

Projekt strukturalny nr PO IG 01.01.02.-24-005/09
**„INNOWACYJNE SPOIWA CEMENTOWE
I BETONY Z WYKORZYSTANIEM POPIOŁU LOTNEGO
WAPIENNEGO”**

Raport pt.

**„Wytyczne techniczne stosowania cementów
powszechnego użytku z udziałem popiołu lotnego
wapiennego oraz stosowania tego rodzaju popiołu jako
dodatku typu II do betonu”**

z zadania 14

**„Opracowanie wytycznych technicznych stosowania
cementów powszechnego użytku z udziałem popiołu
lotnego wapiennego oraz stosowania tego rodzaju popiołu
jako dodatku typu II do betonu”**

Opracował:

Zespół Politechniki Śląskiej

Osoba odpowiedzialna:

Jacek Gołaszewski

Zespół roboczy:

1. Lider Projektu – Jacek Gołaszewski
2. Przedstawiciel Pol. Śl. – Zbigniew Giergiczny
3. Przedstawiciel IPPT PAN – Michał Glinicki
4. Przedstawiciel ICiMB – Albin Garbacik

Autorzy:

Politechnika Śląska:

prof. dr hab. inż. Janusz Szwabowski
dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny, prof. Pol. Śl.
dr hab. inż. Jacek Gołaszewski, prof. Pol. Śl.
dr inż. Joanna Deszcz

Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk

prof. dr hab. inż. Andrzej M. Brandt
prof. dr hab. inż. Michał Glinicki
mgr inż. Mariusz Dąbrowski
dr inż. Daria Józwiak-Niedźwiedzka

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych

dr inż. Albin Garbacik, prof. ICiMB
dr inż. Tomasz Baran
mgr inż. Wojciech Drożdż

Spis treści

Wprowadzenie	3
1. Charakterystyka popiołów lotnych wapiennych	3
1.1. Skład i właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych i ich zmienność	3
1.2. Waloryzacja popiołów lotnych wapiennych	8
1.3. Miałkość i wodożądność popiołów lotnych wapiennych	9
1.4. Wskaźnik aktywności popiołów lotnych wapiennych	10
1.5. Popiół lotny wapienny jako składnik betonu wg wymagań normowych.	13
1.6. Popiół lotny wapienny jako składnik główny i drugorzędny cementów powszechnego użytku wg wymagań normowych	15
2. Popiół lotny wapienny składnikiem cementów powszechnego użytku	17
2.1. Wymagania do składników do produkcji cementów powszechnego użytku z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego	17
2.2. Asortyment cementów z popiołem lotnym wapiennym	18
2.3. Technologia produkcji cementów z popiołem lotnym wapiennym	19
2.4. Wpływ cementów z popiołem lotnym wapiennym na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu	21
2.5. Cementy zawierające popiół lotny wapienny a efektywność działania domieszek.	24
3. Popiół lotny wapienny jako składnik betonu typu II	27
3.1. Wymagania dla krajowego popiołu lotnego wapiennego – propozycja wymagań normowych	27
3.2. Wpływ popiołu lotnego wapiennego na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu	28
3.3. Popiół lotny wapienny a efektywność działania domieszek	29
3.4. Projektowanie betonu z popiołem lotnym wapiennym - współczynnik k	30
4. Zakres i warunki stosowania cementów i betonów z cementów z popiołem lotnym wapiennym.	31
4.1. Cementy z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego w betonach konstrukcyjnych	31
4.2. Betony wysokowartościowe, samozagęszczalne i fibrobetony	33
5. Prognoza efektów środowiskowych wprowadzenia nowych cementów i wybór dalszych kierunków rozwoju spoiw cementowych nowej generacji.	35
Literatura	37
Załączniki	

Wprowadzenie

Przedstawione w raporcie wytyczne technologiczne stosowania cementów powszechnego użytku z udziałem popiołu lotnego wapiennego oraz stosowania tego rodzaju popiołów jako dodatku typu II w składzie betonu są zbiorczym opracowaniem i podsumowaniem efektów realizacji projektu badawczego „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”.

Podstawą do opracowania wytycznych były systematyczne badania i analizy wykonane w ramach realizacji zadań badawczych w projekcie. W postaci szczegółowych raportów opublikowano je na stronie internetowej www.smconcrete.polsl.pl/raporty. Dokumentację uzupełniającą wykorzystaną do opracowania wytycznych stanowią materiały z seminariów i konferencji przedmiotowych na temat popiołów lotnych wapiennych w technologii cementu i betonu zorganizowane w okresie trwania projektu, publikacje związane z jego realizacją prezentowane w krajowych i zagranicznych czasopismach oraz wydawnictwach kongresów i konferencji. Dokumentami wykorzystywanymi jako dokumenty odniesienia do oceny rozwiązań wykorzystania popiołów lotnych wapiennych w technologii cementu i betonu były normy krajowe i zagraniczne oraz aprobaty techniczne określające warunki stosowania popiołu. Wszystkie te publikacje i dokumenty zestawiono na końcu opracowania.

Opracowaniami weryfikującymi wytyczne wykorzystania popiołów lotnych wapiennych jako składnika do produkcji cementów były następujące analizy przeprowadzone przez wybrane krajowe cementownie:

- Analiza wykorzystania popiołów lotnych wapiennych z El. Bełchatów w procesie produkcji cementu dla rozwiązań techniczno-technologicznych zakładów Cemex Polska Sp. z o.o. z uwzględnieniem wytycznych technologicznych określonych, jako wynik Zadania 5 Projektu „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”;
- Analiza wykorzystania popiołów lotnych wapiennych z El. Bełchatów w procesie produkcji cementu dla rozwiązań techniczno-technologicznych Cementowni Warta S.A. z uwzględnieniem wytycznych technologicznych określonych, jako wynik Zadania 5 Projektu „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”.

Opracowania te stanowią załącznik do niniejszego raportu.

Przedstawione w raporcie charakterystyki, analizy, wytyczne i wymagania stanowią ogólne wskazania do doboru i stosowania popiołu lotnego wapiennego w technologii spoiw cementowych i betonu. Ze względu na dużą zmienność właściwości takiego popiołu oraz istotny wpływ rodzaju klinkieru stosowanego do produkcji cementu wytyczne te należy traktować jako jakościowe, ogólne zalecenia. Przy produkcji cementu należy je każdorazowo weryfikować dla danego rodzaju popiołu lotnego wapiennego, klinkieru cementowego, rodzaju produkowanego cementu oraz warunków jego produkcji. W każdym przypadku użycia popiołów lotnych wapiennych jako dodatku do betonu konieczne jest wykonanie badań kontrolnych w warunkach odpowiadających rzeczywistym, zwłaszcza w zakresie urabialności mieszanki betonowej i trwałości betonu stwardniałego.

1. Charakterystyka popiołów lotnych wapiennych

1.1. Skład i właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych i ich zmienność [Raport 2, Raport 3]

Szczegółową analizę przydatności krajowych popiołów lotnych wapiennych uzyskiwanych ze spalania węgla brunatnego w kotłach konwencjonalnych pod kątem ich zastosowania w produkcji betonu i cementu przedstawiono w raportach [Raport 2, Raport 3]. Będący przedmiotem badań w projekcie popiół lotny wapienny pochodzący z elektrowni Bełchatów wyselekcjonowano ze względu na jego właściwości potencjalnie najlepiej pozwalające na jego zastosowanie w betonie i cemencie. Otrzymywany jest przez elektrostatyczne wytrącanie pylistych cząstek z gazów odlotowych z palenisk w kotłach pyłowych opalanych węglem brunatnym. Popiół ten charakteryzuje się aktywnością pucolanowo – hydrauliczną. Fazę amorficzną popiołu stanowi faza szklista glino – krzemianowo - wapniowa. Występuje ona w ilości od 20,0% do 64,4% masowo. Aktywność pucolanowa popiołu lotnego wapiennego determinowana jest zawartością reaktywnej krzemionki i związków glinu. Są to główne składniki fazy amorficznej w badanym popiele lotnym. Oprócz fazy amorficznej popiół ten zawiera znaczne ilości faz krystalicznych. Obok kwarcu są to duże ilości gehlenitu oraz fazy charakterystyczne dla klinkieru portlandzkiego: belit, brownmillerit, yeelimit oraz glinian trójwapniowy, a więc fazy decydujące o właściwościach hydraulicznych. Anhydryt i CaO wolne są aktywatorami aktywności hydrauliczno- pucolanowej popiołu.

