

Wpływ mączki chalcedonitowej i zeolitu na wybrane właściwości fizykochemiczne zaczynów i zapraw cementowych

THE INFLUENCE OF CHALCEDONITE POWDER AND ZEOLITE ON SELECTED PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CEMENT PASTES AND MORTARS

Streszczenie

Redukcja emisji dwutlenku węgla przez branżę cementową, popularyzacja cementów niskoklinkierowych a także wykorzystanie materiałów odpadowych w produkcji materiałów budowlanych przyczyniają się do zwiększonego stosowania dodatków mineralnych. Z uwagi na ich zróżnicowane właściwości, a także możliwość zastosowania kombinacji kilku dodatków jednocześnie ważne jest określenie ich wpływu na parametry zapraw i betonów. W artykule dokonano oceny działania wybranych dodatków mineralnych - mączki chalcedonitowej oraz zeolitu. W pierwszym etapie badań określono skład chemiczny, gęstość właściwą, powierzchnię właściwą, wykonano analizę składu ziarnowego poszczególnych surowców oraz przeprowadzono badanie aktywności pucolanowej każdego z zastosowanych dodatków chemiczną metodą Chapelle'a. Drugim - zasadniczym celem przeprowadzonych badań było porównanie działania mączki chalcedonitowej oraz zeolitu jako częściowego zamiennika cementu w zaprawach, a także ocena ich współdziałania w ustalonych proporcjach względem cementu. Do badań przygotowano zaprawę referencyjną (bez modyfikacji) oraz wytypowano 3 rodzaje zapraw, w których spoiwo cementowe zastępowano w 20% wagowo jednym z dodatków lub kombinacją obydwu składników w ilości po 10% każdy. Na podstawie parametrów technologicznych: czasu wiązania, konsystencji oraz wytrzymałości na ściskanie po 2, 28 i 90 dniach dojrzewania dokonano oceny działania mączki chalcedonitowej i zeolitu jako częściowego zamiennika cementu. Badania uzupełniono o termiczną analizę różnicową DTA/TG zaczynów po 3, 28 i 126 dniach hydratacji. Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość zastosowania obydwu dodatków jako zamienników cementu w zaprawach, z tym, że ich działanie jest zróżnicowane. Analizując wyniki czasu wiązania, każdy z dodatków wpłynął na skrócenie początku i końca czasu wiązania, ale nieznacznemu wydłużeniu uległ czas wiązania modyfikowanych zaczynów. Zarówno mączka chalcedonitowa, jak i zeolit wpłynęły na

dr inż. Edyta Spychał – Politechnika Świętokrzyska, Polska

dr inż. Przemysław Czapik – Politechnika Świętokrzyska, Polska

dr Martin Vyšvařil – Politechnika Brneńska, Czechy

zmniejszenie płynności zapraw. Najmniejszy rozptył uzyskano stosując 20% zeolitu. Biorąc pod uwagę wytrzymałość na ściskanie po 28 i 90 dniach dojrzewania, zbliżone wyniki w porównaniu do zaprawy wzorcowej, odnotowano w przypadku receptur zawierających 20% zeolitu oraz jednocześnie 10% mączki chalcedonitowej i 10% zeolitu. Artykuł stanowi fragment szerszego opracowania dotyczącego oceny możliwości zastosowania mączki chalcedonitowej i zeolitu w zaprawach cementowych.

Abstract

Reduction of carbon dioxide emissions by the cement industry, popularization of low-clinker cements as well as the use of waste materials in the production of building materials contribute to the increased use of mineral additives. Due to their diverse properties, as well as the possibility of using a combination of several additives at the same time, it is important to determine their effect on the parameters of mortars and concretes. The article evaluates the action of selected mineral additives - chalcedonite powder and zeolite. In the first stage of the research, the chemical composition, specific density, specific surface area were determined, the grain composition of individual raw materials was analyzed and the pozzolanic activity of each of the additives was tested using the Chapelle chemical method. The second - main objective of the conducted research was to compare the effect of chalcedonite powder and zeolite as a partial replacement of cement in mortars, as well as to evaluate their interaction in fixed proportions in relation to cement. A reference mortar (without modifications) was prepared for the tests and 3 types of mortars were selected, in which the cement binder was replaced in 20% by weight with one of the additives or a combination of both components in the amount of 10% each. On the basis of technological parameters: setting time, consistency and compressive strength after 2, 28 and 90 days of maturing, the performance of chalcedonite powder and zeolite as a partial cement replacement was assessed. The research was supplemented with thermal differential DTA/TG analysis of pastes after 3, 28 and 126 days of hydration. The obtained results confirm the possibility of using both additives as cement substitutes in mortars, but their effect is different. When analyzing the setting time results, each of the additives shortened the beginning and end of the setting time, but the setting time of the modified pastes was slightly extended. Both chalcedonite powder and zeolite reduced the fluidity of mortars. The smallest flow was obtained using 20% zeolite. Taking into account the compressive strength after 28 and 90 days of curing, similar results compared to the reference mortar were recorded for recipes containing 20% zeolite and 10% chalcedonite powder and 10% zeolite at the same time. The article is a part of a broader study on the assessment of the possibility of using chalcedonite powder and zeolite in cement mortars.

