowych stwarzać mogą określone składniki odpadów przemysłowych, zwłaszcza niektórych rodzajów popiołów lotnych. Omówiono różnice składów chemicznych i fazowych popiołów lotnych spowodowane zmianami sposobów spalania paliw w elektrowniach i elektrociepłowniach oraz zmiany właściwości popiołów wynikające ze współspalania wraz z węglem różnego rodzaju biomasy. Zaprezentowano składy chemiczne popiołów lotnych powstających w kotłach energetycznych, w których spalana jest wyłącznie biomasa. Omówiono również uwarunkowania bezpiecznego wykorzystania w drogownictwie żużli stalowniczych.

Abstract This paper presents potential hazards caused by certain components of industrial waste, especially certain types of fly ash, which could affect road durability. The differences in chemical and phase composition of ash the result of various combustion methods in heat and electric power plants were discussed along with the changes of ash properties due to co-combustion of coal with various types of biomass. Chemical compositions of fly ash from biomass combustion were also presented. Furthermore, safe utilization of steelmaking slugs in road construction was also addressed.

1. Wprowadzenie

Zrównoważona gospodarka, a zatem i racjonalne wykorzystanie odpadów przemysłowych są w Polsce od szeregu lat nie tylko obowiązkiem konstytucyjnym, stanowiącym przedmiot aktów prawnych i zarządzeń mających na celu ochronę środowiska naturalnego, ale również ważnymi instrumentami ekonomicznymi. Właściwie prowadzona gospodarka odpadami może w znaczący sposób wpływać na ekonomikę przedsiębiorstw przemysłowych, w których powstają odpady oraz kształtować koszty wytwarzania wyrobów w przedsiębiorstwach, w których odpady mogą zostać poddane recyklingowi, być użyte jako substytuty surowców naturalnych i paliw, a także znaleźć zastosowanie jako składniki wyrobów lub ich efektywne zamienniki. Wskazanie właściwych sposobów zagospodarowania odpadów ma szczególne znaczenie w drogownictwie, w którym zużywane są duże ilości materiałów o różnym stopniu przetworzenia i różnych możliwościach substytucji. Wykorzystanie odpadów przemysłowych w budownictwie jest pożądanym rozwiązaniem, pod warunkiem, że na żadnym z etapów ich zagospodarowania nie wystąpią zagrożenia dla osób zatrudnionych przy pracach z odpadami, środowiska naturalnego i użytkowników, a także nie pogorszy się jakości produktów oraz, że będą to działania

opłacalne ekonomicznie. Aby odpady przemysłowe mogły zostać użyte, muszą spełnić wymagania środowiskowe oraz stawiane im warunki techniczne.

Wymagania środowiskowe sformułowane zostały z myślą o zapobieganiu negatywnym wpływom odpadów na środowisko naturalne podczas ich składowania, wykonywania prac z ich udziałem oraz eksploatacji dzieła inżynierskiego, przy budowie którego zostały użyte. Wykorzystane mogą być jedynie takie odpady, które między innymi nie wykazują nadmiernego natężenia promieniowania jonizującego (odpowiednio niskie wskaźniki f_1 i f_2) [1], ani zbyt dużej wymywalności określonych substancji chemicznych, którą wyznaczają określone akty prawne [2]. Wymagania środowiskowe są przedmiotem uregulowań UE oraz odnośnych norm i przepisów krajowych.

Wymagania techniczne dotyczą cechy roboczych i użytkowych odpadów zastosowanych jako zamienniki materiałów naturalnych (np. kruszyw) i składniki produktów przemysłowych (np. cementów powszechnego użytku) oraz innych materiałów wytwarzanych z ich udziałem (np. betonów). Wymagania techniczne stanowią przedmiot norm europejskich, norm krajowych, a w szeregu przypadkach określone są w aprobatach technicznych i rekomendacjach.

Odpady przemysłowe, które mogą być użyte w drogownictwie, powstają głównie w przemyśle wydobywczym i w procesach przeróbki kopalin (różnego rodzaju odpady mineralne), w energetyce (uboczne produkty spalania – UPS) oraz w metalurgii (żużle hutnicze). Szczególnym rodzajem odpadów są materiały uzyskiwane z rozbiórki wszelkiego rodzaju konstrukcji budowlanych, w tym również z recyklingu materiałów użytych do budowy dróg. Niezależnie od sposobu wykorzystania odpadów, korzyści wynikające z ich zagospodarowania są trojakiego rodzaju:

- Techniczne, o których decyduje głównie równorzędna często jakość odpadów w porównaniu z cechami użytkowymi materiałów naturalnych, istotne w wielu rodzajach prac drobne uziarnienie odpadów oraz aktywność hydrauliczna i właściwości pucolanowe odpadów, prowadzące do wzrostu zawartości uwodnionych krzemianów wapnia – C-S-H w produktach ich hydratacji, nadających pożądane cechy podbudowom drogowym oraz ulepszonym gruntom;
- Środowiskowe, wynikające między innymi z faktu, że zagospodarowanie odpadów zmniejsza zużycie nieodnawialnych zasobów surowców naturalnych, eliminuje konieczność składowania odpadów, ogranicza w wielu zastosowaniach zużycie cementów powszechnego użytku oraz wapna, redukując tym samym emisję do atmosfery antropogenicznego dwutlenku węgla powstającego w procesach produkcyjnych;
- Ekonomiczne, spowodowane obniżeniem kosztów materiałowych wskutek zstąpienia tańszymi odpadami przemysłowymi części tradycyjnych spoiw oraz kruszyw naturalnych.

Wymienione korzyści powodują, że w wielu przypadkach wykorzystanie odpadów przemysłowych w drogownictwie stało się w Polsce na tyle powszechne że, jest traktowane jako działanie rutynowe, co może niepokoić, gdyż skład i właściwości wielu odpadów przemysłowych ulegają znacznie większym i częstszym zmianom niż większości surowców naturalnych. Charakter tych zmian jest zazwyczaj trudny do przewidzenia i mogą one doprowadzić wykonawców prac drogowych oraz użytkowników dróg do sytuacji określanych eufemistycznie jako niekomfortowe. Uwaga ta dotyczy zwłaszcza odpadów powstających w przemyśle energetycznym.

Bardzo duży wpływ na właściwości omawianych odpadów wywierają zmiany w systemach spalania – uruchamianie instalacji spalania paliw w złożu fluidalnym, działania prowadzące do obniżenia temperatury, w jakiej prowadzone jest spalanie w kotłach pyłowych oraz spalanie wraz z węglem biomasy. Działania takie znacznie różnicują popioły lotne, a tym samym ich właściwości użytkowe. Poza zmianami systemów spalania oraz rodzajów stosowanych paliw,

na skład i właściwości popiołów wpływają również różnice jakości każdego ze spalanych paliw, sposoby ich przygotowania oraz zmiany obciążeń energetycznych kotłów.

Celem referatu jest omówienie na tle różnic właściwości odpadów energetycznych procesów fizykochemicznych zachodzących w mieszankach spoiwowych i spoiwowo-gruntowych, zawierających wspomniane odpady oraz wskazanie zagrożeń, jakie dla trwałości konstrukcji drogowych może stwarzać wykorzystanie odpadów przemysłowych o niedostatecznie poznanych właściwościach użytkowych. W referacie przedstawiono również możliwości wykorzystania w drogownictwie żużli hutniczych, pominięto natomiast problemy związane z zagospodarowaniem materiałów z recyklingu oraz odpadów z przemysłu wydobywczego.