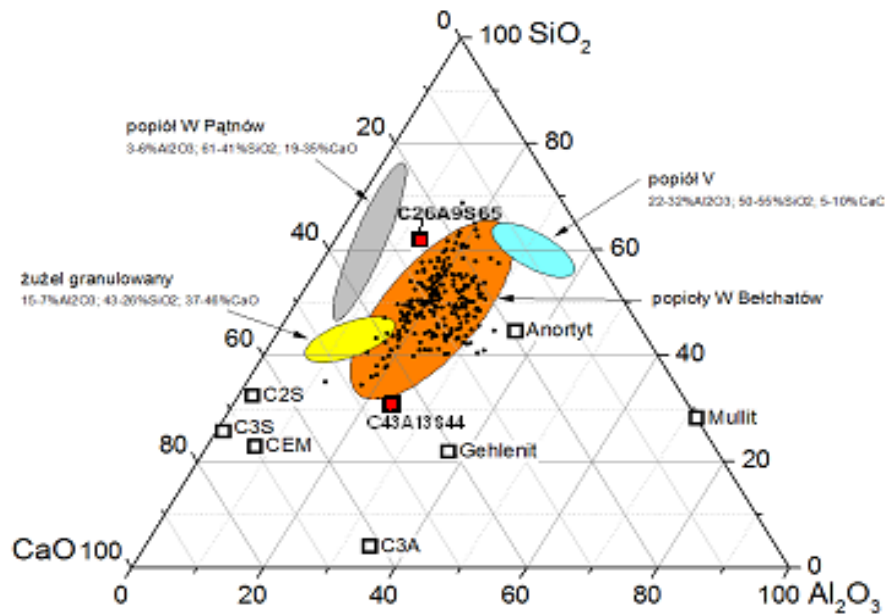
Skład chemiczny, właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych wapiennych i ich zmienność określone w trakcie przeprowadzonego w ramach projektu monitoringu przedstawiono w tablicach 1 i 2. Popioły te składają się głównie z reaktywnego tlenku wapnia CaO, dwutlenku krzemu SiO₂ i tlenku glinu Al₂O₃. Pozostałość zawiera Fe₂O₃ i inne związki; poniżej 0,5%; alkaliów, MgO poniżej 2% i do 5% SO₃, głównie w formie anhydrytu. Zawartość niespalonego węgla w badanym popiele lotnym wapiennym nie przekracza wartości 4,5% i średnio wynosi 2,7%. Udział reaktywnego tlenku wapnia w popiele lotnym wapiennym wynosi znacznie powyżej 10%, a zawartość reaktywnego dwutlenku krzemu powyżej 25%. Zawartość chlorków wynosi przeciętnie 0,008% i jest znacznie mniejsza niż dopuszczalny normowo poziom 0,1%. Popiół lotny wapienny wykazuje właściwości pucolanowo-hydrauliczne, przy czym w stanie uzdatnionym przez przemiał są one wyraźnie większe. Przedstawiona charakterystyka składu chemicznego i fazowego pozwala klasyfikować popiół lotny wapienny z elektrowni Bełchatów jako specyficzny rodzaj popiołu glino – krzemianowo - wapniowego, którego skład na diagramie trójskładnikowym CaO - SiO₂ – Al₂O₃ jest zbliżony do obszaru występowania żużla wielkopieczowego (rys. 1). Należy podkreślić dużą zmienność w czasie składu chemicznego i fazowego popiołu lotnego wapiennego, wyraźnie większą niż w przypadku popiołów lotnych krzemionkowych (tabl. 1 i 2, rys. 2). Stanowi to duże utrudnienie w jego przemysłowej aplikacji. Jednak w porównaniu do danych publikowanych przed rokiem 2010, zmienność składu popiołu jest wyraźnie mniejsza [Raport 2]. Dotyczy to zwłaszcza zawartości podstawowych tlenków: SiO₂, Al₂O₃ i CaO. Takie wnioski z monitoringu popiołów potwierdziły badania partii popiołów dostarczanych do produkcji cementów powszechnego użytku w zakładach wdrażających.

Tablica 1. Skład chemiczny popiołu lotnego wapiennego [Raport 2]

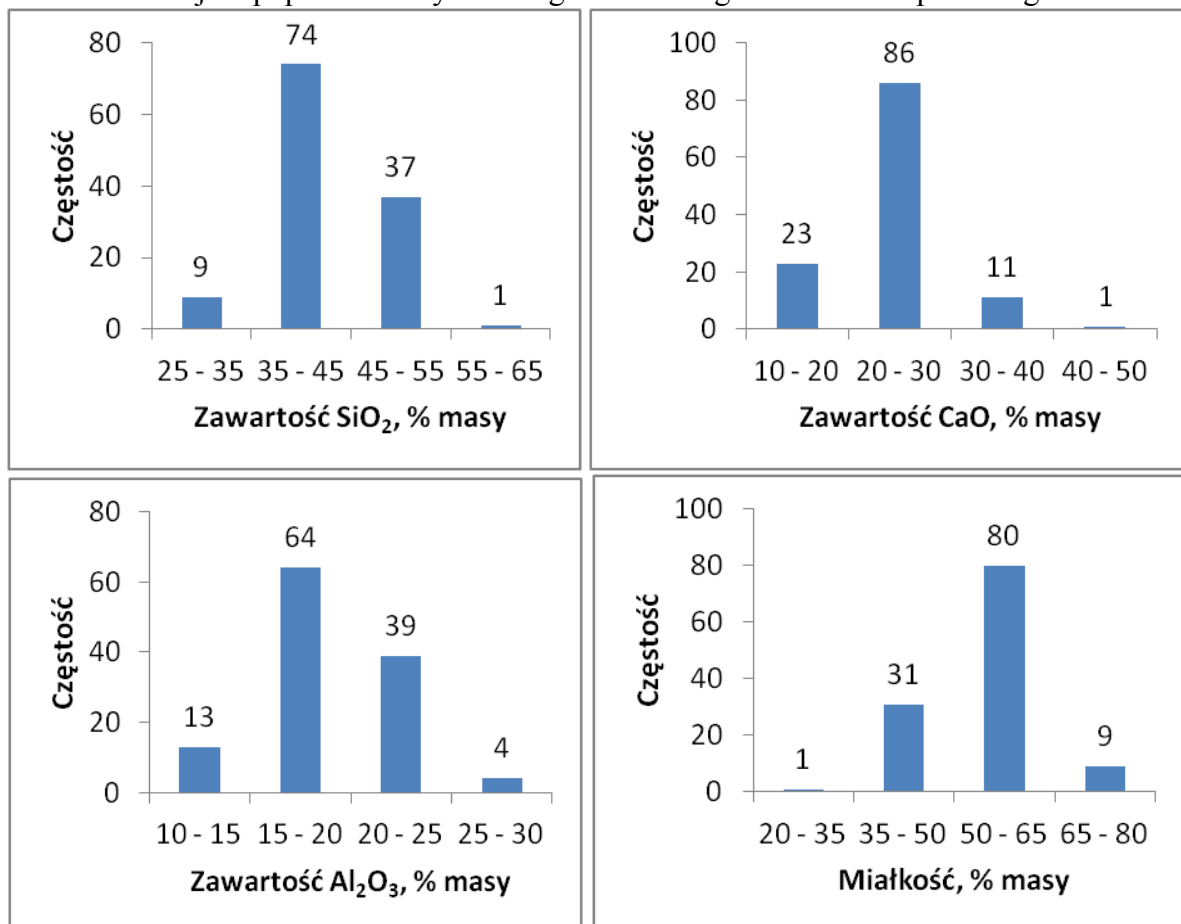
Właściwość	Średnia	Mediana	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności	
				Popiół W	Popiół V
Strata prażenia	3.7	3.5	1.2	33	21
SiO ₂	43	42	5.5	13	10
Al ₂ O ₃	19	18	3.6	19	8
Fe ₂ O ₃	4.5	4.4	1.2	27	18
CaO	24	24	4.9	20	12
MgO	1.4	1.4	0.2	14	12
SO ₃	2.7	2.7	0.9	33	11
K ₂ O	0.2	0.2	0.1	63	15
Na ₂ O	0.2	0.2	0.1	59	15
TiO ₂	1.3	1.3	0.2	18	15
CaO _{wolny}	2.1	1.8	1.1	54	-
Miałkość	54	53	7.8	14	12

Tablica 2. Właściwości popiołu lotnego wapiennego [Raport 2]

Lp.	Właściwości	Wartość przeciętna	Zakres zmienności
1.	Reaktywny tlenek wapnia (CaO), % masy	21	18-28
2.	Reaktywny dwutlenku krzemu (SiO ₂), % masy	31	25-35
3.	Strata prażenia, % masy	1.6	0,8-4,0
4.	Chlorki, % masy	0,008	ślady do 0,012
5.	Stałość objętości, mm	2	0-5
6.	Gęstość objętościowa, kg/m ³	920	850-1100
7.	Miałkość, % masy ziaren powyżej 0,045 mm	51	35-65
8.	Wodoządnosc, %	113	102 - 120
8.	Związki siarki		
	- siarczany jako SO ₃ , % masy	3.0	2.5-4.5
	- Ca ₂ SO ₄ , % masy	5.1	4.2-7.6
	- siarczki S ²⁻ , % masy	0,01	0-0,05
	- siarczyny, % masy	brak	brak
9.	Zawartość sumy chromu, niklu, miedzi, ołowiu, arsenu, cynku, % masy	0,025	<0,050
10.	Całkowita zawartość chromu, 10 ⁻⁴ % masy (ppm)	130	110-190
11.	Zawartość chromu Cr ⁺⁶ , 10 ⁻⁴ % masy (ppm)	0,08	0,05-0,12
12.	Wskaźnik aktywności wg PN-EN 450-1;2009		
	K ₂₈ - stan dostawy	77	75-91
	K ₉₀ - stan dostawy	81	76-96
	K ₂₈ - miałkość 20%	95	88-105
	K ₉₀ - miałkość 20%	102	98-116
13.	Wytrzymałość zaprawy popiołowej wg PN-EN 197-1	3,5	2,5-6,5
14.	Współczynniki promieniotwórczości naturalnej:		
	f ₁	0,5	0,8-0,9
	f ₂ , Bq/kg	121	118-136



Rysunek 1. Diagram trójskładnikowy CaO-SiO₂-Al₂O₃ z zaznaczonymi polami różnych rodzajów popiołów lotnych oraz granulowanego żużla wielkopiecowego.



Rysunek 2. Rozkład zawartości SiO₂, CaO, Al₂O₃ i mialkości w popiele lotnym wapiennym [Raport 2].

1.2. Waloryzacja popiołów lotnych wapiennych [Raport 3]

Przydatność technologiczną popiołu lotnego wapiennego można zwiększyć przez stosowanie następujących metod waloryzacji:

- **aktywacja mechaniczna przez przemiał** – zmielone popioły lotne wapienne uzyskują miąłkość znacznie poniżej 40%, charakteryzują się znacznie niższą wodożądnością oraz wyższym wskaźnikiem aktywności w stosunku do popiołów w stanie dostawy [Raport 3]. Zmianie ulega morfologia ziaren. Większe porowate ziarna ulegają destrukcji, efektem jest zmniejszona wodożądność popiołu lotnego
- **selektywny odbiór z poszczególnych sekcji elektrofiltra** - potencjalnie przydatne są popioły odbierane z II i III sekcji elektrofiltra które charakteryzują się miąłkością poniżej 40%, niższą wodożądnością oraz wyższym wskaźnikiem aktywności niż popioły w stanie dostawy [Raport 3]. Drobniejsze ziarna popiołu lotnego są bogatsze w związki wapnia. Popiół odebrany z I sekcji elektrofiltra ze względu na skład chemiczny oraz właściwości fizyczne nie nadaje się do stosowania w betonie lub cemencie [Raport 3];
- **separacja ziaren** - popioły po separacji ziaren $> 0,09$ lub $> 0,063$ mm charakteryzują się miąłkością poniżej 40% oraz niższą wodożądnością w stosunku do popiołów w stanie dostawy [Raport 3, Raport 8]. Separacja popiołów na frakcje ziarnowe pozwala na korzystną modyfikację składu popiołu z uwagi na zmniejszenie zawartości strat prażenia (ziarna niespalonego węgla lokują się w grubych frakcjach popiołu), co za tym idzie obniżenie jego wodożądności oraz na wydzielenie frakcji o zdecydowanie lepszych właściwościach hydrauliczno - pucolanowych w stosunku do popiołów nieuzdatnionych (korzystne w stosunku do waloryzacji przez przemiał) [Raport 3].