1. Wstęp

Z roku na rok odnotowuje się zwiększoną ilość zużycia cementu, z uwagi na stale rosnące zapotrzebowanie na wyroby budowlane, w tym na zaprawy i betony. Ma to jednak niekorzystny wpływ na środowisko i zachodzące zmiany klimatyczne, czego przyczyną są emitowane do atmosfery szkodliwe gazy cieplarniane. Można przyjąć, że sam proces wypalania węgla wapnia generuje 0,55 t CO₂ na 1 t produkowanego cementu, do tego należy doliczyć 0,4 t CO₂ związanego ze spalaniem paliw kopalnych, co daje ślad węglowy cementu uwzględniający transport tego surowca na poziomie przekraczającym 1 t CO₂ na 1 t produkowanego spoiwa [1]. Należy pamiętać, że zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju priorytetem sektora cementowego jest redukcja emisji CO₂ i osiągnięcie neutralności emisyjnej do 2050 roku [2]. Jednym z rozwiązań w zakresie ograniczenia dwutlenku węgla emitowanego w trakcie produkcji cementu jest stosowanie cementów wieloskładnikowych, które powstają w wyniku połączenia klinkieru cementowego z dodatkami w postaci między innymi popiołów lotnych czy żużla wielkopiecowego [3-6]. Dostępność tych materiałów może ulec zmniejszeniu z uwagi na odchodzenie Polski od energetyki węglowej. Z tego też względu istotne jest zastosowanie innych, alternatywnych surowców do produkcji zapraw czy betonów, które umożliwiłyby zmniejszenie zużycia cementu. W literaturze można znaleźć przykłady wykorzystania metakaolinu [7], zeolitu [8-10], trasu, diatomitu [10], spongliolitu [11] jako substytutów cementu. W produkcji cementu i materiałów budowlanych poszukuje się nie tylko zamienników klinkieru cementowego, ale także materiałów odpadowych, w tym mączek kamiennych, które powstają w trakcie mechanicznej obróbki kamienia lub odpylania kruszyw mineralnych. Niejednokrotnie w literaturze można znaleźć publikacje, w których oceniano wpływ mączki bazaltowej, granitowej, melafirowej czy chalcedonitowej na właściwości zapraw, betonów [12-16].

W produkcji cementu, zapraw czy betonów najczęściej spotykanym rozwiązaniem jest stosowanie jednego dodatku mineralnego. Warto jednak zwrócić uwagę na możliwość wykorzystania kombinacji kilku dodatków równocześnie, mając na uwadze uprzednie wykonanie kompleksowych badań, w celu doboru optymalnych proporcji zastosowanych materiałów. W literaturze można znaleźć przykłady oceny współdziałania popiołu lotnego krzemionkowego z granulowanym żużlem wielkopiecowym [17], zeolitu i pyłu krzemionkowego [18], granulowanego żużla wielkopiecowego, zeolitu oraz mączki wapiennej [19], czy mączki granitowej i popiołu lotnego [20]. Celem tego typu rozwiązań jest niejednokrotnie zwiększenie płynności, poprawa właściwości mechanicznych zapraw.

W prezentowanym artykule jako zamiennik cementu w badaniach zastosowano mączkę chalcedonitową oraz zeolit. Celem przeprowadzonych badań było ustalenie wpływu każdego z dodatków na wybrane właściwości technologiczne zapraw oraz ocena ich współdziałania.

2. Materiały i metody badań

2.1. Materiały i metody badań surowców

W badaniach zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R, kruszywo drobne w postaci normowego piasku kwarcowego, wodę wodociągową (zaprawy), wodę destylowaną (zaczyny). Materiałami zastępującymi cement były dwa dodatki mineralne dostępne w sprzedaży na polskim rynku, tj. mączka chalcedonitowa oraz zeolit. Skład chemiczny poszczególnych surowców przedstawiono w tabeli 1, a ich charakterystykę w tabeli 2.

Skład chemiczny określono za pomocą spektrometru fluorescencyjnego PANalytical Axios. Gęstość właściwą określono metodą piknometryczną z użyciem piknometru tradycyjnego wg PN-EN 1097-7 [21], powierzchnię właściwą – metodą Blaine’a wg PN-EN 196-6 [22], a aktywność puculanową metodą Chapelle’a [23,24].

Tabela 1. Skład chemiczny surowców [%].

Składnik	Cement	Mączka chalcedonitowa	Zeolit
SiO ₂	18,33	99,01	63,83
Fe ₂ O ₃	4,25	0,04	1,61
Al ₂ O ₃	4,71	0,84	11,83
CaO	64,13	0,05	3,17
MgO	1,65	0,03	0,62
SO ₃	2,68	0,00	0,01
Na ₂ O	0,05	0,05	1,21
K ₂ O	0,59	0,04	2,93
TiO ₂	0,26	0,02	0,21
MnO	0,19	0,01	0,35
P ₂ O ₅	0,16	0,03	0,04

Tabela 2. Charakterystyka zastosowanych surowców.