2. Charakterystyka odpadów energetycznych

Spośród odpadów energetycznych najwięcej uwagi poświęca się zazwyczaj popiołom lotnym, które stanowią liczną grupę odpadów o zróżnicowanych właściwościach [3]. Popioły są przedmiotem szeregu norm [4÷10] i aprobat technicznych [11÷14] oraz wielu publikacji, które nie zawsze w sposób dostateczny charakteryzują dany popiół, uniemożliwiając tym samym jego przyporządkowanie do określonej grupy UPS. Wydaje się, że o ile liczba opracowań dotyczących popiołów lotnych z węgla kamiennego, powstających w konwencjonalnych kotłach pyłowych jest na tyle duża, iż stopień poznania problemów związanych z ich wykorzystaniem w drogownictwie jest wystarczający, aby odpady te mogły być użyte w sposób, który nie zagraża trwałości dzieł inżynierskich, to liczba informacji o popiołach z kotłów fluidalnych, popiołach z węgli brunatnych oraz o popiołach ze współspalania węgla kamiennego i biomasy jest relatywnie mała. Sytuacja ulega jednak zmianom, czego dowodem są między innymi monografia poświęcona zastosowaniu popiołów lotnych z kotłów fluidalnych w betonach, wydana w 2010 roku pod redakcją Brandta [15], monografia Rajczyk, której autorka omawia badania i możliwości uzdatniania popiołów lotnych z kotłów fluidalnych [16] oraz prace poświęcone zastosowaniu wspomnianych popiołów do wytwarzania spoiw drogowych i uzdatniania gruntów [17, 18]. Szereg interesujących informacji o popiołach lotnych zawiera również opublikowana w 2006 roku monografia Giergicznego [19]. Szczególnie wiele uwagi popiołom lotnym poświęca w ostatnim okresie kwartalnik „Roads and Bridges – Drogi i Mosty", w którym bardzo szczegółowo omówione zostały między innymi możliwości wykorzystania wapiennych popiołów lotnych z Elektrowni Bełchatów [20÷22]. W literaturze przedmiotu spotyka się jednak nadal prace, które świadczą o trudnościach w opisach i klasyfikacji poszczególnych rodzajów popiołów.

Chcąc zapobiec ewentualnym nieporozumieniom, poniżej przedstawiono klasyfikację UPS, w oparciu o którą omówiono podstawowe różnice między poszczególnymi rodzajami popiołów. z kotłów fluidalnych i popiołami z konwencjonalnych kotłów pyłowych. Problem klasyfikacji popiołów lotnych jest dodatkowo skomplikowany tym, że użytkownicy odpadów paleniskowych nie tylko w odmienny sposób określają wymagania, jakie powinny spełniać te odpady, ale również inaczej definiują popioły. Na przykład, w definicjach popiołu lotnego zawartych w normach dotyczących wymagań, jakie powinien spełniać popiół lotny z węgla kamiennego stanowiące składnik cementów lub użyte jako dodatek do betonu, jest wyraźnie zaznaczone, że popiół lotny powinien składać się głównie z „kulistych i zeszklonych ziaren" [8,9]. Taki warunek spełniają popioły lotne z konwencjonalnych kotłów pyłowych i część popiołów z kotłów, w których prowadzane jest współspalanie węgla i biomasy. Nie spełniają go natomiast popioły lotne z kotłów fluidalnych. Innymi słowy, popiołem lotnym – w rozumieniu tych norm – są jedynie popioły z elektrowni i elektrociepłowni, w których spalanie paliw odbywa się w typowych kotłach pyłowych.

Klasyfikację ubocznych produktów spalania (odpadów paleniskowych) wytwarzanych w dużych elektrowniach i elektrociepłowniach można przeprowadzić w oparciu o różnorakie kryteria. Wydaje się, że po wskazaniu rodzaju spalanego paliwa, najbardziej racjonalnym, pierwotnym podziałem UPS, jest wyróżnienie wśród nich UPS z kotłów pyłowych oraz UPS z kotłów fluidalnych. Rozwinięcie tego podziału UPS jest następujące [23]:

UPS z kotłów pyłowych:
- popioły lotne,
- żużle energetyczne,
- mieszanki popiołowo-żużlowe,
- mieszanki popiołowo-żużlowe zawierające obok składników popiołowo-żużlowych również produkty odsiarczania i pozostałości sorbentów,
- produkty odsiarczania gazów odlotowych metodą mokrą wapienną (desulfogips),
- produkty odsiarczania gazów odlotowych metodą półsuchą,

UPS z kotłów fluidalnych:
- popioły lotne (popioły FBC),
- odpady denne.

Dokonując podziału ubocznych produktów spalania w opisany sposób, poza wskazaniem podstawowego rodzaj paliwa, z którego powstały UPS, należy zaznaczyć, czy wraz z węglem spalana była również biomasa i jeżeli jest to możliwe, określić udział i rodzaj biomasy.

Poza wymienionymi wyżej UPS pojawił się w Polsce w ostatnich latach w znaczących ilościach nowy rodzaj odpadu energetycznego – popioły lotne ze spalania biomasy użytej jako „samodzielne" paliwo. Skład tych popiołów uzależniony jest od rodzaju spalanego materiału, którym może być zarówno różnoraka masa drzewna, słoma, jak i szereg odpadów z przemysłu spożywczego, w tym również importowanych z zagranicy (np. łuski słonecznikowe, pestki i łupiny z różnego rodzaju owoców). Popioły te zawierają zazwyczaj znacznie więcej związków metali alkalicznych, niż popioły z węgla kamiennego i węgla brunatnego. Mogą zawierać również znaczące ilości związków chloru i fosforu.

Alternatywnym podziałem popiołów lotnych w stosunku do klasyfikacji przedstawionej wyżej jest wyróżnienie dwóch podstawowych rodzajów popiołów w zależności od zawartości w nich związków wapnia [19]:

- Popiołów krzemionkowych, otrzymywanych w wyniku spalania węgla kamiennego w konwencjonalnych kotłach pyłowych, w których zawartość wolnego tlenku wapnia nie przekracza 2,5% całkowitej masy popiołu.
- Popiołów o dużej zawartości związków wapnia, do których zaliczyć należy popioły lotne z węgli brunatnych z Elektrowni Bełchatów oraz popioły z zespołu elektrowni PAK (Pątnów, Adamów, Konin), a także popioły lotne z kotłów fluidalnych, niezależnie, czy w kotłach tych spalany jest węgiel kamienny, czy węgiel brunatny. Do popiołów tej grupy zaliczyć należy również odpady stanowiące mieszaniny popiołów lotnych i produktów odsiarczania spalin prowadzonego metodą suchą.

Poniżej przedstawiono przykłady składów chemicznych popiołów lotnych wytwarzanych w polskiej energetyce zawodowej. W tablicy 1 podano składy popiołów z węgla kamiennego spalanego w kotle pyłowym i kotle fluidalnym oraz skład popiołu ze współspalania węgla kamiennego i biomasy drzewnej wprowadzonej w ilości zapewniającej około 10% całkowitej energii wytwarzanej w kotle. Tablica 2 zawiera składy chemiczne popiołów z różnych rodzajów biomasy, zaś tablica 3 – składy popiołów z węgli brunatnych.