Wszystkie ww. metody waloryzacji pozwalają na uzyskanie uzdatnionych popiołów o zbliżonej miąłkości, wodożądności i aktywności. Korzystną metodą waloryzacji jest aktywacja mechaniczna przez przemiał, ponieważ w tym przypadku waloryzowany jest cały materiał wejściowy; nie powstaje trudny do dalszego zagospodarowania odpad. W innych metodach ilość waloryzowanego popiołu jest na poziomie poniżej 80% materiału wejściowego, ilość ta zależy od właściwości materiału wejściowego, w tym zwłaszcza jego miąłkości.

Aktywacja mechaniczna popiołu lotnego wapiennego jest możliwa, bez nakładów inwestycyjnych, w trakcie przemiału cementu w młynie cementowym.

- **aktywacja chemiczna popiołów lotnych wapiennych** - najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dodając pyły z bocznikowania gazów w przemyśle cementowych. Aktywujące właściwości tego rodzaju pyłów wynikają z ich składu - są one zazwyczaj bogate w związki alkaliczne (sodu i potasu) oraz zawierają znaczne ilości chlorków. Stosowanie tego aktywatora jest jednak utrudnione ze względu na jego małą dostępność i ograniczenia zawartości związków chloru w cemencie do 0,1%. Z powodu ograniczenia zawartości związków chloru w cemencie jako aktywatora twardnienia cementu nie można również stosować chlorku wapnia. Stosowanie siarczanu sodu zwiększa niebezpieczeństwo destrukcji betonu w przypadku stosowania reaktywnych kruszyw, nie jest również uzasadnione ekonomicznie. Szkło wodne potasowe w warunkach normalnych nie aktywuje w wystarczającym stopniu spoiw zawierających popiół lotny wapienny. W świetle powyższych uwarunkowań nie zaleca się stosowania aktywacji chemicznej [Raport 3].

- **klasyfikacja partii popiołów lotnych wapiennych z uwagi na postawione wymagania składu chemicznego** - przy dużej zmienności składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych popiołów lotnych wapiennych ich klasyfikacja u producenta lub w zakładzie cementowym pozwoli na stabilizację ich parametrów. Klasyfikacja dostaw popiołów do produkcji cementów wieloskładnikowych i produkcji klinkieru cementowego jest zalecanym czynnikiem przy wdrożeniu tych technologii.
- **mieszanie popiołów lotnych wapiennych z popiołami z innych technologii spalania** - efekt synergii na cechy wytrzymałościowe i właściwości reologiczne udokumentowano dla technologii spoiw hydraulicznych drogowych z mieszaniny popiołu lotnego wapiennego z różnych technologii spalania i popiołu krzemionkowego.

Należy zaznaczyć, że waloryzacja popiołu lotnego zwiększa jego przydatność technologiczną, ale wpływa jednocześnie bardzo negatywnie na atrakcyjność ekonomiczną jego stosowania, zwłaszcza przy dużej dostępności na rynku popiołu lotnego krzemionkowego spełniającego wymagania normy PN-EN 450-1. Konieczne są bowiem znaczące nakłady na przygotowanie infrastruktury i instalacji do przemysłowego uzdatniania popiołu lotnego wapiennego.

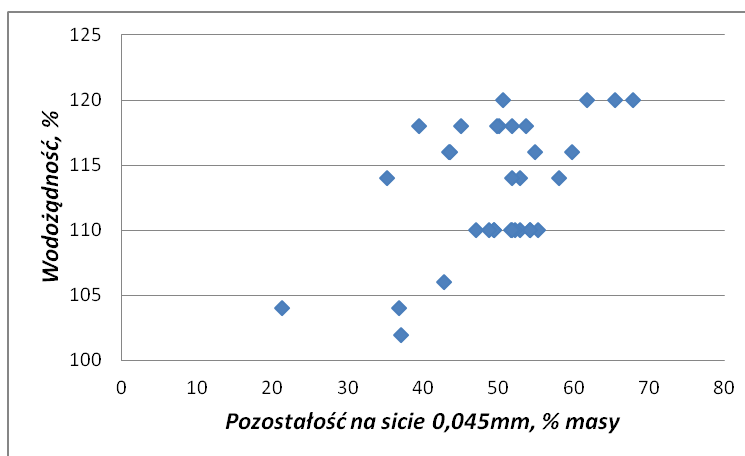
1.3. Miałkość i wodożądność popiołów lotnych wapiennych [Raport 2, 3]

Miałkość popiołu lotnego i wodożądność są bardzo istotnymi właściwościami z punktu widzenia kształtowania właściwości reologicznych i urabialności mieszanki betonowej. Możliwość produkcji urabialnych mieszanek stanowi w dużym stopniu o możliwości zastosowania popiołu w technologii betonu. Pożądanym jest, aby dodatek popiołu lotnego zmniejszał zapotrzebowanie na wodę zarobową w mieszance betonowej, a przynajmniej nie wpływał na jej zwiększenie.

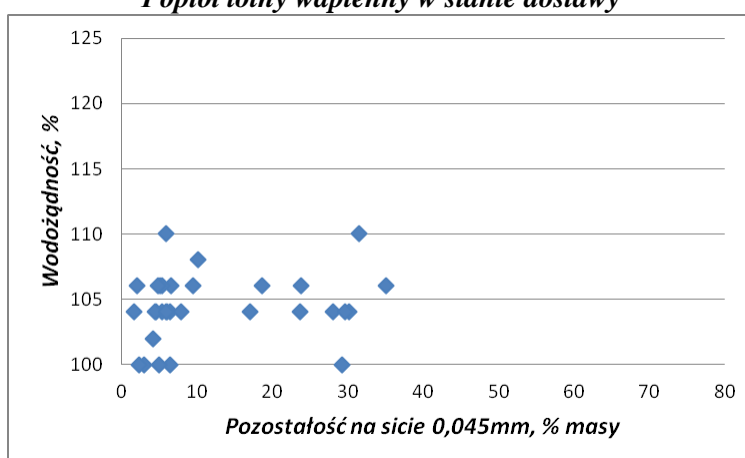
Miałkość badanych popiołów lotnych wapiennych w stanie dostawy zwykle przekracza 40%, spośród badanych partii jedynie ok. 15% charakteryzowało się miałkością poniżej tej wartości (rys. 3). Popioły te znacznie zwiększają wodożądność - zwykle zawiera się ona w przedziale 110-120%, jedynie ok. 12% badanych partii charakteryzuje się mniejszą wodożądnością (rys. 3).

Aktywacja mechaniczna (przemiał) powoduje wzrost miałkości (żaden z badanych popiołów po uzdatnieniu nie miał miałkości większej niż 40%) i znaczne obniżenie wodożądności (rys. 3). Tym samym zwiększa się użyteczność popiołu lotnego jako składnika betonu. Należy jednak podkreślić, że pomimo uzdatnienia większość (ok. 70%) z uzdatnionych popiołów charakteryzowała się wodożądnością większą niż 104%.

Wyraźnie zaznacza się tendencja, że im mniejsza miałkość popiołu tym mniejsza jego wodożądność. W grubych frakcjach znajdują się ziarna niespalonego węgla, o bardzo dużej powierzchni właściwej i wodożądności. Mniejsza miałkość oznacza mniejszą ilość niespalonego węgla, natomiast w procesie uzdatniania przez przemiał ziarna te są mielone, co w obu przypadkach przyczynia się do zmniejszenia wodożądności.