Składnik	Badany parametr		
	Gęstość właściwa, g/cm ³	Powierzchnia właściwa, cm ² /g	Aktywność puculanowa, mg Ca(OH) ₂ /g
Cement	3,01	3 686	-
Mączka chalcedonitowa	2,53	13 164	823,76 ¹ ; 1381,54 ²
Zeolit	2,24	13 390	731,95 ¹ ; 982,80 ²

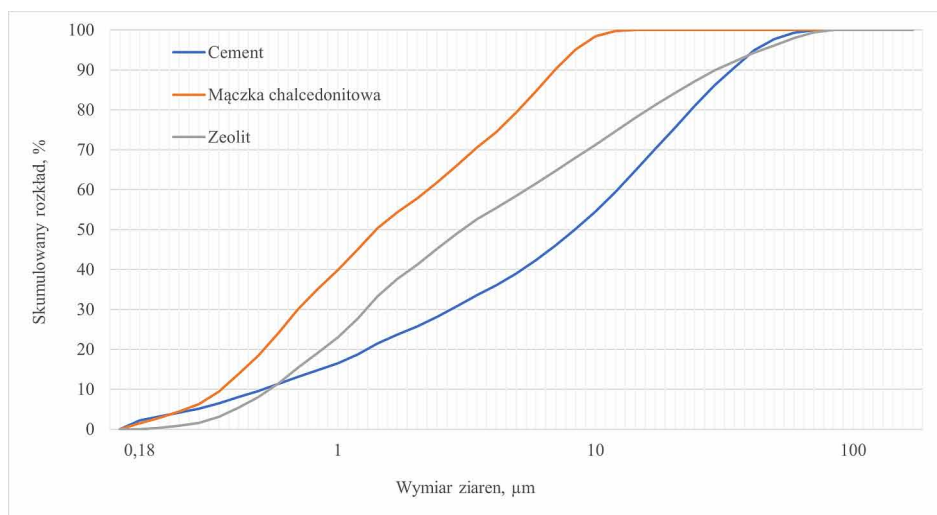
¹-aktywność puculanowa badana po 1 dniu; ²-aktywność puculanowa określona po 3 dniach.

Mączka chalcedonitowa jest produktem powstałym w wyniku mielenia i klasyfikacji za pomocą sortera optycznego osadowej skały chalcedonitowej. Jak wynika z analizy chemicznej składa się w 99% z czystej krzemionki. Z kolei zeolit powstaje w procesie suszenia i mielenia skały pochodzenia wulkanicznego. W składzie chemicznym przeważają glinokrzemiany (około 76%) – zeolit typu klinoptilolitu. Największą gęstością właściwą odznaczał się cement, najmniejszą – zeolit. Powierzchnia właściwa zastosowanych dodatków była na zbliżonym poziomie, ponad 3,5-krotnie większa od powierzchni właściwej cementu. Badanie aktywności puculanowej wykonano po 1 i 3 dniach reakcji Ca(OH)₂ w autoklawie, w temperaturze 90°C. Należy zaznaczyć, że zgodnie z metodą Chapelle’a materiał uznaje się za aktywny puculanowo, jeśli jego reaktywność po 1 dniu pomiaru wynosi co najmniej 650 mg Ca(OH)₂/g [23]. Analizując uzyskane wyniki widać, że zarówno mączka chalcedonitowa, jak i zeolit odznaczają się aktywnością puculanową. Zgodnie z zastosowaną metodą, można stwierdzić, że aktywność mączki chalcedonitowej była większa zarówno po 1 jak i po 3 dniach prowadzonych doświadczeń, na co mogło mieć wpływ jej drobniejsze uziarnienie (tabela 3).

Badanie rozkładu ziarnowego cementu, mączki chalcedonitowej oraz zeolitu przeprowadzono w strumieniu powietrza z wykorzystaniem dyfraktometru laserowego HELOS KR firmy SYMPATEC. Na rysunku 1 przedstawiono krzywe rozkładu ziarnowego tych materiałów, a w tabeli 3 zestawiono ich składy ziarnowe.

Tabela 3. Skład ziarnowy zastosowanych surowców.

Fracja, μm	Zawartość frakcji, %		
	Cement	Mączka chalcedonitowa	Zeolit
0 - 5	39,01	79,28	58,42
5 - 10,2	15,47	19,10	12,80
10,2 - 14,6	10,24	1,60	6,78
14,6 - 43,0	30,25	0,00	16,32
43,0 - 73	4,92	0,00	5,04
73 - 87	0,11	0,00	0,61
87 - 103	0,00	0,00	0,03
103 - 123	0,00	0,00	0,00



Rys. 1. Krzywe rozkładu ziarnowego zastosowanych surowców.