Tablica 1. Skład chemiczny popiołów lotnych z węgla kamiennego oraz popiołu ze współspalania węgla kamiennego i biomasy drzewnej

Oznaczany składnik	**Zawartość poszczególnych składników w popiele, % m/m**		
	popiół z kotła pyłowego	**popiół z kotła fluidalnego**	**popiół ze współspalania**
strata prażenia	1,62	3,58	6,72
SiO_2	51,28	35,28	49,38
Fe_2O_3	7,95	7,12	5,71
Al_2O_3	24,95	20,54	19,06
TiO_2	1,21	0,753	0,88
CaO_c	3,80	19,02	7,05
MgO	2,33	2,40	3,52
SO_3	1,00	7,39	1,03
Na_2O	2,12	1,01	1,00
K_2O	2,51	2,21	5,35
Cl^-	0,23	0,20	0,20
CaO_w	0,20	4,21	0,51

Tablica 2. Skład chemiczny popiołów lotnych z biomasy zawierającej 75% masy drzewnej i 25% łupin orzechów palmowych spalanej w przemysłowym kotle fluidalnym (a), popiołów z wierzby energetycznej (b), topoli hybrydowej (c), słomy pszenicznej (d), osadów ściekowych (e) i mączki mięsno-kostnej (f)

Oznaczany składnik	**Zawartość poszczególnych składników w popiele, % m/m**					
	a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**
strata prażenia	13,35	–	–	–	–	–
SiO_2	24,38	20,70	5,90	55,32	22,40	5,96
Fe_2O_3	3,43	2,29	1,40	0,73	24,60	0,85
Al_2O_3	4,88	3,82	0,84	1,88	9,01	0,00
TiO_2	0,21	0,16	0,30	0,08	0,89	0,00
CaO_c	29,69	48,51	49,92	6,14	13,88	18,81
MgO	3,65	4,28	18,40	1,06	2,82	0,27
SO_3	5,83	3,43	2,04	4,40	nieozn.	nieozn.
Na_2O	0,98	0,63	0,13	1,71	4,90	2,94
K_2O	14,06	9,28	9,64	25,60	2,20	1,12
Cl^-	5,94	nieozn.	nieozn.	nieozn.	nieozn.	nieozn.
CaO_w	4,16	nieozn.	nieozn.	nieozn.	nieozn.	nieozn.
P_2O_5	nieozn.	6,43	0,10	1,26	19,32	70,05

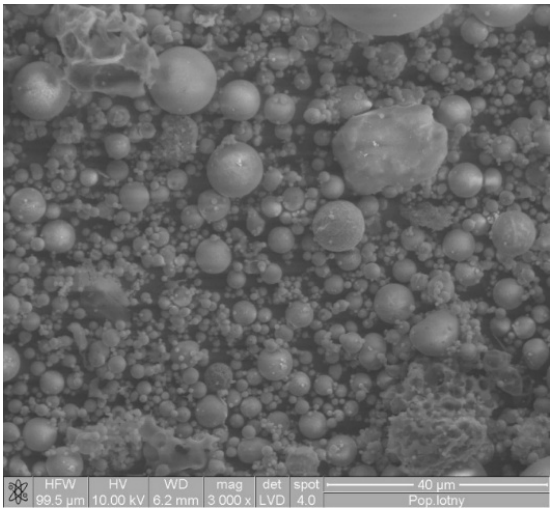
Tablica 3. Przykłady składów chemicznych popiołów lotnych z węgli brunatnych

Oznaczany składnik	**Zawartość poszczególnych składników w popiele, % m/m**		
	popiół „Bełchatów”	**popiół „Konin”**	**popiół „Pątnów”**
strata prażenia	3,7	0,8	1,7
SiO_2	43,0	50,7	48,3
Fe_2O_3	4,5	5,9	4,8
Al_2O_3	19,0	6,1	4,0
TiO_2	1,3	0,5	0,4
CaO_c	24,1	24,6	26,5
MgO	1,4	3,5	5,3
SO_3	2,7	6,2	6,5
Na_2O	0,2	0,1	0,2
K_2O	0,2	0,4	0,3
Cl^-	2,1	6,3	5,6
CaO_w	3,7	0,8	1,7

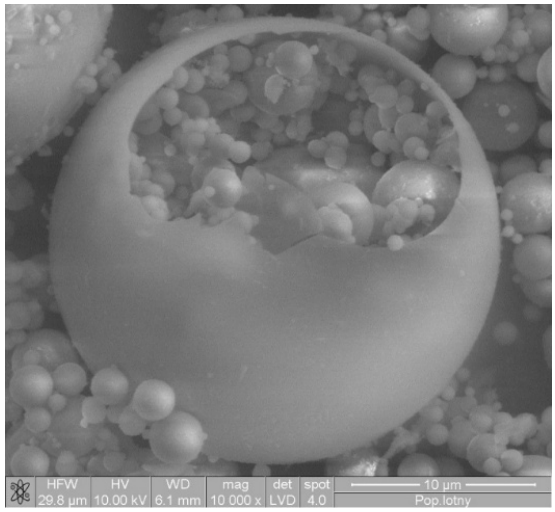
Popioły lotne są wyprowadzane z układu odpylania jednym ciągiem transportowym, niemniej podkreślić należy, że popioły wydzielane w kolejnych sekcjach elektrofiltrów różnią

się składem ziarnowym i udziałem poszczególnych składników. Średnia średnica ziaren maleje wraz z oddaleniem sekcji elektrofiltru od kotła. W popiołach w drugiej i trzeciej sekcji wzrasta zawartość szkliwa oraz K_2O, Na_2O, a także Al_2O_3 i siarczanów, maleje natomiast zawartość SiO_2 oraz CaO i MgO [24, 25].

Głównymi składnikami popiołów krzemionkowych są szkliwo – 40÷60% masy popiołu oraz mullit i β-kwarc. W mniejszych ilościach występują hematyt i magnetyt [23, 26]. Wśród ziaren tego rodzaju popiołów dominują formy sferyczne o średnicach poniżej 20 μm (rys. 1).



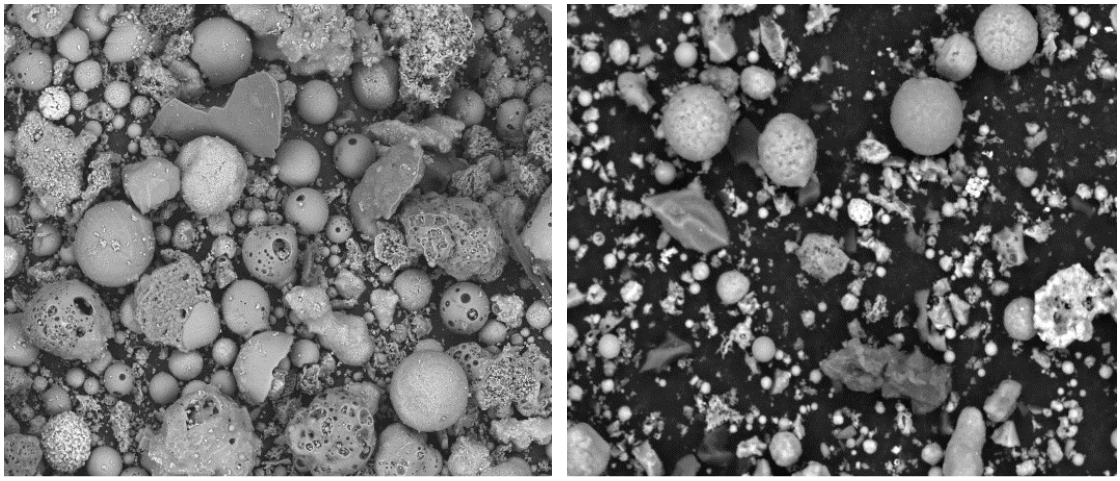
Rys. 1a. Mikrofotografia SEM popiołu lotnego z węgla kamiennego. Widok ogólny



Rys. 1b. Mikrofotografia SEM. Czerepowa forma ziarnowa wypełniona ziarnami kulistymi

Węgiel brunatny, w przeciwieństwie do węgla kamiennego, nie jest wzbogacany, co powoduje znaczne zróżnicowanie paliwa, a tym samym zmieniający się w szerokich granicach skład popiołów lotnych [19].