Popiół lotny wapienny w stanie dostawy



Popiół lotny wapienny uzdatniony przez przemiał

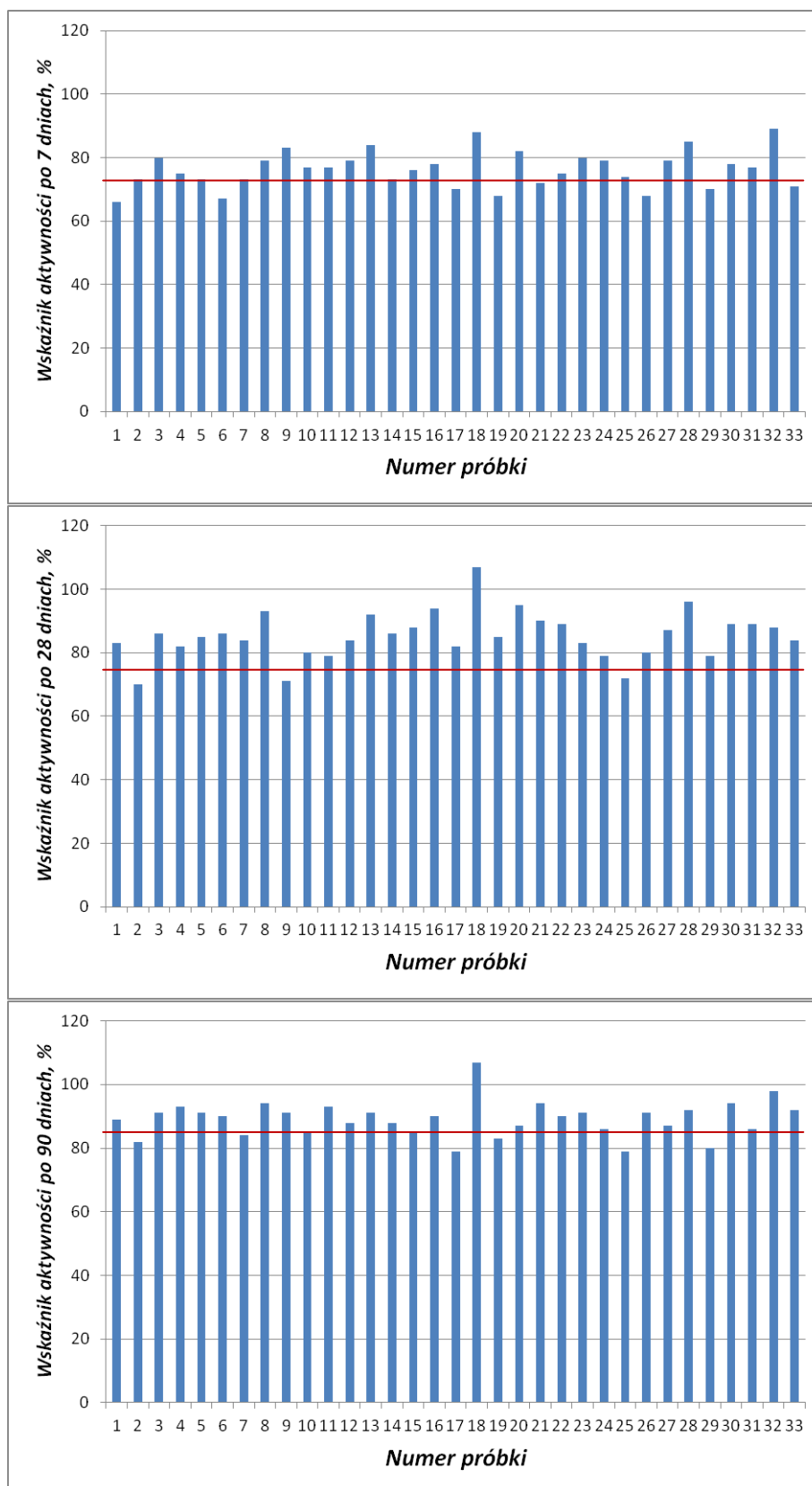
Rysunek 3. Zależność pomiędzy miążkością a wodoządnością popiołu lotnego wapiennego w stanie dostawy oraz uzdatnionego przez przemiał.

1.4. Wskaźnik aktywności popiołów lotnych wapiennych [Raport 3]

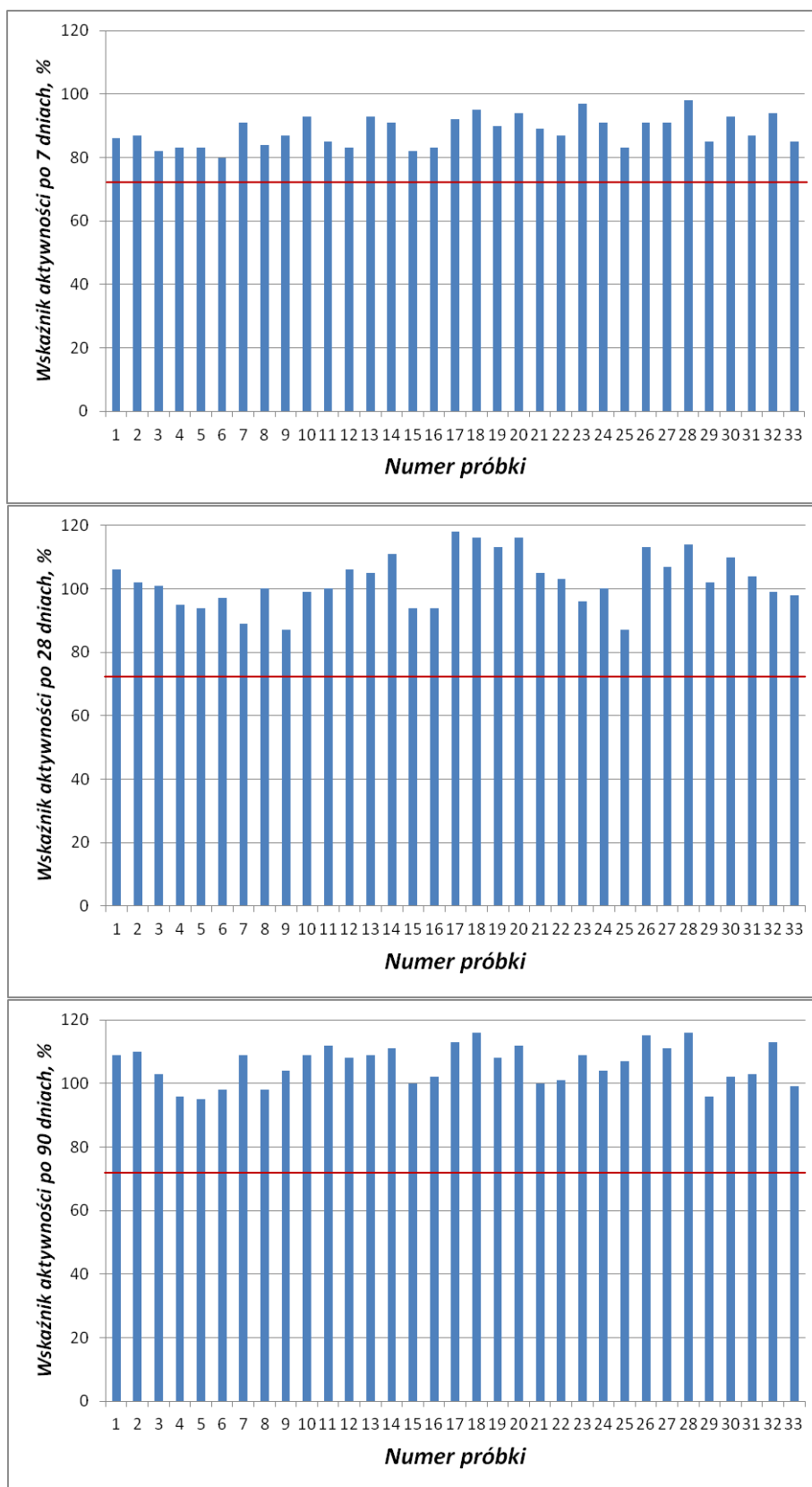
Wskaźnik aktywności dla badanych popiołów lotnych wapiennych przedstawiono na rys. 4, 5 i 6.

Popioły lotne w stanie dostawy charakteryzują się wskaźnikiem aktywności po 28 dniach dojrzewania większym niż 75% (ponad 90% badanych popiołów), oraz po 90 dniach większym niż 85% (ok. 85% badanych popiołów) (rys 4). W przypadku wskaźnika aktywności po 7 dniach dojrzewania 75% aktywność nie została osiągnięta w przypadku 25% badanych popiołów. Stosunkowo niską aktywność w początkowym okresie twardnienia spoiw mieszanych cementowo – popiołowych należy w dużym stopniu wiązać z miążkością popiołu [Raport 3].

Wszystkie popioły uzdatnione przez przemiał charakteryzują się wskaźnikiem aktywności po 7 i 28 dniach dojrzewania znacząco większym niż 75% a po 90 dniach znacząco większym niż 85% (rys. 5). Wyraźnie wykazuje to korzystny wpływ uzdatnienia popiołu przez przemiał na jego aktywność – zwiększeniu ulega powierzchnia właściwa aktywnych składników [Raport 3].



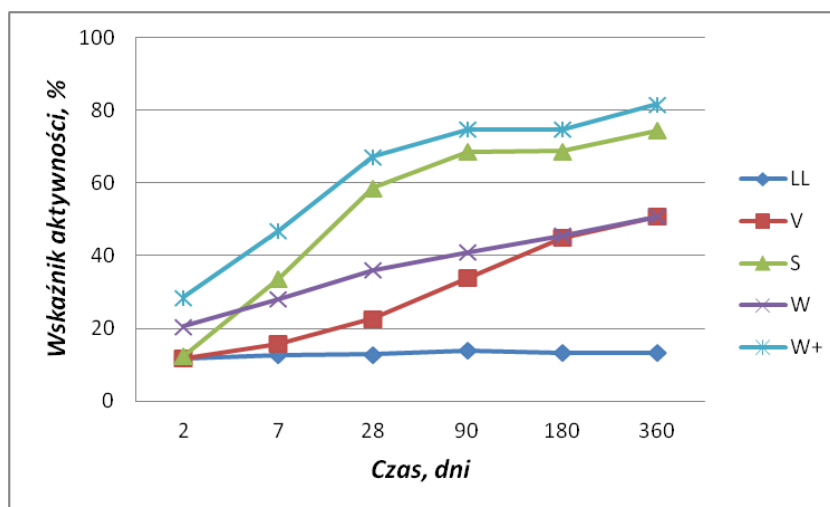
Rysunek 4. Wskaźnik aktywności popiołów lotnych wapiennych w stanie dostawy po 7, 28, i 90 dniach twardnienia.



Rysunek 5. Wskaźnik aktywności popiołów lotnych wapiennych uzdatnionych przez przemiał po 7, 28, i 90 dniach twardnienia.

Zarówno w przypadku popiołów w stanie dostawy, jak i popiołów uzdatnionych widoczna jest tendencja do wzrostu aktywności wraz ze wzrostem mialkości [Raport 3]. Stwierdzono również, że wskaźnik aktywności wzrasta wraz ze wzrostem zawartości CaO, w tym CaO wolnego. Wzrost zawartości reaktywnej krzemionki wpływa pozytywnie na wielkość wskaźnika aktywności po 90 dniach twardnienia a obecność anhydrytu wpływa aktywizująco na proces twardnienia spoiw cementowo – popiołowych.

Aktywność popiołu lotnego wapiennego w stanie dostawy jest zbliżona do aktywności popiołu lotnego krzemionkowego uzyskanego ze spalania pyłu z węgla kamiennego (rys. 6). Popiół lotny wapienny poddany procesowi aktywacji mechanicznej okazał się materiałem o najwyższym wskaźniku aktywności w porównaniu do ww. dodatków poddanych badaniom [Raport 3].



Rysunek 6. Aktywność popiołów lotnych wapiennych - zależność względnej wytrzymałości cementów zawierających 70% dodatków w stosunku do cementu CEM I bez dodatku.