Jak widać na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 3 mączka chalcedonitowa w 79% składa się z ziaren o wielkości do $5\ \mu\text{m}$, natomiast w przypadku zeolitu ziarna te stanowiły 58% składu, co również w tym przypadku czyni je frakcją dominującą. Zauważalne jest też, że zeolit w ogóle nie posiada w swoim składzie ziaren mniejszych niż $0,22\ \mu\text{m}$. Porównując wyniki badań powierzchni właściwej i rozkładu uziarnienia widać, że zeolit mimo tego, że posiada grubsze uziarnienia niż mączka chalcedonitowa to jednak odznacza się większą powierzchnią. Dowodzi to posiadanie przez niego znacznej mikroporowatości [25,26].

2.1 Metody badań zaczynów i zapraw

Z poszczególnych składników sporządzono zaczyny i zaprawy, w których cement zastępowano wagowo mączką chalcedonitową w ilości 20%, zeolitem w ilości 20% lub obydwoma składnikami jednocześnie, tzn., po 10% każdym z nich. Procentową ilość dodatków ustalono, bazując na danych literaturowych – publikacjach, w których analizowano ich wpływ na właściwości cementu i zapraw [12,27]. Skład wszystkich zapraw przedstawiono w tabeli 4. W nawiasach podano skład zaczynów przeznaczonych do analizy DTA/TG. Stosunek wodno-spoiwowy w każdej próbce był stały i wynosił 0,5.

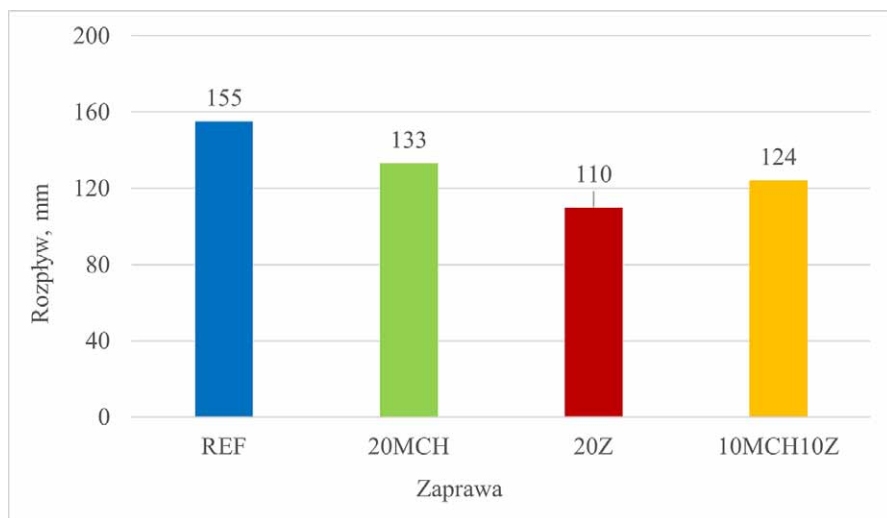
Tabela 4. Skład badanych zapraw i zaczynów.

Oznaczenie zaprawy	Ilość składników zaprawy [g]				Woda
	Cement	Mączka chalcedonitowa	Zeolit	Kruszywo drobne	
REF	450 (10)	0 (-)	0 (-)	1350	225 (5)
20MCH	360 (8)	90 (2)	0 (-)	1350	225 (5)
20Z	360 (8)	0 (-)	90 (2)	1350	225 (5)
10MCH10Z	360 (8)	45 (1)	45 (1)	1350	225 (5)

Przeprowadzono badanie konsystencji zapraw metodą stolika rozplýwu zgodnie z normą PN-EN 1015-3 [28] oraz badanie wytrzymałości na ściskanie po 2, 28 i 90 dniach dojrzewania próbek zgodnie z normą PN-EN 196-1 [29]. Ponadto określono czas wiązania zaczynów zgodnie z normą PN-EN 196-3 [30]. Dodatkowo wyznaczono ilość wody związanej chemicznie oraz zawartość wodorotlenku wapnia w zaczynach po czasie 3, 28 i 126 dni hydratacji za pomocą analizy DTA/TG przeprowadzonej w aparacie TGA/DSC Q600 produkcji TA Instruments. Materiały do badań przechowywano w strunowych woreczkach wypełnionych wodą destylowaną. Po określonym czasie hydratacji pobierano próbki i rozcierano je w moździerzu agatowym do uzyskania odpowiedniego rozdrobnienia. W trakcie analizy termicznej zaczyny umieszczone w strumieniu azotu, ogrzewane były do temperatury 1000°C z prędkością 10°C/min.