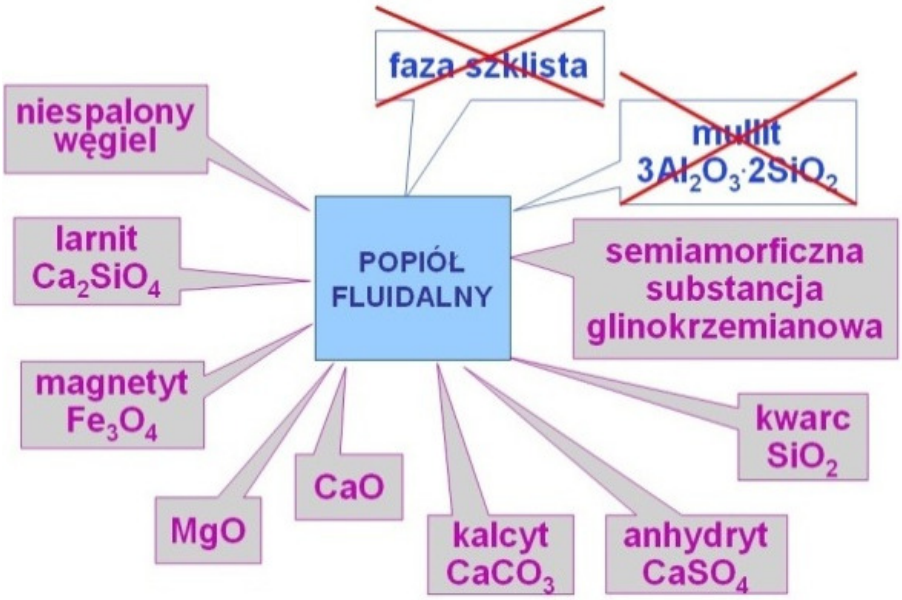
Skład fazowy popiołów lotnych z węgli brunatnych znacznie różni się od składu fazowego popiołów z węgli kamiennych. W popiołach tych faza szklista występuje w znacznie mniejszych ilościach niż w popiołach z węgla kamiennego. Dominują kwarc, tlenek wapnia oraz anhydryt. W popiołach z elektrowni PAK obecny jest również w znaczących ilościach tlenek magnezu – peryklaz. Odmienna jest także morfologia ziaren omawianych popiołów. Obok ziaren kulistych w znacznej liczbie występują ziarna o nieregularnych kształtach (rys. 2).



Rys. 2. Mikrofotografie SEM popiołu lotnego z węgla brunatnego. Widok ogólny (za zgodą M. Ostrowskiego)

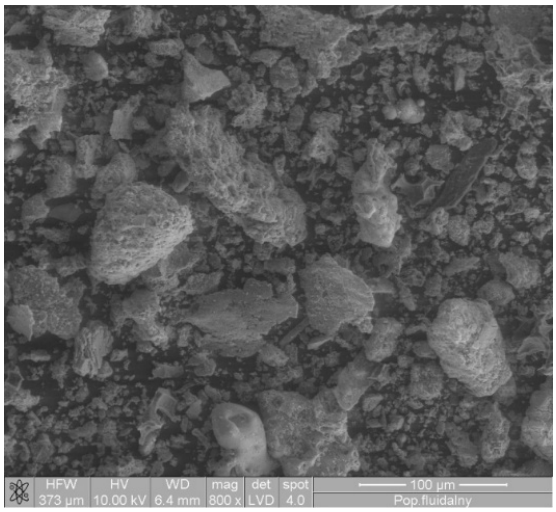
Popioły lotne z węgla brunatnego wykazują zarówno właściwości pucolanowe, jak i hydrauliczne. Są aktywne w kontakcie z parą wodna i dwutlenkiem węgla zawartymi w powietrzu, co powoduje zmiany ich składu i właściwości podczas deponowania na składowiskach. Tlenek wapnia obecny w popiołach tworzy początkowo wodorotlenek wapnia, a następnie węglan wapnia. Zmianom ulega również znajdujący się w popiele anhydryt, który przechodzi w gips. Szybkość przemian uzależniona jest od szeregu czynników i trudno ją określić a priori, niemniej wspomniane reakcje powodują narastające w czasie zmiany cech użytkowych popiołów lotnych, w tym również ich wiązanie i twardnienie.

Odmienne warunki pracy kotów fluidalnych w porównaniu z warunkami panującymi w konwencjonalnych kotłach pyłowych (relatywnie niska temperatura złoża fluidalnego, wynosząca około 850°C i zintegrowanie procesu spalania paliwa z odsiarczaniem spalin) są przyczyną różnic składów fazowych oraz sposobu wykształcenia ziaren popiołów z kotłów fluidalnych w porównaniu z popiołami z kotłów pyłowych. Skład fazowy popiołów z kotłów fluidalnych przedstawiono na rys. 3, zaś charakterystyczne kształty ich ziaren na rys. 4.

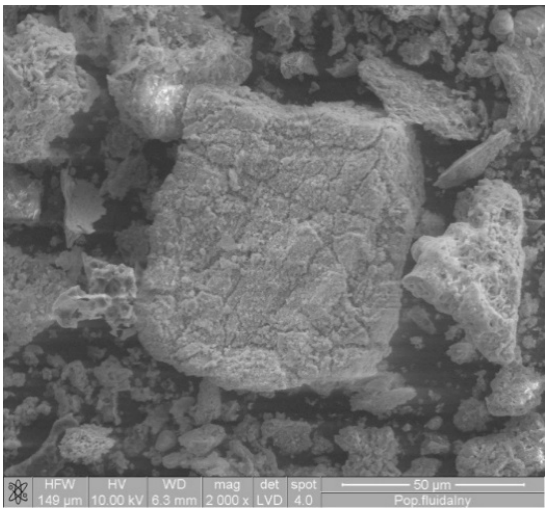


Rys. 3. Skład fazowy popiołów lotnych z kotłów fluidalnych

Charakterystyczną cechą popiołów z kotłów fluidalnych jest zawartość w nich dużej ilości semiamorficznej substancji o składzie chemicznym i właściwościach zbliżonych do cech metakaolinitu $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ oraz duża aktywność występującego w nich tlenku wapnia. Popioły z kotłów fluidalnych wykazują znaczną aktywność pucolanową i mają właściwości hydrauliczne. Tworzące je ziarna o nieregularnych kształtach oraz agregaty ziarnowe zapewniają omawianym popiołom dużą powierzchnię właściwą, która w znacznej mierze determinuje ich wysoką wodożądność i szereg innych właściwości użytkowych.



Rys. 4a. Mikrofotografia SEM popiołu lotnego z kotła fluidalnego. Widok ogólny



Rys. 4b. Mikrofotografia SEM. Ziarno popiołu zbudowane z substancji semiamorficznej (metakaolinitu)

3. Wykorzystanie odpadów energetycznych w drogownictwie

Odpady energetyczne, a zwłaszcza popioły lotne, mogą być wykorzystywane w drogownictwie i pracach inżynierskich w wieloraki sposób i na różnych etapach budowy dróg. Jako podstawowe kierunki zastosowania popiołów lotnych należy wymienić przede wszystkim:

– Wykorzystanie popiołów lotnych jako materiału do formowania nasypów i wykonywania szeregu innych prac makroniwelacyjnych;
– Zastosowanie popiołów lotnych lub mieszanin popiołowo-spoiwowych do ulepszania i wzmacniania podłoża oraz do stabilizacji i ulepszania gruntów;
– Wykonywanie podbudowy drogowej, w której popioły lotne lub mieszaniny popiołowo-żużlowe są podstawowym składnikiem mieszanin spoiwowych zawierających również cement powszechnego użytku lub wapno;
– Wytwarzanie mieszanek betonowych, z których produkowane są chude betony cementowo-popiołowe tworzące górną warstwę podbudowy drogi.

Popioły lotne są wykorzystywane w dużych ilościach w budownictwie drogowym również jako składniki materiałów budowlanych wytwarzanych przemysłowo poza placem budowy. Krzemionkowe popioły lotne stanowią składnik kilku rodzajów cementów powszechnego użytku [9], są także stosowane jako dodatki aktywne do betonów [8]. W znacznie mniejszych ilościach niż popioły krzemionkowe, jako składnik główny cementów powszechnego użytku, znalazły zastosowanie również popioły wapienne z Elektrowni Bełchatów.