1.5. Popiół lotny wapienny jako składnik betonu wg wymagań normowych

W Europie brak jest uregulowań normalizacyjnych na stosowanie popiołu lotnego wapiennego jako dodatku do betonu. Natomiast jest on normalizowany w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie. W Stanach Zjednoczonych wymagania dla tego rodzaju popiołu zawarte są w normie ASTM C618-12, natomiast w Kanadzie w normie CAN/CSA-A23.5-98 (tabl. 3). Trwają także prace normalizacyjne w Grecji, a stawiane wymagania jakościowe stawiane popiołom lotnym wapiennym zamieszczono w tablicy 4. Analizując właściwości popiołu lotnego wapiennego pod kątem użycia go jako składnika mieszanki betonowej, jako punkt odniesienia przyjęto wymagania zawarte w normie ASTM C618-12.

Tablica 3. Wymagania stawiane popiołom lotnych w normie ASTM i CAN-CSA

Właściwość	ASTM C618		CAN/CSA –A23.5-98		
	Klasa F	Klasa C	Klasa F	Klasa CI	Klas CH
Całkowita zawartość CaO	≤ 10%	≥ 10%	≤ 8%	8 – 20%	≥ 20%
Strata prażenia , maksymalnie, %	6*		12	6	
Miałkość (pozostałość na sicie 45 μm), maksymalnie, %	34				
Wodożądność, maksymalnie, %	105%		-----		
Zawartość SO ₃ , maksymalnie,%	5				
Zawartość sumy tlenków (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃)	> 70%	> 50%	-	-	-
Wskaźnik aktywności po 7 i 28 dniach	75%**		68%**		
Stołość objętości w autoklawie, %	0,8				

*- dopuszcza się do 12% pod warunkiem sprawdzenia przydatności

**- nie można porównywać ze względu na różne składy zapraw

miałkość i gęstość popiołu mogą maksymalnie różnić się o 5% od deklarowanej wartości

Tablica 4. Wymagania odnośnie składu chemicznego popiołów lotnych wapiennych (Grecja)

Kategoria	Przeznaczenie	Zawartość SO ₃ [%]	Zawartość CaO wolne [%]
EIT 1	Betony o niskiej wytrzymałości	≤7,0	Brak wymagań
EIT2	Betony zwykle i wysokiej wytrzymałości	≤5,0	≤ 3,0

Skład chemiczny. Z punktu widzenia składu chemicznego znakomita większość próbek krajowego popiołu lotnego wapiennego spełnia wymagania normy ASTM (tabl. 5). Najwięcej przekroczeń dotyczy straty prażenia (niespalonego węgla). Tylko 3 próbki popiołu ze 121 przebadanych miały przekrozoną zawartość SO₃ powyżej 5,0%.

Tablica 5. Skład chemiczny krajowego popiołu wapiennego a wymagania normy ASTM

Składnik	Wymagania wg ASTM C618	Ilość badanych partii popiołu spełniającego wymagania [%]	Wartość średnia w badanych popiołach [% masy]
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	> 50%	99,2	65,87
CaO całkowite	≥ 10%	100	24,14
SO ₃	≤ 5%	97,5	2,74
Strata prażenia	< 6%	94,2	3,67

Miałkość i wodożądność. Popioły lotne wapienne stosowane w badaniach, w stanie dostawy (naturalnym), w znacznie większym stopniu zwiększały wodożądność niż dopuszczalną normą ASTM C618 poziom 105% (rys. 3). W przypadku większości popiołów są to wartości z przedziału 110-120%. Uzdatnienie popiołu przez przemiał w znaczący sposób zmniejszyła jego wodożądność (66% próbek o wodożądności mniejszej niż 105%, mniej niż 10% próbek o wodożądności większej niż 106%)

Miałkość popiołów w stanie dostawy w przypadku zdecydowanej większości próbek przekracza 40%, a jedynie 5 próbek charakteryzowało się miałkością poniżej tej wartości, a więc spełniało wymagania normy PN-EN 450-1:2012 (pozostałość na sicie 45 μm poniżej 40%) (rys.3). Tylko jedna próbka popiołu charakteryzowała się miałkością poniżej 34%, jaka jest wymagana przez normę ASTM C618.

Wskaźnik aktywności. Według normy PN-EN 450-1:2012 wskaźnik aktywności popiołu lotnego powinien być wyższy niż 75% po 28 dniach i większy niż 85% po 90 dniach dojrzewania. W przypadku normy ASTM C618 wymagania są zbliżone, aczkolwiek odnoszą się do krótszych terminów badania, a wskaźnik aktywności powinien przekraczać 75% po 7 i 28 dniach dojrzewania. Określanie wskaźnika aktywności po 7 dniach wynika z wyższej aktywności w początkowym okresie tego rodzaju popiołu.

Popioły lotne w stanie dostawy w większości spełniają wymagania normy PN-EN 450-1:2012, zarówno po 28, jak i po 90 dniach dojrzewania (rys. 5). Wymagania normy ASTM C618, nie zostały spełnione dla znacznej ilości próbek zawierających popiół lotny w stanie dostawy po 7 dniach dojrzewania (rys. 5). Niską aktywność w początkowym okresie twardnienia spoiw mieszanych cementowo – popiołowych należy w dużym stopniu wiązać z miałkością. Po 28 dniach twardnienia wymaganie odnośnie wskaźnika aktywności zostało spełnione dla prawie wszystkich stosowanych w badaniach popiołów w stanie dostawy. Analizowane popioły w większości przypadków spełniły wymaganie 85% wartości wskaźnika aktywności po 90 dniach. Tylko 6 popiołów w stanie dostawy nie osiągnęło tej granicy. Popioły lotne wapienne poddane waloryzacji przez przemiał spełniają wymagania norm PN-EN 450-1:2012 i ASTM C618 po 7, 28, i 90 dniach, znacząco je przekraczając (rys. 6).

Popiół lotny wapienny w stanie dostawy nie spełnia wymagań normy ASTM C618-12 w zakresie miałkości, wodozadržności oraz aktywności po 7 dniach. W zakresie składu chemicznego oraz aktywności 28 i 90 dniowej popiół lotny wapienny w większości przypadków spełnia wymagania norm ASTM C618-12 i PN-EN 450-1:2012.

Popiół lotny wapienny poddany uzdatnieniu przez przemiał spełnia wymagania normy ASTM C618-12 w zakresie miałkości i aktywności oraz w większości przypadków wodozadržności.

1.6. Popiół lotny wapienny jako składnik główny i drugorzędny cementów powszechnego użytku wg wymagań normowych

Norma PN-EN 197-1 dotycząca cementów powszechnego użytku definiuje pojęcie popiołu lotnego wapiennego i określa wymagania dla tego popiołu jako składnika głównego i drugorzędnego cementów powszechnego użytku. Cechy charakterystyczne podane w tej normie będące przedmiotem oceny zgodności popiołu lotnego wapiennego, jako składnika pucolanowo i/lub hydraulicznego cementu powszechnego użytku podaje tablica 6. Wymagania odnośnie właściwości fizykochemicznych popiołów lotnych wapiennych w normie PN-EN 197-1 są następujące: gdy zawartość reaktywnego CaO jest pomiędzy 10 a 15% powinien on zawierać nie mniej niż 25,0% masy reaktywnej krzemionki; natomiast gdy zawartość reaktywnej krzemionki jest powyżej 15% wówczas odpowiednio zmielony popiół lotny wapienny powinien osiągnąć wytrzymałość na ściskanie co najmniej 10,0 MPa po 28 dniach, badana zgodnie z PN EN 196-1. W świetle normy PN-EN 197-1 przedmiotem wykorzystania do produkcji cementów powinny być popioły suche, pozyskiwane, jako uboczny produkt spalania z bieżącej pracy kotłów ze zbiorników retencyjnych.

Tablica 6. Wymagania normy PN EN 197-1 dla popiołów lotnych wapiennych, jako składnika głównego cementów powszechnego użytku

Definicja	Bardzo drobny pył z palenisk węglowych pyłowych o właściwościach hydraulicznych i/lub pucolanowych	Popiół lotny wapienny Bełchatów
Straty prażenia	< 5,0 % < 7,0 % < 9,0 %	3,7
Reaktywny tlenek wapnia	> 10 %	21
Reaktywna krzemionka	> 25 %	31
Aktywność hydrauliczna - wytrzymałość zaprawy popiołowej wg PN-EN 197-1	≥ 10 MPa ¹⁾	-
Stażość objętości	> 10 mm	2 mm
¹⁾ wytrzymałość po 28 dniach zaprawy normowej: 3 części piasku, 1 część popiołu lotnego wapiennego zawierającego powyżej 15% reaktywnego CaO		

Badane w projekcie popioły lotne wapienne odpowiadają definicji zawartej w normie PN-EN 197-1:2012 jako składnika o właściwościach pucolanowo-hydraulicznych cementów powszechnego użytku i spełniają warunki podane w tej normie. Oznacza to, że popiół lotny wapienny W może być stosowany, jako główny i drugorzędny składnik pucolanowo - hydrauliczny cementów powszechnego użytku, w ilości dopuszczonej wg normy PN-EN 197-1:2012.

Należy przy tym zaznaczyć, że skład chemiczny popiołów El. Bełchatów z uwagi na proporcje podstawowych tlenków SiO₂, CaO, Al₂O₃ i Fe₂O₃ czyni ten materiał także przydatnym jako surowiec niski glinokrzemianowy do produkcji klinkieru portlandzkiego. Podwyższona zawartość związków wapnia w formie nie węglanowej pozwala także na ograniczenie emisji CO₂.

2. Popiół lotny wapienny składnikiem cementów powszechnego użytku

2.1. Wymagania do składników do produkcji cementów powszechnego użytku z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego

Popiół lotny wapienny. Uwzględniając doświadczenia zebrane w okresie realizacji projektu oraz przytoczone wymagania normy cementowej PN-EN 197-1, zaproponowano, jako wytyczne technologiczne i reżimowe procesu produkcji cementów powszechnego użytku zakres wymagań cech fizycznych i chemicznych podanych w tablicy 7. Podane w tablicy 7 wymagania cech charakterystycznych popiołu lotnego wapiennego, jako składnika cementu powszechnego użytku powinny być objęte oceną zgodności dostaw popiołu, procesu produkcji i wyrobów tj. cementów wieloskładnikowych z tym rodzajem popiołu.