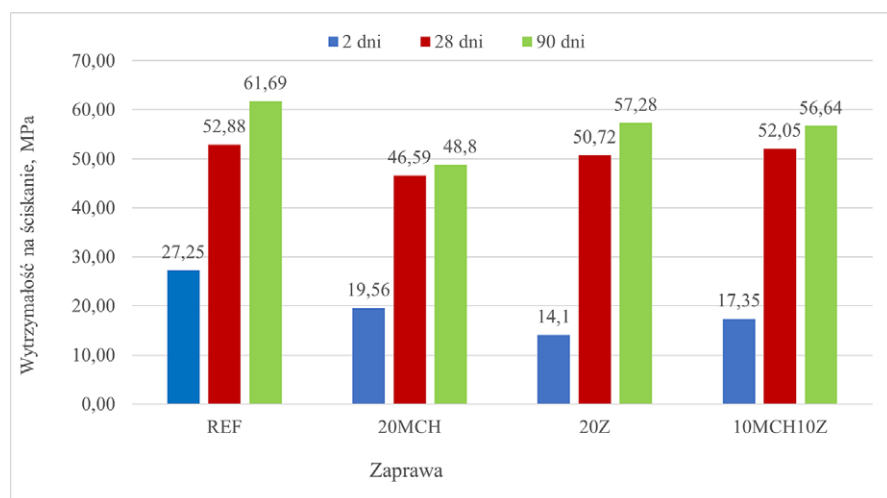
3. Wyniki badań i dyskusja

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki badań konsystencji. Największy rozplýw odnotowano w przypadku próbki referencyjnej (155 mm), najmniejszy dla zaprawy z 20% ilością zeolitu (110 mm). Porównując działanie oby dwu dodatków można stwierdzić, że zarówno mączka chalcedonitowa, jak i zeolit wpłynęły na zmniejszenie rozplýwu (odpowiednio o 14% i 29%). Mimo mniejszego uziarnienia mączki chalcedonitowej rozplýw zaprawy 20MCH był większy niż zaprawy 20Z. Może to mieć związek z mikroporowatą strukturą zeolitu [25,26]. Zastosowanie jednocześnie dwóch dodatków wpłynęło na zmniejszenie rozplýwu w stosunku do zaprawy referencyjnej (o 20%), ale zamieniając częściowo zeolit na mączkę chalcedonitową płynność zaprawy uległa zwiększeniu, w porównaniu do zaprawy zawierającej sam zeolit. Do uzyskania konsystencji zapraw modyfikowanych na poziomie zbliżonym do próbki referencyjnej, należałoby w składzie zapraw uwzględnić domieszkę uplastyczniającą/upłynniającą.



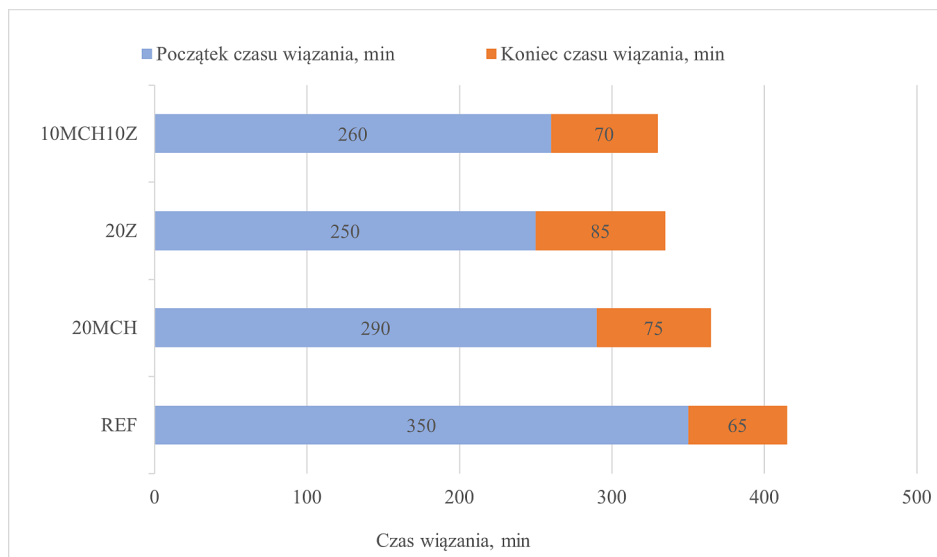
Rys. 2. Konsystencja badanych zapraw.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie. Każda z modyfikowanych zapraw charakteryzowała się mniejszą wytrzymałością wczesną. Największym (prawie 50%) spadkiem wytrzymałości po 2 dniach odznaczała się zaprawa zawierająca 20% zeolitu, najmniejszym (około 29%) zaprawa zawierająca 20% mączki chalcedonitowej. Inaczej wyniki kształtują się po dłuższym czasie dojrzewania próbek. Po 28 dniach zaprawa z 20% zawartością zeolitu oraz zaprawa zawierająca mączkę chalcedonitową i zeolit uzyskały kolejno 96% i 98% wytrzymałości próbki referencyjnej, po 90 dniach odznaczały się 93% oraz 92% wytrzymałością w stosunku do zaprawy bez udziału dodatków. Największy przyrost wytrzymałości między 2 a 28 oraz między 28 a 90 dniem odnotowano dla zaprawy zawierającej 20% zeolitu.



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie badanych zapraw.

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badań czasu wiązania zaczynów. Stwierdzono, że zarówno mączka chalcodonitowa jak i zeolit wpłynęły na skrócenie początku i końca czasu wiązania zaczynów. Z kolei porównując wyniki czasu wiązania można stwierdzić, że dodatki te spowodowały wydłużenie badanego parametru.



Rys. 4. Czas wiązania badanych zaczynów.