Wymagania dotyczące popiołów lotnych i mieszanek popiołowo-żużlowych, które mogą znaleźć zastosowanie w drogownictwie stanowią temat szeregu norm o statusie norm europejskich PN-EN, norm krajowych PN oraz normy branżowej [27] i aprobat technicznych. W 2005 r. rozpoczęto wprowadzanie w Polsce serii norm PN-EN 14227, spośród których znaczna część dostępna jest nadal w wersji anglojęzycznej. Normy te wymagają dodatkowych wytycznych technicznych, dostosowujących podane w nich wymagania do uwarunkowań krajowych. Z punktu widzenia wstępnej oceny możliwości wykorzystania popiołów lotnych w drogownictwie za najbardziej istotną należy uznać normę PN-EN 14227-4:2005 [4], w której popioły lotne są sklasyfikowane w inny sposób niż w nadal używanej normie PN-S-96035:1997 [5], w której znajduje się zapis, że nie dotyczy ona mieszanek popiołowo-żużlowych oraz „nowych rodzajów popiołów pochodzących ze spalania fluidalnego lub z instalacji odsiarczania spalin”. Popioły nie powinny zawie-

rać żużla paleniskowego, ani innych zanieczyszczeń obcych. Norma PN-S-96035:1997, dokonując podziału popiołów lotnych na popioły lotne z węgla kamiennego (PK) oraz popioły lotne z węgla brunatnego (PB), wyróżnia w zależności od zastosowania trzy odmiany popiołów lotnych (a, b i c), określając wymagania, jakie powinna spełniać każda odmiana popiołu lotnego [5]:

a – popiół stosowany jako dodatek hydrauliczny do innych materiałów wiążących.

b – popiół przeznaczony do poprawy składu granulometrycznego gruntów sypkich (materiał doziarniający).

c – popiół, który może być użyty jako samodzielny materiał wiążący do stabilizacji gruntów spoistych oraz zmiany pH gruntów.

Norma PN EN 14227-4:2005 niezależnie od rodzaju spalanego węgla i sposobu jego spalania (konwencjonalne kotły pyłowe, kotły fluidalne) wyróżnia jedynie dwa rodzaje popiołów: popioły krzemionkowe zawierające głównie SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3 oraz popioły wapienne w których podstawowymi tlenkami są SiO_2, Al_2O_3, CaO oraz SO_3, przewidując dla każdego rodzaju popiołu wykonanie oznaczeń innych cech użytkowych i inne kryteria normowe, które powinien spełnić dany popiół lotny. Cechą pierwszego rodzaju popiołów są właściwości pucolanowe, zaś drugi rodzaj popiołów wykazuje zarówno aktywność pucolanową, jak i właściwości hydrauliczne. Popioły krzemionkowe powinny charakteryzować się następującymi cechami: przejście przez sito # 90 µm ≥ 70%, przez sito # 40 µm ≥ 40%, straty prażenia ≤ 10%, zawartość SO3 ≤ 4%. Jeżeli zawartość wolnego CaO przekracza w popiołach krzemionkowych 1%, należy wykonać na mieszaninie 30% popiołu lotnego i 70% cementu próbę „stałości objętości" Le Chatelier'a, której wynik nie powinien przekraczać 10 mm [8]. Popioły wapienne powinny spełniać następujące wymagania: udział frakcji ziarnowej poniżej 315 µm ≥ 95%, frakcji ziarnowej poniżej 90 µm ≥ 70% oraz zawartość wolnego CaO ≥ 5%.

Kolejną możliwość wykorzystania popiołów lotnych w drogownictwie jako składnika hydraulicznych spoiw drogowych stwarzają projekty norm europejskich prEN 13282-1 oraz prEN 13282-2 [6, 7], których autorzy dokonują klasyfikacji i oceny konwencjonalnych popiołów lotnych według kryteriów podanych w normie [9]. Projekty te uwzględniają również możliwość wykorzystania popiołów z kotłów fluidalnych jako składników hydraulicznych spoiw drogowych [6, 7].

4. Zagrożenia wynikające ze stosowania popiołów lotnych

O trudnościach osiągnięcia zamierzonych cech produktów, których właściwości determinowane są przez szereg sukcesywnie następujących po sobie procesów fizykochemicznych, a które otrzymywane są z surowców o zmiennych i trudnych do precyzyjnego zdefiniowania składach, przekonuje między innymi lektura książki Nevilla „Właściwości betonu" [28]. Uwagi autora dotyczą betonów konstrukcyjnych, lecz z powodzeniem mogą być przeniesione na wszelkiego rodzaju materiały budowlane, w których wykorzystywane są popioły lotne, w tym również na spoiwa stosowane w budownictwie drogowym.

Przystępując do dyskusji na temat ewentualnych zagrożeń dla trwałości elementów konstrukcji drogowych, jakie mogą wynikać z zastosowania popiołów lotnych, należy skoncentrować się głównie na popiołach innych niż konwencjonalne popioły lotne z węgla kamiennego z kotłów pyłowych. Liczba publikacji omawiających procesy fizykochemiczne zachodzące podczas wiązania i twardnienia spoiw zawierających te popioły oraz mechanizmy procesów wiązania i twardnienia mieszanek o dużej zawartości popiołów lotnych jest niewielka, a informacje mają charakter empiryczny. Powyższe uwagi, choć w różnym stopniu, dotyczą konwencjonalnych popiołów lotnych z węgli brunatnych, popiołów z kotłów fluidalnych oraz popiołów określanych mianem popiołów „nowej generacji" lub popiołów z „zielonych" bloków energetycznych. Popioły lotne z kotłów fluidalnych, popioły otrzymywane w wyniku

wspólnego spalania mieszanin węgla i dużych ilości biomasy oraz popioły z biomasy spalanej w kotłach fluidalnych jako jedyne paliwo różnią się znacznie od dotychczas wykorzystywanych odpadów energetycznych [29]. W szeregu popiołów nowej generacji obserwuje się znaczny wzrost zawartości takich pierwiastków jak chlor, fosfor, siarka oraz sód i potas. Substancja semiamorficzna występująca w dużych ilościach w popiołach z kotłów fluidalnych różni się znacznie od fazy szklistej, dominującej w popiołach lotnych z kotłów pyłowych. Konsekwencją wspomnianych różnic są zarówno zmiany kinetyki i mechanizmów procesów zachodzących w układach spoiwa cementowo-popiołowe–woda oraz spoiwa–grunt, jak i właściwości produktów wytwarzanych z udziałem popiołów lotnych.

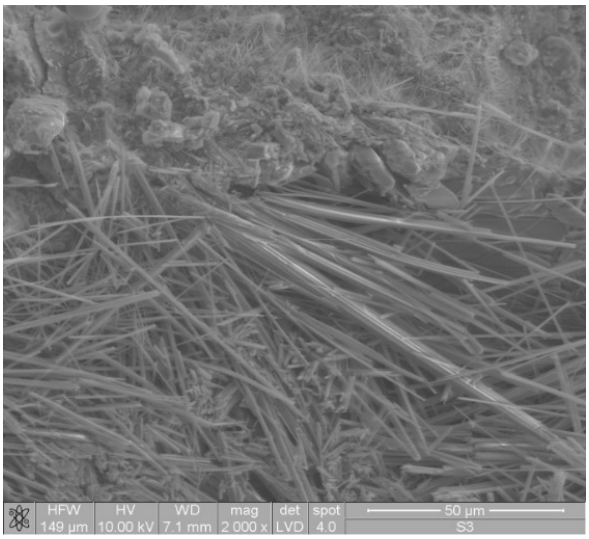
Pomijając duże zazwyczaj wahania składu chemicznego omawianych popiołów, za niepożądane ich cechy uznać należy:

– Popioły lotne z kotłów fluidalnych – znaczna zawartość siarczanu wapnia a także, w niektórych przypadkach, nadmierny przyrost wytrzymałości w późnych okresach twardnienia;
– Popioły lotne z węgla brunatnego – znaczna zawartość siarczanu wapnia i obecność w niektórych partiach popiołów dużych ilości tlenku magnezu – peryklazu;
– Popioły lotne ze współspalania węgla i dużych ilości biomasy – zróżnicowanie składu chemicznego i fazowego popiołów w zależności od rodzaju biomasy, wzrost zawartości niespalonego materiału organicznego w popiele (duże straty prażenia), który w znacznej części występuje w formie drzazg, duża niekiedy zawartość alkaliów, P_2O_5 oraz związków chloru;
– Popioły lotne ze spalania biomasy – zróżnicowany skład chemiczny i fazowy w zależności od spalanego materiału, brak na ogół właściwości pucolanowych i aktywności hydraulicznej.