Tablica 6. Wymagania chemiczne do popiołu lotnego wapiennego, jako składnika cementu

Cecha charakterystyczna	Wymagania
Strata prażenia	≤ 5,0 %
	≤ 7,0 %
Reaktywne CaO	≥10,0 %
Reaktywne SiO ₂	>25%
Chlorki	≤ 0,10 %
SO ₃	≤ 4,0 %
CaO wolny	≤ 3,0 % ¹⁾
Zawartość MgO	≤ 4,0 %
Stażość objętości	<10 mm
Postać fizyczna	Popiół suchy <1% wilgotności
Gęstość objętościowa	maksymalna różnica ± 200 kg/m ³ w stosunku do wartości zadeklarowanej przez producenta

¹⁾ Popiół lotny, w którym zawartość wolnego CaO jest większa niż 3,0 % masy może być akceptowany pod warunkiem zachowania stałości objętości - próba Le Chateliera ≤10 mm

Klinkier. Do produkcji cementów powszechnego użytku z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego może być wykorzystywany klinkier portlandzki, produkowany w krajowych zakładach cementowych dla potrzeb produkcji asortymentu cementów realizowanych w danym zakładzie.

Składniki nieklinkierowe. Do produkcji cementów wieloskładnikowych CEM II/A,B-M i CEM IV/A,B, jako drugi składnik nieklinkierowy obok popiołu lotnego wapiennego, zaleca się stosowanie granulowanego żużla wielkopiecowego S, popiołu lotnego krzemionkowego V i kamienia wapiennego LL. Wymagania jakościowe dla tych składników, jako dodatku głównego i drugorzędowego powinny być zgodne z wymaganiami normy PN-EN 197-1:2012. Przydatność tych dodatków jako drugi składnik nieklinkierowy została udokumentowana programem badań cementów zawierających obok popiołu W w/w składniki nieklinkierowe S, LL, V [Raport 4, Raport 5, Raport 6, Raport 7, Raport 9].

Regulator wiązania. Jako regulatory czasu wiązania cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego zaleca się stosowanie zgodnie z W PN-EN 197-1:2012 surowców naturalnych gipsu, anhydrytu lub ich mieszaniny. Mogą być stosowane również gipsy chemiczne,

produkty uboczne z procesów przemysłowych. Przy określaniu optymalnego dodatku regulatora wiązania z uwagi na rodzaj i klasę wytrzymałości cementu, należy uwzględnić zawartość SO₃ wprowadzanego z popiołem lotnym wapiennym.

Dodatki chemiczne. Środki ułatwiające mielenie takie jak dla rozwiązań produkcji cementów wieloskładnikowych.

2.2. Asortyment cementów z popiołem lotnym wapiennym

Rodzaje cementów. Uwzględniając zapisy normy PN-EN 197-1:2012 zaleca się produkowanie następujących rodzajów cementów z udziałem popiołu lotnego wapiennego W:

- cementy portlandzkie popiołowe CEM II/A-W, CEM II/B-W;
- cementy pucolanowe CEM IV/A-W, CEM IV/B-W;
- cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/A-M (V-W), CEM II/A-M (S-W), CEM II/A-M (LL-W), CEM II/B-M (V-W), CEM II/B-M (S-W), CEM II/B-M (LL-W);
- cementy pucolanowe CEM IV/A (V-W), CEM IV/B (V-W).

Klasy cementów. Uwzględniając zapotrzebowanie rynku oraz możliwości techniczno-technologiczne poszczególnych zakładów cementowych w kraju, ww. wymienione rodzaje cementów z popiołem lotnym wapiennym W mogą być produkowane dla dowolnej klasy wytrzymałości, dla odmian N i R. Przy określonym zestawie składników i dodatku popiołu lotnego wapiennego do cementu zaleca się produkcję cementów różnej klasy wytrzymałości poprzez zwiększenie rozdrobnienia cementów z jednoczesnym doborem ilości i jakości regulatora czasu wiązania. Zalecane rozwiązania asortymentowe z uwagi na klasy wytrzymałości cementów wieloskładnikowych z popiołem W przedstawiono w tablicy 7

Tablica 7. Uzyskane klasy wytrzymałości cementów z dodatkiem popiołu lotnego W

Rodzaj cementu	Klasa wytrzymałości wg PN-EN 197-1:2012					
	32,5N	32,5R	42,5N	42,5R	52,5N	52,5R
CEM II/A-W			X	X	X	
CEM II/B-W		X	X			
CEM IV/A-W		X	X			
CEM IV/B-W	X	X	X			
CEM II/B-M (V-W)	X	X	X			
CEM II/B-M (LL-W)		X				
CEM II/B-M (S-W)		X	X			

Właściwości cementów z udziałem popiołu lotnego wapiennego szczegółowo przedstawiono w raportach [Raport 4, Raport 5].

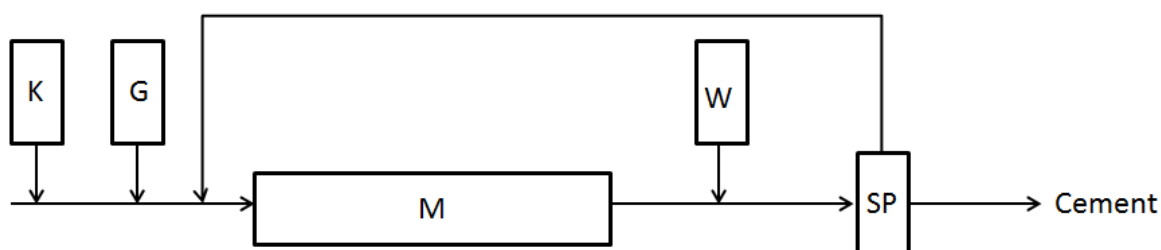
2.3. Technologia produkcji cementów z popiołem lotnym wapiennym

Udział składników w cemencie. Podstawowym kryterium ustalenia proporcji składników cementów wieloskładnikowych z udziałem popiołu lotnego wapiennego jest tablica 1 normy PN-EN 197-1:2012, określająca graniczne zawartości klinkieru, składników nieklinkierowych oraz udziału dodatku drugorzędowego w cemencie. Dla asortymentów uwzględniających cementy z popiołem lotnym wapiennym lub zawierających drugi dodatkowy składnik nieklinkierowy graniczne proporcje składników podano w tablicy 8. Proporcje te w praktyce powinny być ustalone dla poszczególnych producentów cementu z uwagi na rodzaj i klasę wytrzymałości oraz wodożądność cementu. Optymalne parametry w zakresie wytrzymałości cementów, jak również innych cech użytkowych zapewnia zbliżony udział składników nieklinkierowych w cementach CEM II/B-M i CEM IV. Udokumentowano doświadczalnie, że maksymalny efekt synergii oddziaływania jest uzyskiwany dla cementów zawierających obok popiołu lotnego wapiennego, żużel wielkopiecowy i w mniejszym stopniu popiół lotny krzemionkowy.

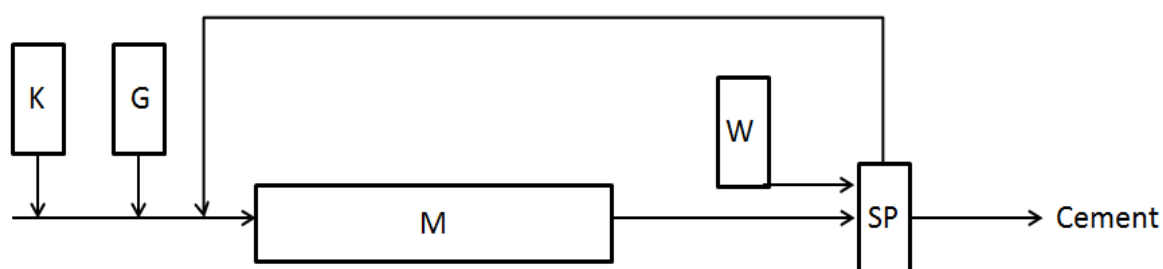
Tablica 8. Udział głównych składników nieklinkierowych cementów powszechnego użytku z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego

Rodzaj cementu	Udział składnika głównego, % masy			
	Popiół lotny wapienny W	Popiół lotny krzemionkowy V	Żużel wielkopiecowy S	Wapień LL
CEM II/A-W	6-20	-	-	-
CEM II/B-W	21-35	-	-	-
CEM IV/A-W	11-35	-	-	-
CEM IV/B-W	36-55	-	-	-
CEM II/A-M (V-W); (S-W); (LL-W)	6-14	14-6	14-6	14-6
CEM II/B-M (V-W); (S-W); (LL-W)	15-29	20-6	20-6	20-6
CEM IV/A (V-W)	11-24	24-11	-	-
CEM IV/B (V-W)	11-44	44-11	-	-

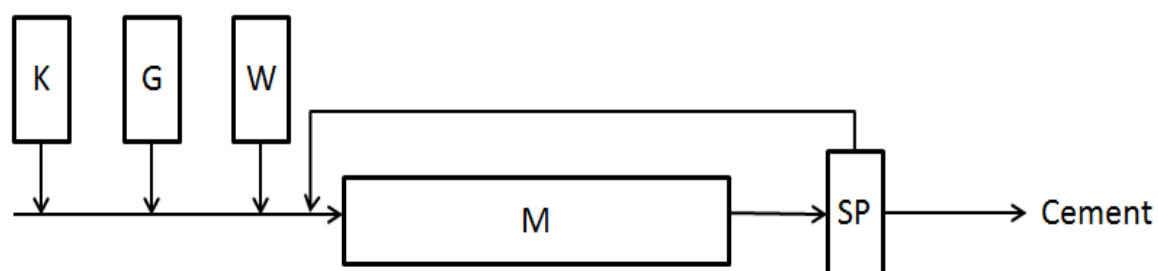
Systemy mielenia cementów. Z wykorzystywanych w praktyce przemysłowej podstawowych systemów mielenia składników cementu - poprzez ich wspólny przemiał (inter grinding system) lub mieszanie wstępnie zmielonych składników (blending system) - przy stosowaniu popiołów lotnych wapiennych zaleca się system wspólnego przemiału składników cementu. System ten gwarantuje zmielenie stosunkowo grubych popiołów lotnych wapiennych i zapewnia dobre właściwości cementów w zakresie wodożądności, wiązania, wytrzymałości i oddziaływania z domieszkami chemicznymi [Raport 4, Raport 5, Raport 6]. Ze stosowanych w kraju rozwiązań wspólnego przemiału składników cementu najpowszechniej stosowane jest dozowanie suchych popiołów lotnych na separator ze zwrotem grubych ziaren popiołu do młyna. System ten pozwala kontrolować mielenie popiołu do uziarnienia wymaganego z uwagi na założoną klasę wytrzymałości cementu, tym samym stopień rozdrobnienia mlewa. Warianty przemiału cementu z popiołem lotnym wapiennym z zaznaczonym dozowaniem tego składnika przedstawiono na rys. 7.