Na podstawie krzywych DTA/TG określono procentowo ilość wody związanej chemicznie oraz zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w stwardniałych zaczynach [31,32] (tabela 5, rysunki 5,6). Zauważalny jest ciągły przyrost zawartości zarówno wody związanej chemicznie, jak i portlandytu we wszystkich czterech badanych zaczynach do 28 dnia hydratacji. Po tym okresie zawartość portlandytu nie ulega większym zmianom, ale zawartość wody związanej chemicznie rośnie w czasie, co świadczy o postępie procesu hydratacji.

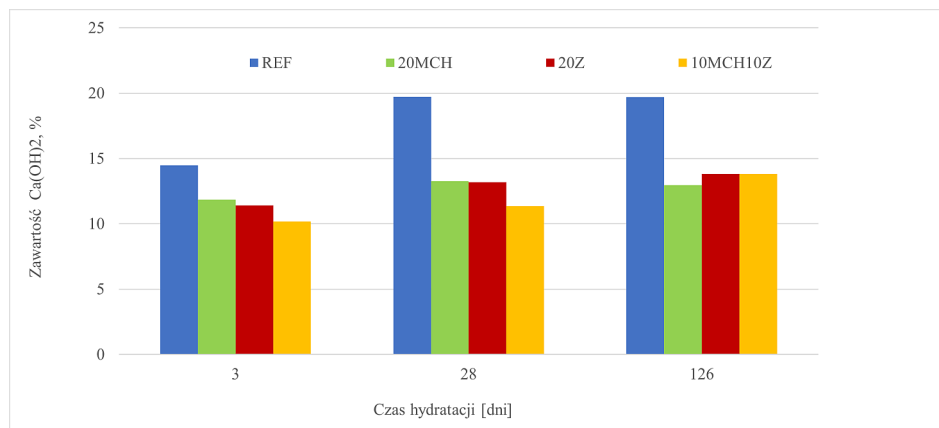
Różnice w zawartości portlandytu po 3 dniach w próbkach 20MCH i 20Z są zbliżone i mogą być spowodowane głównie przez mniejszą zawartość klinkieru portlandzkiego, z którego powstaje ten wodorotlenek. W tym okresie najmniej portlandytu wykryto w zaczynie 10MCH10Z, w którym, tak samo jak w 20MCH i 20Z zawartość klinkieru była zmniejszona o 20%. Po 28 dniach relacje pomiędzy poszczególnymi próbkami są podobne jak po 3 dniach z tym, że różnica w zawartości portlandytu, w porównaniu z próbką odniesienia jest znacznie większa, czego nie można już tłumaczyć jedynie mniejszą zawartością substratów potrzebnych do jego powstania. Może być to spowodowane przez karbonatazację, ale również reakcją pucolanową. Nieznaczne zmiany w zawartości portlandytu w próbkach z dodatkami mineralnymi świadczą o tym, że zachodzenie reakcji pucolanowej było w tym czasie ograniczone, czego skutkiem było zaobserwowanie pogłębiania niekorzystnych różnic w wytrzymałości na ściskanie. Próbki z dodatkami mineralnymi cechowały się względem próbki odniesienia niewielkim przyrostem wytrzymałości pomiędzy 28 a 90 dniem.

Porównując procentową zawartość wody związanej chemicznie odnotowuje się jej wzrost w czasie dla każdego z analizowanych zaczynów. Największy jej procentowy

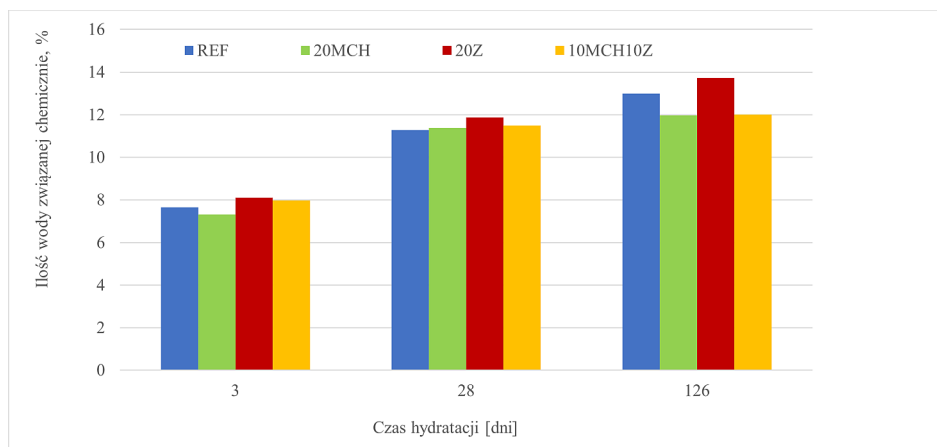
przyrost widać dla próbki referencyjnej. W przypadku próbek z udziałem dodatków ilość wody związanej chemicznie ulega zwiększeniu, co jest najbardziej zauważalne dla zaczynu zawierającego 20% zeolitu. Wyniki te dobrze korespondują ze zmianą wytrzymałości w czasie badanych zapraw.