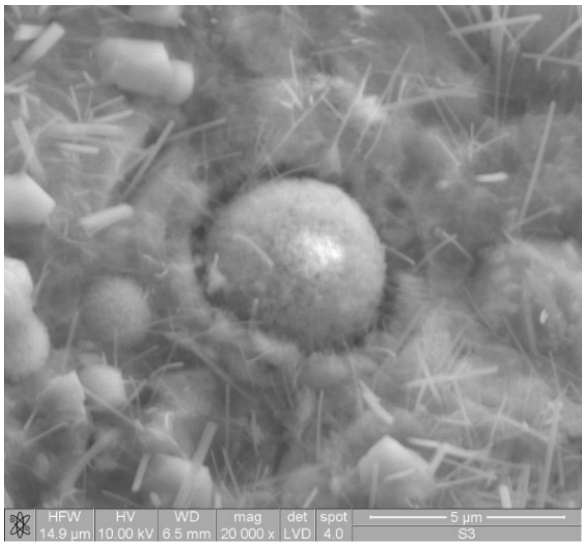
Duża zawartości siarczanów wapnia w popiołach lotnych jest niepożądana zarówno z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego (jony siarczanowe są łatwo wymywane i przenikają do wód gruntowych i cieków wodnych), jak i względów technicznych, gdyż tworzące się z udziałem jonów siarczanowych połączenia chemiczne mogą wywierać znaczący wpływ na trwałość konstrukcji. Negatywne skutki nadmiernej zawartości siarczanów w popiołach lotnych mogą się ujawnić nawet po długim czasie, gdyż siarczan (VI) wapnia jest jednym z substratów reakcji prowadzącej do powstania ettringitu – uwodnionego siarczanoglinianu wapnia $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\bullet 26H_2O$, tworzącego dobrze wykształcone, wydłużone, słupkowe kryształy (rys. 5).

Ettringit może powstać również w wyniku reakcji z wodą „kompleksu Kleina" (haüynitu) $3CaO\cdot 3Al_2O_3\cdot CaSO_4$ [30], którego obecność stwierdzono w szeregu prób popiołów lotnych z węgli brunatnych [29].

Rozrost kryształów ettringitu w początkowym stadium twardnienia zwiększa wytrzymałość zaczynu, w późnym jednak okresie, w miarę wzrostu kryształów, powoduje narastanie naprężeń w mikrostrukturze stwardniałego zaczynu cementowo-popiołowego, generując mikrospękania, co prowadzi do obniża wytrzymałość. Nadmierny rozrost kryształów ettringitu może spowodować propagację spękań materiałów i doprowadzić do zniszczenia wyrobu [30]. Uwaga ta dotyczy zwłaszcza betonów, w tym także betonów chudych. Warstwy gruntów, do których, w celu ich stabilizacji, wprowadzono mieszankę spoiwową o znacznej zawartości siarczanu wapnia są na ogół na tyle porowate, że kumulacje mikropęknięć spowodowane ekspansją „późnego" ettringitu, aczkolwiek niekorzystne, nie powodują znaczących zmian ich cech użytkowych. Wspomniane mikropęknięcia mogą natomiast odegrać zdecydowanie negatywna rolę w materiałach użytych do budowy wyższych warstwach konstrukcji drogowej, prowadząc do pogorszenia odporności tych warstw na zamrażanie i odmrażanie oraz na działanie środków odladzających.



Rys. 5a. Mikrofotografia SEM. Wydłużone kryształy ettringitu w zhydratyzowanej mieszance cementowo-popiołowej



Rys. 5b. Mikrofotografia SEM. Ziarno popiołu lotnego otoczonego zaczynem spoiwowym zawierającym ettringit

Duża zawartości siarczanów wapnia w warstwach dróg stabilizowanych spoiwem cementowo-popiołowym, narażonych na niskie temperatury, zwłaszcza w obecności węglanu wapnia, niezależnie od rodzaju użytego popiołu, może spowodować utworzenia się thaumasytu $Ca_6[Si(OH)_6]_2(CO_3)_2(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$, prowadząc tym samym do przekształcenia się stwardniałego zaczynu cementowo-popiołowego w niespójna masę [31]. Konsekwencją takiego procesu będzie między innymi znaczące obniżenie wytrzymałości.

Przyczyną braku stałości objętości spoiw cementowo-popiołowych, a tym samym generowania naprężeń rozciągających w warstwach dróg zbudowanych z udziałem tych spoiw, może być również peryklaz MgO występujący w znaczących ilościach w popiołach z węgli brunatnych [29]. Powoli postępująca hydratacja peryklazu prowadzi do powstania brucytu $Mg(OH)_2$, którego objętość molowa jest znacznie większa niż objętość molowa MgO. Proces ten jest długotrwały i zachodzi w stwardniałym materiale, prowadząc do obniżenia jego wytrzymałości.

Istotnym zagrożeniem, na jakie należy zwrócić uwagę stosując omawiane spoiwa, jest obserwowane niekiedy długotrwałe narastanie ich wytrzymałości. Dynamika narastania wytrzymałości zapraw i mieszanek spoiwowo-gruntowych w przypadku stosowania spoiw o dużych zawartościach popiołów lotnych lub popiołów wapiennych ma inny przebieg niż dynamika narastania wytrzymałości zapraw cementowych i mieszanek cementowo-gruntowych. Przyrost wytrzymałości następuje powoli, lecz jego „wygaszenie" obserwowane jest po znacznie dłuższym czasie. Wymagania normowe, w zależności od rodzaju i przeznaczenia spoiw drogowych w zróżnicowany sposób określają okresy dojrzewania zapraw spoiwowych, po których należy wykonać badania ich wytrzymałości na ściskanie, przyjmując, że „końcowe" wytrzymałości (oznaczane odpowiednio po 42 dniach, 56 dniach lub 90 dniach) nie ulegną istotnym zmianom. Okazuje się jednak, że nie zawsze jest to prawdą, gdyż w szeregu mieszanek spoiwowych i spoiwowo-gruntowych, których podstawowymi składnikami były popioły wapienne z kotłów pyłowych lub popioły z kotłów fluidalnych, obserwowano długotrwałe przyrosty wytrzymałości. Przyrosty te były na tyle duże, że mogła zachodzić obawa przesztywnienia konstrukcji drogowej, co prowadziłoby w konsekwencji do spękań górnych warstw drogi.

Długotrwały przyrost wytrzymałości na ściskanie omawianych zapraw spowodowany jest sukcesywnym narastaniem zawartości uwodnionych krzemianów wapnia, stanowiących produkt reakcji pucolanowej, której substratami są wodorotlenek wapnia powstający w wyniku

hydratacji CaO oraz obecna w popiołach lotnych (zwłaszcza w popiołach lotnych z kotłów fluidalnych) aktywna substancja amorficzna bogata w krzem i glin. Substancja ta w znacznie większym stopniu wchodzi w reakcję chemiczną z wodorotlenkiem wapnia niż szkliwo stanowiące jeden z podstawowych składników popiołów lotnych z kotłów pyłowych, świadczą o tym między innymi wyniki oznaczeń aktywności pucolanowej, oznaczanej metodą ASTM [29, 33].