System przemiału cementu z popiołem dozowanym do mlewa przed separatorem.



System przemiału cementu z popiołem dozowanym na separator.



System przemiału cementu z popiołem dozowanym do młyna cementu.

Rys. 7. System przemiału cementu z popiołem lotnym wapiennym.

K: klinkier; G: regulator czasu wiązania; W: popiół lotny wapienny; M: młyn cementu; SP: separator.

Nie zaleca się stosowania popiołów lotnych wapiennych w stanie dostawy dla rozwiązań mieszania składników cementu. W przypadku stosowania takiego systemu produkcji należy stosować uzdatniony popiół lotny wapienny. Pozwala to na uzyskanie korzystnych właściwości użytkowych cementu w zakresie wytrzymałości, wodożądności, cech reologicznych i oddziaływania z domieszkami chemicznymi. [Raport 4, Raport 5, Raport 6].

Stopień zmielenia cementów. Zaleca się przy określonym zestawie składników i dodatku popiołu W do cementu rozwiązania produkcji cementu różnej klasy wytrzymałości poprzez wzrost rozdrobnienia cementów z jednoczesnym doborem ilości regulatora czasu wiązania. Najlepsze i efektywne rozwiązania w tym zakresie stwarza, szczególnie dla cementów o

bardzo dużym stopniu rozdrobnienia, system z dozowaniem popiołu lotnego wapiennego na separator. Z uwagi na duże rozdrobnienie cementów, zapewniające aktywizacje popiołu lotnego wapiennego, zaleca się stosowanie środków ułatwiających mielenie.

Kontrola procesu produkcji. Kontrola procesu produkcji cementów z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych powinna podlegać procedurom ustalonym przez system zarządzania, obowiązujący w poszczególnych zakładach cementowych. Zakres pomiarów autokontrolnych dozowania ilościowego popiołów lotnych wapiennych do młyna powinien być ustalony według metody badań wybranej przez producenta. Z uwagi na niedopracowaną metodę ilościowego oznaczania zawartości popiołu lotnego wapiennego w cemencie wieloskładnikowym, ilość dodatku powinna być deklarowana przez producenta na podstawie ilości dozowanego popiołu w procesie mielenia lub mieszania cementu.

Ocena efektywności produkcji cementów. Wymierne efekty ekonomiczne produkcji cementów z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych należy wiązać z:

- obniżeniem kosztów zużycia energii w procesie mielenia, z uwagi na bardzo dobrą mielność popiołów lotnych wapiennych W;
- wdrożeniem nowych rodzajów cementów wieloskładnikowych z dużą ilością składników nieklinkierowych, tym samym obniżeniem emisji CO₂ na jednostkę produktu;
- dostępnością pozyskiwania i ceną popiołu lotnego wapiennego W, zdecydowanie niższą od popiołu lotnego krzemionkowego V i żużla wielkopiecowego S.

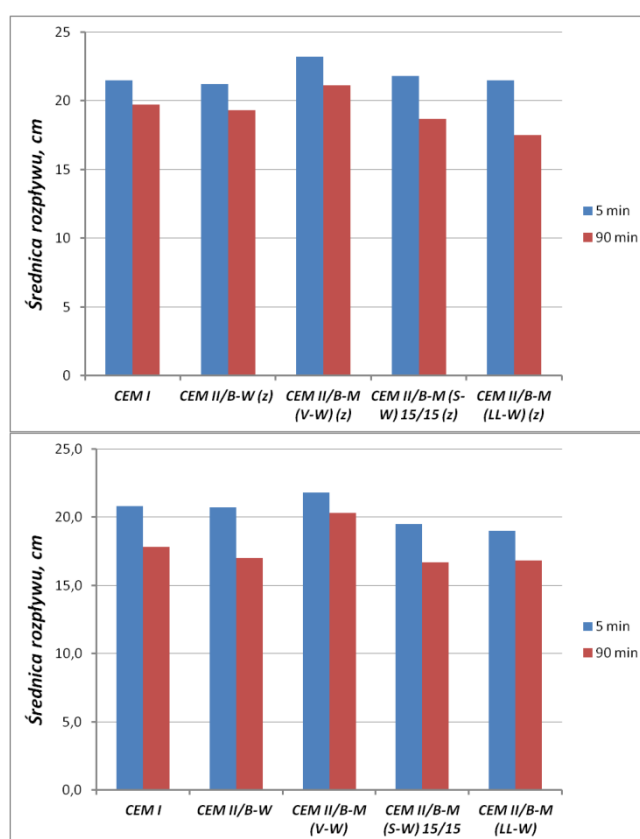
Certyfikacja i ocena zgodności wyrobu. Wyroby z grupy cementów powszechnego użytku, z udziałem popiołu lotnego wapiennego W podlegają certyfikacji i ocenie zgodności według systemu 1+ dla wyrobu wolnorynkowego ze znakiem CE, według norm PN-EN 197-1 i PN-EN 197-2

2.4. Wpływ cementów z popiołem lotnym wapiennym na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu

Urabialność i właściwości mieszanki betonowej. Mieszanki z cementów:

- **CEM II/A-W, CEM II/B-W, CEM IV/B-W** charakteryzują się gorszą urabialnością oraz szybszą utratą urabialności w czasie w porównaniu do mieszanek z cementu CEM I. Efekty te są tym większe, im więcej popiołu lotnego wapiennego znajduje się w cemencie. Należy jednak zaznaczyć, że negatywny wpływ popiołu lotnego wapiennego stosowanego jako dodatek do cementu na urabialność mieszanki jest wyraźnie mniejszy, niż gdy jest on stosowany jako dodatek typu II [Raport 6, Raport 7, Raport 10];
- **CEM II/A-M (V-W), CEM II/B- M (V-W), CEM IV/B- M (V-W)** charakteryzują się zbliżoną urabialnością w porównaniu do mieszanek z cementu CEM I i utratą urabialności w czasie. Stosując takie cementy o odpowiednio dobranym składzie możliwe jest uzyskanie mieszanek o urabialności nawet lepszej od mieszanek z cementu CEM I. Odpowiednio dobierając stosunek ilości popiołu lotnego V i popiołu lotnego W można minimalizować wpływ ziemności właściwości popiołu lotnego na właściwości cementu i urabialność mieszanki [Raport 6, Raport 7, Raport 10];

- **CEM II/B-M (S-W)** charakteryzują się zbliżoną lub nieco gorszą urabialnością oraz zbliżoną lub nieco większą utratą urabialności w czasie w porównaniu do mieszanek z cementu CEM I. Ze względu na urabialność stosowanie takich cementów daje więc zadowalające rezultaty. Stwierdzono, że stosunek ilości zmielonego granulowanego żużla wielkopieczowego S i popiołu lotnego wapiennego W w cemencie CEM II/B-M (S-W) w małym stopniu wpływa na urabialność mieszanki [Raport 6, Raport 7, Raport 10];
- **CEM II/B- M (LL-W)** charakteryzują się gorszą lub zbliżoną urabialnością do mieszanek z cementu CEM I oraz większą utratą urabialności w czasie. Z punktu widzenia poprawy warunków kształtowania urabialności stosowanie cementów zawierających popiół lotny wapienny (W) i zmielony kamień wapienny LL nie jest zasadne [Raport 6, Raport 7, Raport 10].



Rys. 8. Wpływ rodzaju cementu na rozplyw zapraw.

Cementy zawierające popiół lotny wapienny charakteryzują się porównywalnym wpływem na urabialność jak aktualnie stosowane w budownictwie cementy z innymi dodatkami. Możliwa jest jednak szybsza utrata urabialności mieszanek z cementów z popiołem lotnym wapiennym, zwłaszcza gdy popiół stosowany jest w dużej ilości w stanie dostawy (rys. 8) [Raport 6, Raport 7, Raport 10].

Urabialność mieszanek z cementów zawierających tylko popiół lotny wapienny jest bardziej wrażliwa na zmiany temperatury niż mieszanek z cementów CEM I [Raport 6, Raport 10]. W przypadku mieszanek z cementów wieloskładnikowych wpływ temperatury na ich urabialność jest zbliżony lub mniejszy od mieszanek z cementu odniesienia CEM I.

Charakter wpływu temperatury na urabialność mieszanek zależy od rodzaju cementu, rodzaju i właściwości zastosowanych dodatków oraz od obecności i rodzaju domieszki. Może się on zmieniać w szerokim zakresie nie wykazując przy tym jednoznacznych tendencji. W konsekwencji wpływ temperatury na urabialność należy weryfikować doświadczalnie podczas projektowania składu betonu, optymalizując rodzaj i ilość domieszek i jeśli to możliwe rodzaj cementu.