Tabela 5. Wyniki badań termogravimetrycznych.

Czas hydratacji	Oznaczenie zaczynu	Woda związana chemicznie, %	Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$, %
3 dni	REF	7,65	14,47
	20MCH	7,30	11,86
	20Z	8,10	11,41
	10MCH10Z	7,97	10,18
28 dni	REF	11,27	19,72
	20MCH	11,37	13,27
	20Z	11,88	13,18
	10MCH10Z	11,49	11,35
126 dni	REF	12,99	19,70
	20MCH	11,98	12,97
	20Z	13,73	13,83
	10MCH10Z	12,01	13,83



Rys. 5. Procentowa zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w badanych zaczynach.



Rys. 6. Procentowa ilość wody związanej chemicznie w badanych zaczynach.

4. Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonych badań można przedstawić następujące wnioski:

- możliwe jest zastosowanie kombinacji mączki chalcedonitowej i zeolitu w zaprawach cementowych w ilości po 10% każdego z dodatków, dzięki czemu otrzymuje się materiał o parametrach pośrednich pomiędzy zaprawą z 20% udziałem mączki chalcedonitowej, a zaprawą z 20% udziałem zeolitu,
- zarówno mączka chalcedonitowa, zeolit jak i kombinacja tych dwóch materiałów wpłynęły na zmniejszenie rozplywu, przyspieszenie początku i końca czasu wiązania, wydłużenie czasu wiązania w porównaniu do materiału referencyjnego,
- zaprawa zawierająca mieszankę mączki chalcedonitowej i zeolitu cechuje się wyższą wczesną wytrzymałością na ściskanie niż zaprawa z 20% dodatkiem zeolitu, a osiąga zbliżone do niej wytrzymałości po 28 i 90 dniach. Wytrzymałość tych dwóch zapraw po 28 i 90 dniach nie różni się znacząco od wytrzymałości zaprawy referencyjnej.
- porównując działanie zastosowanych dodatków mineralnych, mniejszy wpływ na rozplyw i czas wiązania wykazuje mączka chalcedonitowa,
- porównując zaprawy z udziałem jednego dodatku/dodatków najmniejszą wytrzymałością na ściskanie po 28 i 90 dniach charakteryzuje się zaprawa z 20% zawartością mączki chalcedonitowej pomimo tego, że w okresie pierwszych 2 dni ma ona najmniejszy wpływ na ten parametr zaprawy,
- biorąc pod uwagę wyniki wytrzymałości na ściskanie po czasie 28 i 90 dni istnieje możliwość częściowego zastąpienia zeolitu mączką chalcedonitową, co jest korzystne z punktu widzenia technologicznego, ekonomicznego, jak i ekologicznego.

Badania zamieszczone w artykule zostały częściowo sfinansowane z projektu pt. "Rozwój potencjału badawczego dyscyplin: Inżynieria Środowiska i Budownictwo w Politechnice Świętokrzyskiej" w ramach programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pn. "Regionalna Inicjatywa Doskonałości" 2019-2022 (Projekt nr 025/RID/2018/19; finansowanie w kwocie PLN 12.000.000).