Współspalania węgla wraz z biomasą prowadzi do pogorszenia jakości popiołów lotnych, w stopniu uzależnionym od rodzaju spalanej biomasy, jej zawartości w paliwie oraz warunków, w jakich prowadzony jest proces spalania. Pogorszenie jakości popiołów z punktu widzenia trwałości konstrukcji drogowej wynika zazwyczaj ze wzrostu w popiele zawartości niespalonego materiału organicznego (straty prażenia), oraz zwiększenia zawartości alkaliów, P_2O_5 i związków chloru. Istotny zagrożeniem dla wykorzystania popiołów lotnych w drogownictwie, jest przede wszystkim duża zawartość w popiele materiału organicznego, często występującego w formie drzazg. Drzazgi takie, stanowiące wypełnienie wydłużonych porów, pęcznieją pod wpływem wilgoci, generując naprężenia rozciągające, co prowadzi do obniżenia wytrzymałości i wzrostu podatności na działanie mrozu. Zmiany składu chemicznego popiołów lotnych spowodowane współspalaniem z węglem biomasy nie stanowią zazwyczaj zagrożenia technologicznego w drogownictwie. Należy jednak zwrócić uwagę na wzrost zawartości w popiele P_2O_5, który może w sposób istotny spowolnić hydratację cementu, ograniczając tym samym szybkość narastania wytrzymałości. Mogą pojawić się również zagrożenia wynikające z niespełnienia wymogów środowiskowych (np. nadmierna zawartość Cl^-).

Znacznie trudniejsza jest ocena popiołu z biomasy spalanej jako jedyne paliwo. Wydaje się, że popioły te mogą być wykorzystane w budownictwie drogowym jedynie w niewielkich ilościach, jako domieszki do innego rodzaju popiołów, gdzie określone ich rodzaje, bogate w alkalia, mogłyby spełniać rolę alkalicznego aktywatora reakcji chemicznych zachodzących z udziałem szkliwa popiołowego. Omawiane popioły, jako odpad przemysłowy, znane są od niedawna. Liczba publikacji na ich temat jest znikoma. Ich skrajnie zróżnicowany skład chemiczny i fazowy uzależniony od spalanego materiału, brak na ogół właściwości pucolanowych i aktywności hydraulicznej, podwyższone w niektórych przypadkach współczynniki aktywności promieniotwórczej, duża wymywalność niektórych pierwiastków, wymagają intensywnych badań i nakazują dużą ostrożność w podejmowaniu decyzji o kierunkach ich zastosowania.

5. Zagrożenia wynikające ze stosowania żużli hutniczych

W polskich warunkach żużle hutnicze są wykorzystywane w budownictwie drogowym głównie jako kruszywo. Do tego celu mogą być użyte żużle wielkopiecowe, żużle stalownicze oraz żużle pomiedziowe. Eksploatowana jest również stara hałda, z której pobierane są żużle wytwarzane przed laty przez niepracująca już od szeregu lat hutę niklu w Ząbkowicach Śląskich. Należy zaznaczyć, że większość z wymienionych rodzajów żużli może być wykorzystywany nie tylko w drogownictwie ale również w innych działach gospodarki. O wyborze kierunku zastosowania żużli decydują uwarunkowania ekonomiczne. Żużle wielkopiecowe stosowane w drogownictwie nie stwarzają istotnych problemów, pochodzą głównie z zagospodarowania starych hałd, gdyż obecne technologie wytapiania surówki żelaza zapewniają uzyskiwanie żuli granulowanych, które są atrakcyjnym surowcem dla przemysłu cementowego – stanowią jeden ze składników głównych cementów hutniczych, cementów żużlowych oraz cementów wieloskładnikowych [9]. Ich ceny jednostkowe są zbyt duże, aby wykorzystywano je jako kruszywo w drogownictwie. Żużle pomiedziowe, są wytwarzane również jako granulat. Są uznawane za wartościowy materiał dla drogownictw o zadawalających parametrach użytkowych. Nie stwarzają problemów związanych z trwałością konstrukcji drogowej, do której budowy zostały użyte.

Jedynym rodzajem żużla, spośród żużli metalurgicznych wymienionych wyżej, który może stwarzać niekiedy problemy w zapewnieniu odpowiedniej trwałości konstrukcji drogowej są żużle stalownicze. Znaczące zmiany technologiczne w procesach wytwarzania stali ustabilizowały skład żużli stalowniczych, które mogą być zawracane do procesu produkcyjnego, ograniczyły ich podaż. W określonych jednak przypadkach mogą pojawić się na rynku żużle stalownicze, również takie, które będą zawierać znaczne ilości niezwiązanego tlenku magnezu – peryklazu. Tlenek ten w warunkach procesu stalowniczego jest silnie spieczony i bardzo powoli reaguje z wodą. Produktem reakcji jest wodorotlenek magnezu, którego objętość jest znacznie większa niż objętość zajmowana pierwotnie przez MgO. W wyniku hydratacji peryklazu następuje powolny, lecz narastający w sposób ciągły przyrost objętości materiału, który może doprowadzić do deformacji wierzchniej warstwy konstrukcji drogowej, a nawet jej zniszczenia. Podobne zagrożenie, jak obecność MgO, stwarza występowanie w żużlach niezwiązanego tlenku wapnia. Aby uniknąć niepożądanych zmian objętości w konstrukcjach drogowych, należy stosować żużle stalownicze po dostatecznie długim okresie sezonowania, zapewniającym przekształcenie się MgO i CaO w odpowiednie wodorotlenki – $Mg(OH)_2$ i $Ca(OH)_2$. Niezbędna jest stała kontrola jakości żużli, a zwłaszcza systematyczne wykonywanie oznaczeń stałości ich objętości w warunkach hydrotermalnych [32, 34].

6. Podsumowanie

Popioły lotne stanowią od szeregu lat najczęściej używany w drogownictwie odpad przemysłowy. Korzyści wynikające z ich stosowania spowodowały, że wykorzystanie popiołów lotnych stało się działaniem rutynowym, jednak zmiany, jakie zaszły w energetyce w ostatnich latach, znacznie zróżnicowały cechy użytkowe popiołów. W wielu elektrowniach i elektrociepłowniach poza konwencjonalnymi popiołami lotnymi z węgla kamiennego lub węgla brunatnego powstają popioły z mieszanin węgla i biomasy (współspalanie), a także popioły ze spalania biomasy, jako jedynego paliwa zasilającego kotły energetyczne. Zmianie ulegają również sposoby spalania paliw. Szybko wzrasta ilość popiołów lotnych powstających w kotłach fluidalnych. Zróżnicowanie składów chemicznych i fazowych, morfologii oraz uziarnienia popiołów powoduje, że poza odwoływaniem się i przestrzeganiem wymagań odnośnych norm oraz aprobat technicznych, prowadzić należy systematyczne badania popiołów, gdyż znacznej część zdobytych doświadczeń nie można w sposób bezpośredni przenieść na zastosowania nowych rodzajów popiołów. Część z tych popiołów może stwarzać zagrożenia dla środowiska naturalnego, wynikające między innymi z dużej wymywalność jonów siarczanowych i chlorkowych oraz nadmiernej zawartości w popiołach nuklidów promieniotwórczych np. ^{40}K, a także zagrożenia dla trwałości konstrukcji drogowych, które nie występowały w przypadku stosowania konwencjonalnych popiołów lotnych, zwłaszcza popiołów z węgla kamiennego.

Spośród zagrożeń technicznych na szczególną uwagę zasługują zagrożenia trwałości konstrukcji drogowych wynikające z długotrwałego przyrost wytrzymałości zapraw cementowo-popiołowych i mieszanek spoiwowo-gruntowych, w skład których wchodzą popioły lotne o dużej zawartości aktywnej pucolanowo substancji semiamorficznej. Substancja ta powstaje w relatywnie niskich temperaturach i stanowi główny składnik popiołów z kotłów fluidalnych. Pewne jej ilości mogą zawierać również popioły z konwencjonalnych kotłów pyłowych, w których spalany jest węgiel brunatny. Stopień przereagowania omawianej substancji w środowisku alkalicznym i przekształcenie się jej w fazy C-S-H oraz C-S-A-H, powodujące długotrwały przyrost wytrzymałość, jest znacznie większy niż stopień przereagowania szkliwa tworzącego sferyczne formy ziarnowe, dominujące w konwencjonalnych popiołach lotnych z kotłów pyłowych. Narastanie wytrzymałości przebiega przez długi czas i może doprowadzić do przeszty-

wnienia konstrukcji drogowej, a w konsekwencji do spękań górnych warstw drogi. Ograniczenie możliwości wystąpienia takiego ciągu zdarzeń wymaga odpowiedniego doboru składu mieszanek cementowo-popiołowych i zastąpienia części popiołu z kotłów fluidalnych popiołem z kotłów pyłowych. Wskazane jest zachowanie proporcji mas użytych popiołów 1:1 [18].

Kolejnym zagrożeniem dla trwałości konstrukcji drogowej jest pęcznienie materiału, spowodowane powolną hydratacją niezwiązanego CaO i MgO. Spieczone, powoli reagujące z wodą tlenki wapnia i magnezu mogą występować w dużych ilościach w popiołach lotnych z węgla brunatnego pochodzących z elektrowni PAK. Obydwa tlenki, bardzo silnie spieczone, są również obecne w żużlach stalowniczych. Chcąc zapobiec pęcznieniu, omawiane odpady przemysłowe należy sezonować przez odpowiednio długi okres lub poddać je wstępnej hydratacji. Tlenek wapnia zawarty w popiołach z kotłów fluidalnych nie stwarza podobnych zagrożeń, gdyż temperatura panująca w złożu fluidalnym, wynosząca około 850°C, zapewnia mu bardzo dużą aktywność w układzie $CaO–H_2O$.

Pomimo dużej porowatości materiałów tworzących poszczególne warstwy konstrukcji drogowej, nie należy lekceważyć niebezpieczeństw spowodowanych kumulacją naprężeń i spękaniami wynikającymi z tworzenia się gipsu, a następnie „późnego” ettringitu (pęcznienie i mikrospękania) oraz możliwości powstawania thaumasytu (rozkład C-S-H i utrata właściwości wiążących spoiw) w materiałach o dużej zawartości siarczanu(VI) wapnia (konwencjonalne popioły z węgli brunatnych PAK oraz popioły z kotłów fluidalnych).

Z dużą ostrożnością należy rozważyć zastosowanie w drogownictwie popiołów ze spalania biomasy, które bardzo różnią się między sobą w zależności od rodzaju spalanego biomateriału (tab. 2). Liczba publikacji omawiających możliwości wykorzystania tych popiołów w drogownictwie jest znikoma. Popioły z biomasy, kontrolowane w sposób ciągły, mogą w budownictwie drogowym stanowić jedynie domieszki, wprowadzane w niewielkich ilościach do innego rodzaju popiołów.

Praca została sfinansowana z funduszy przeznaczonych na realizację projektu INITECH ZPB/61/65832/IT2/10.

Literatura

1. Poradnik ITB: badania promieniotwórczości naturalnej wyrobów budowlanych. ITB, Warszawa 2010.
2. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. (Dz. U. 02.12.1799 z dnia 16 grudnia 2002 r).
3. Pachowski J.: Rozwój technologii powstawania ubocznych produktów elektrownianych oraz ich charakterystyka i możliwości zastosowań w technologiach budownictwa drogowego. Drogi i Mosty, nr 1/2002.
4. PN-EN 14227-4:2005. Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym – Specyfikacja – Część 4: Popioły lotne do mieszanek (oryg.).
5. PN-S-96035:1997. Drogi samochodowe – Popioły lotne.
6. prEN 13282-1. Rapid hardening hydraulic road binders.
7. prEN 13282-2. Normal hardening hydraulic road binders.
8. PN-EN 450-1+A1:2009. Popiół lotny do betonu – Cz 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.

9. PN-EN 197-1:2012. Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
10. ASTM C 593-06. Standard specification for fly ash and other pozzolans for use with lime for soil stabilization.
11. ITB: Dodatek FLUBET do modyfikacji betonów. Aprobata techniczna ITB AT-15-5257/2009.
12. ITB: KEDOBET – popiół lotny ze współspalania. Aprobata techniczna ITB AT-15-6763/2005.
13. IBDiM: Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2005-03-01947. Fluidalny popiół lotny.
14. IBDiM: Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2008-03-2389. Mieszanka stabilizowana – POWIZ dla zastosowań w budownictwie drogowym.
15. Brandt A.M. (red.): Zastosowanie popiołów lotnych z kotłów fluidalnych w betonach konstrukcyjnych. Studia z Zakresu Inżynierii nr 72, PAN, Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej, Instytut Podstawowych Problemów Techniki, Warszawa 2010.
16. Rajczyk K.: Popioły lotne z kotłów fluidalnych i możliwości ich uszlachetniania, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Opole 2012.
17. Gawlicki M., Wons W.: Właściwości fizyko-chemiczne popiołów lotnych z kotłów fluidalnych i ich wpływ na wybrane cechy użytkowe mieszanek drogowych. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 12/2013.
18. Gawlicki M., Wons W.: Popioły lotne z kotłów fluidalnych jako składniki popiołowo-cementowych spoiw drogowych. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 8/2012.
19. Giergiczny Z.: Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw ceramicznych. Monografia 325, Seria Inżynieria Lądowa, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Kraków 2006.
20. Baran T., Drożdż W.: Ocena właściwości krajowych popiołów lotnych wapiennych i metod ich uzdatniania. Roads and Bridges – Drogi i Mosty, nr 1/2013.
21. Baran T., Garbacik A., Synowiec K., Żak A.: Zastosowanie popiołu lotnego wapiennego jako aktywnego składnika spoiw drogowych. Roads and Bridges – Drogi i Mosty, nr 1/2013.
22. Giergiczny Z., Garbacik A., Ostrowski M.: Aktywność pucolanowa i hydrauliczna wapiennych popiołów lotnych. Roads and Bridges – Drogi i Mosty, nr 1/2013.
23. Galos K. (red.): Surowce mineralne Polski, Mineralne surowce odpadowe, Wyd. Instytutu GSMiE PAN, Kraków. 2009.
24. Derdacka A., Gawlicki M., Sosin J.: Możliwości wzbogacania w tlenek glinu popiołow lotnych z Turoszowa. Cement-wapno-Gips 7/1975.
25. Tkaczewska E.: Wpływ właściwości krzemionkowych popiołów lotnych na proces hydratacji cementu. Praca doktorska. AGH, Kraków, 2007.
26. Ratajczak T., Gaweł A., Górniak K., Muszyński M., Szydłak T., Wyszomirski P.: Charakterystyka popiołów lotnych ze spalania niektórych węgli kamiennych i brunatnych. Polskie Towarzystwo Mineralogiczne. Prace Specjalne. Zeszyt 13, 1999.
27. BN-71/8933-10: Drogi samochodowe. Podbudowa z gruntów stabilizowanych aktywnymi popiołami lotnymi.
28. Neville A.M.: Właściwości betonu. Edycja V, Wyd. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2012.
29. Dyczek J. (red.), Raporty półroczne z realizacji tematu: Analiza uwarunkowań oraz badania możliwości wykorzystania wybranych UPS w budownictwie i inżynierii lądowej. INITECH ZPB/61/65832/IT2/10 (2011-2013).

30. Kurdowski W., Chemia cementu i betonu. Wyd. Polski Cement – Wyd. Naukowe PAN, Kraków – Warszawa, 2010.
31. Małolepszy J., Mróz R.: Korozja siarczanowa zapraw cementowych z dodatkiem złoża dennego powstającego w procesie fluidalnego spalania węgla. Mat. Konferencji Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Wisła 11-13 października 2004.
32. Małolepszy J., Die Technologie der Herstellung des Bindemittles und des Zement aus metallurgischen Schlacken. Internationale Baustoff und Silikattagung „Ibausil", Weimar 1982, Vol. I.
33. ASTM: Specification for fly ash use as a pozzolanic material with lime.
34. Małolepszy J., Wykorzystanie odpadów przemysłowych HIL do produkcji materiałów budowlanych. Konferencja PZITB, Kraków 1982.