Literatura

- [1] T. Z. Błaszczczyński, M. R. Król: Właściwości spoiw glinokrzemianowych na bazie lotnych popiołów wapińnych. *Przegląd Budowlany* 2019, nr 7-8, str. 46-55
- [2] B. Sroda: Beton – niskoemisyjny materiał budowlany. Materiały konferencyjne. Konferencja Dni Betonu, Wisła 2021, str. 6-13
- [3] M. Ostrowski, T. Baran, P. Pichniarczyk, Betony z dużą zawartością dodatków mineralnych, wyróżniające się małą emisją CO₂ w procesie produkcji ich składników, Materiały konferencyjne. Konferencja Dni Betonu, Wisła 2021, str. 625-635
- [4] T. Baran, M. Ostrowski, P. Francuz: Zmniejszenie emisji CO₂ związane z wykorzystaniem ubocznych produktów w przemyśle cementowym. Materiały konferencyjne. Konferencja Dni Betonu, Wisła 2021, str. 569-582
- [5] T. Baran: The use of waste and industrial by-products and possibilities of reducing CO₂ emission in the cement industry-industrial trials, *Cement Wapno Beton* 2021, 25(3), str. 169-184, doi: 10.32047/CWB.2021.26.3.1.
- [6] S. Chładzzyński, A. Garbacik: Cementy wieloskładnikowe w budownictwie. Kraków 2008, Wydawnictwo Stowarzyszenia Producentów Cementu
- [7] D. Małaszkiwicz: Metakaolinit jako pucolanowy dodatek do betonu – przegląd stanu wiedzy, *Civil and Environmental Engineering* 2015, nr 6, str. 81-94
- [8] S. Özen, M.C. Göncüoğlu, B. Liguori, B. de Gennaro, P. Cappelletti, G. D. Gatta, F. Iucola, C. Colella: A comprehensive evaluation of sedimentary zeolites from Turkey as pozzolanic addition of cement-and lime-based binders, *Construction and Building Materials* 2016, 105, str. 46-61, doi: /10.1016/j.conbuildmat.2015.12.055
- [9] P. Czapiak, M. Czechowicz: Effects of natural zeolite particle size on the cement paste properties, *Structure and Environment* 2017, nr 9 (3), str. 180-190
- [10] Kapelusznia, W. Szudek, P. Wolka, A. Zieliński: Implementation of Alternative Mineral Additives in Low-Emission Sustainable Cement Composites, *Materials* 2021, 14(21), 6423, doi: 10.3390/ma14216423
- [11] M. Vyšvařil, P. Bayer, T. Žižlavský: Use of spongillites as pozzolanic additives in cement mortars. *Solid State Phenomena* 2021, nr 325, str. 65-70, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.325.65
- [12] E. Spychał, A. Kotwa: Assessment of the possibility of using chalcodonite powder as a component of mortars, *Structure and Environment* 2022, nr 14 (4), str. 119-125, doi: 10.30540/sae-2022-014
- [13] M. Dobiszewska, O. Bagcal, A. Beycioglu, D. Goulias, F. Koksall, Błz. Plomiński, Hu. Urunveren: Utilization of rock dust as cement replacement in cement composites: An alternative approach to sustainable mortar and concrete productions, *Journal of Building Engineering* 2023, 69, 106180, doi: 10.1016/j.job.2023.106180
- [14] Z. Z. Woźniak, A. Chajec, Ł. Sadowski: Effect of the partial replacement of cement with waste granite powder on the properties of fresh and hardened mortars for masonry applications. *Materials* 15(24):9066, 2022, doi:10.3390/ma15249066
- [15] M. Dobiszewska: Kompozyty cementowe z dodatkiem pyłu bazaltowego, Wydawnictwo Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego, Bydgoszcz, 2019.
- [16] P. Szaj: Zastosowanie w technologii betonu mączek mineralnych powstających przy produkcji kruszyw łamanych. Materiały Konferencyjne. Konferencja Dni Betonu, Wisła 2014
- [17] M. Wiczorek, P. Pichniarczyk: Wpływ zmiennego stosunku popiołu lotnego krzemionkowego do granulowanego żużla wielkopieczowego na właściwości cementu. Materiały konferencyjne. Konferencja Dni Betonu, Wisła 2021, str. 683-696
- [18] P. Czapiak, M. Cebulski: The properties of cement mortar with natural zeolite and silica fume additions. *Structure and Environment* 2018, nr 10 (2) 2018, str. 105-113 DOI: 10.30540/sae-2018-010
- [19] M. Sanýtsky, T. Kropyvnytska, I. Heviuk, M. Makovijchuk: Wpływ superzeolitu na właściwości zoptymalizowanych technologicznie cementów portlandzkich wieloskładnikowych, Materiały konferencyjne. Konferencja Dni Betonu, Wisła 2021, str. 669-682
- [20] S. Czarnecki, A. Chajec, S. Malazdrewicz, Ł. Sadowski: The prediction of abrasion resistance of mortars modified with granite powder and fly ash using artificial neural networks, *Applied Sciences* 2023, 13(6): 4011, doi: 10.3390/app13064011
- [21] PN-EN 1097-7:2008 Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw. Część 7: Oznaczenie gęstości wypełniacza. Metoda piknometryczna
- [22] PN-EN 196-6:2019-01 Metody badania cementu. Część 6: Oznaczenie stopnia zmielenia
- [23] M. Raverdy, F. Brivot, A. M. Paillère, R. Dron: Appréciation de l'Activité Pouzzolanique des Constituents Secondaires. In: Vol. 3 of Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris: Éditions Septima; 1980, str. 36-41.

- [24] A. Bobrowski, M. Gawlicki, A. Łagosz, W. Nocuń-Wczelik: Cement. Metody badań. Wybrane kierunki stosowania. Kraków 2010, Wydawnictwo AGH
- [25] M. Handke: Krystalochemia krzemianów, Kraków 2008, Wydawnictwo AGH
- [26] E. Grabowska: Wpływ zeolitu na hydratację cementu i jego właściwości, Praca doktorska, Kraków 2016
- [27] A. Faheem, S. A. Rizwan, T. A. Bier: Properties of self-compacting mortars using blends of limestone powder, fly ash, and zeolite powder, *Construction and Building Materials*, 2021 286:122788, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122788
- [28] PN-EN 1015-3:2000 Metody badan zapraw do murów. Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplywu)
- [29] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu. Część 1: Oznaczenie wytrzymałości
- [30] PN-EN 196-3:2016-12 Metody badania cementu. Część 3: Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości
- [31] W. Nocuń-Wczelik, P. Czapik: Badania wpływu domieszek redukujących zawartość wody i opóźniających wiązanie zaczynu cementowego. Materiały konferencyjne. Konferencja Dni Betonu, Wisła 2010, str. 263-271
- [32] D. Dworzańczyk, Stanowisko do badań derywatograficznych zapraw i betonów stosowanych w budynkach inwentarskich, *Aparatura badawcza i dydaktyczna*, 3/2010, str. 85-91