W stosunku do mieszanek z cementu CEM I:

- obecność popiołu lotnego wapiennego w cemencie nie wpływa lub przyczynia się do zmniejszenia ilości powietrza w mieszance [Raport 6, Raport 7, Raport 10, Raport 11, Raport 12];
- obecność popiołu lotnego wapiennego w cemencie powoduje początkowo zwiększenie ilości wydzielonego ciepła [Raport 6]. Pomimo to czas początku i końca wiązania takich cementów jest opóźniony. W dłuższym okresie czasu, 12 – 72 h ilość wydzielonego ciepła przez cementy zawierające popiół lotny wapienny jest mniejsza od 10 do 20%, a w przypadku cementów zawierających popiół lotny wapienny (W) i krzemionkowy (V) nawet do 30%.
- skurcz plastyczny może być większy w mieszankach z cementów zawierających popiół lotny wapienny [Raport 6]. Należy uwzględnić ten fakt, odpowiednio przyjmując sposób pielęgnacji betonu – intensywne nawilżanie od momentu zakończenia procesu betonowania.

Beton stwardniały z cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. Betony z cementów zawierających dodatek popiołu lotnego wapiennego, w tym z cementów wieloskładnikowych wykazują analogiczne właściwości wytrzymałościowe i mniejszy skurcz niż betony z cementów CEM I (jeśli klasa wytrzymałościowa tych cementów jest taka sama) [Raport 7, Raport 9, Raport 10].

Odporność, na działanie korozyjne środowiska agresywnego chemicznie, cementów z popiołem lotnym wapiennym zależy od rodzaju klinkieru z jakiego wykonano cement, ilości popiołu lotnego wapiennego oraz rodzaju drugiego składnika wprowadzonego do cementu. W pewnych przypadkach w badaniach wykonanych w ramach projektu uzyskano niejednoznaczny wpływ popiołu lotnego wapiennego na cechy trwałościowe betonu. Poniżej podane charakterystyki wymagają więc weryfikacji dla danego wyprodukowanego przemysłowo cementu.

Wprowadzenie popiołu lotnego wapiennego do cementu nie wpływa negatywnie na odporność betonu na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie oraz na powierzchniowe łuszczenie jeżeli charakterystyka porów powietrznych jest zgodna z przyjętymi wymaganiami (beton jest właściwie napowietrzony) [Raport 7, Raport 12].

Wprowadzenie popiołu lotnego wapiennego do składu cementu zwiększa podatność betonu na karbonatyzację, zwłaszcza przy większych jego zawartościach. Głębokość karbonatyzacji jest najmniejsza w przypadku cementów wieloskładnikowych zawierających mieszaninę popiołu lotnego wapiennego i żużla wielkopieczowego, największa w przypadku cementów zawierających mieszaninę popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego [Raport 9, Raport 11].

Dodatek popiołu lotnego wapiennego w cemencie zwiększa odporność betonu na korozję chlorkową, zwłaszcza przy większych jego zawartościach w betonie oraz po dłuższych okresach twardnienia betonu (powyżej 28 dni). [Raport 9, Raport 11].

Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego do cementu na odporność betonu na korozję siarczanową nie jest jednoznaczny. Zależy od rodzaju roztworu agresywnego, rodzaju klinkieru z jakiego wykonano cement, ilości i rodzaju popiołu lotnego wapiennego oraz rodzaju drugiego składnika wprowadzonego do cementu. Najwyższą odporność na korozję siarczanową wykazały cementy wieloskładnikowe zawierające mieszaninę popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych [Raport 9].

Obecność popiołu lotnego wapiennego w cemencie nie pogarsza, a nawet polepsza ochronne właściwości betonu względem zbrojenia. Dotyczy to również betonów z cementów wieloskładnikowych zawierających obok popiołu lotnego wapiennego zmielony kamień wapienny i popiół lotny krzemionkowy. Betony zawierające popiół lotny wapienny i żużel wielkopieczowy w mniejszym stopniu zabezpieczają zbrojenie przed korozją niż betony z cementu CEM I [Raport 9].

Wprowadzenie popiołu lotnego wapiennego do składu cementu wpływa na znaczące obniżenie ekspansji wywołanej reakcją alkalia – reaktywna krzemionka ze składu kruszywa [Raport 9].

2.5. Cementy zawierające popiół lotny wapienny a efektywność działania domieszek.

Efekty działania domieszek z cementami zawierającymi popiół lotny wapienny, za wyjątkiem domieszki napowietrzającej, jakościowo nie odbiegają znacząco od efektów uzyskiwanych z cementami portlandzkimi CEM I [Raport 6, Raport 7, Raport 10]. Sposób produkcji cementu nie wpływa znacząco na efektywność działania domieszek.

Stosując cementy zawierające popiół lotny wapienny należy określić doświadczalnie ich wpływ na efektywność działania domieszek oraz dobrać optymalną domieszkę. Należy kontrolować efektywność działania stosowanych domieszek dla każdej nowej partii cementu.

W odniesieniu do mieszanek z cementów CEM I w obecności cementów z popiołem lotnym wapiennym:

- efektywność działania plastyfikatorów nie zmienia się lub jest większa [Raport 6];
- efektywność działania superplastyfikatorów nie zmienia się lub, jeśli ilość popiołu w cemencie jest duża, może być mniejsza [Raport 6, Raport 10];

Do uzyskania z cementów zawierających dużą ilość popiołu lotnego wapiennego mieszanki o określonej urabialności może być konieczna większa niż w przypadku mieszanek z CEM I dawka domieszki uplastyczniającej lub upłynniającej. Zmniejszenie efektu utraty urabialności w czasie można uzyskać stosując zwiększoną dawkę domieszki uplastyczniającej lub upłynniającej. Zalecanym ekonomicznie rozwiązaniem jest łączne stosowanie domieszki uplastyczniającej i upłynniającej – podczas mieszania najpierw dodaje się domieszkę uplastyczniającą, a następnie z pewnym opóźnieniem domieszkę upłynniającą. Podobny efekt można uzyskać stosując zamiast domieszki uplastyczniającej, domieszkę opóźniającą.

Tablica 9. Wpływ cementów z popiołem lotnym wapiennym na efektywność działania domieszek.

Rodzaj cementu	Domieszka					
	uplastyczniająca	upłynniająca	napowietrzająca	opóźniająca	przyspieszająca	redukująca skurcz
CEM II/A-W CEM II/B-W CEM IV/B-W	0	-	--	0	+	-/0
CEM II/A-M (V-W) CEM II/B-M (V-W) CEM IV/B (V-W)	0/ +	0	--	-	+	0
CEM II/B-M (LL-W)	0	0	--	-	+	-/0
CEM II/B-M (S-W)	0/-	0/-	--	-	+	-/0
„CEM V/A (S-W)”	0	0	--	-	+	-

Efektywność domieszki w obecności cementów zawierających popiół lotny wapienny w odniesieniu do cementu CEM I

(+) lepsza (do uzyskania określonego efektu konieczna jest mniejsza ilość domieszki)

(0) bez zmian

(-) gorsza, (do uzyskania określonego efektu konieczna jest większa ilość domieszki)

(--) znacznie gorsza (do uzyskania określonego efektu konieczna jest znacznie większa ilość domieszki)

- efektywność działania domieszek napowietrzających jest mniejsza [Raport 6, Raport 7, Raport 12];
Do uzyskania założonego poziomu napowietrzenia konieczne jest stosowanie 1,5 do 3 razy większej dawki domieszki. Zmniejszenie efektów napowietrzenia zależy od rodzaju domieszki i rodzaju cementu, jest przy tym znacznie mniejsze, jeśli domieszka napowietrzająca jest stosowana jednocześnie z domieszką upłynniającą;
- efektywność działania domieszki opóźniającej jest mniejsza [Raport 6];
- efektywność działania domieszki przyspieszającej jest większa [Raport 6];
- efektywność działania domieszki stabilizującej jest większa (w obecności cementów z popiołem lotnym wapiennym i popiołem lotnym krzemionkowym) [Raport 6];
- efektywność działania domieszek zmniejszających skurcz nie zmienia się lub jest mniejsza [Raport 6].

Wpływ cementów zawierających popiół lotny wapienny na efektywność działania domieszek zestawiono w tabl. 9.

3. Popiół lotny wapienny jako składnik betonu typu II

Obecnie brak krajowych uregulowań normalizacyjnych na stosowanie popiołu lotnego wapiennego jako dodatku typu II do betonu. Należy stwierdzić, iż praktyczne stosowanie wapiennych popiołów lotnych w technologii betonu nawet po przyjęciu takich uregulowań będzie bardzo trudne, ze względu na ich negatywny wpływ na właściwości mieszanki betonowej oraz dużą zmienność właściwości fizycznych i chemicznych tego rodzaju popiołu lotnego.

3.1. Wymagania dla krajowego popiołu lotnego wapiennego – propozycja wymagań normowych.

Propozycję wymagań dla krajowego popiołu lotnego wapiennego, spełnienie których umożliwiłoby zastosowanie go w charakterze dodatku typu II w składzie betonu, opracowano na bazie analizy wyników projektu [Raport 2, Raport 3, Raport 8] oraz dostępnych uregulowaniach normowych obowiązujących w innych krajach ASTM C618-12 oraz CAN/CSA-A23.5-98. Przedstawione zostały one w tablicy 10 i 11.

Popiół lotny wapienny w stanie dostawy nie spełnia ww. wymagań w zakresie mączności, wodozadržności oraz aktywności po 7 dniach. Spełnia natomiast w większości przypadków pozostałe wymagania. Popiół lotny wapienny poddany waloryzacji przez przemiał lub separację spełnia wyżej wymienione wymagania.

Tablica 10. Wymagania dla popiołu lotnego wapiennego - skład chemiczny

Składnik	Dopuszczalna zawartość
Strata prażenia	
kategoria A	≤ 5,0 %
kategoria B	≤ 7,0 %
Chlorki	≤ 0,10 %
SO ₃	≤ 4,0 %
CaO wolny	≤ 3,0 % ¹⁾
CaO reaktywny	≥ 10,0 %
Sumaryczna zawartość tlenków: SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	≥ 50,0 %
Zawartość MgO	≤ 4,0 %
Całkowita zawartość alkaliów w przeliczeniu na Na ₂ O _{eq}	≤ 3,0 %
¹⁾ Popiół lotny, w którym zawartość wolnego CaO jest większa niż 3,0 % masy może być akceptowany pod warunkiem zachowania stałości objętości - próba Le Chateliera ≤ 10 mm	

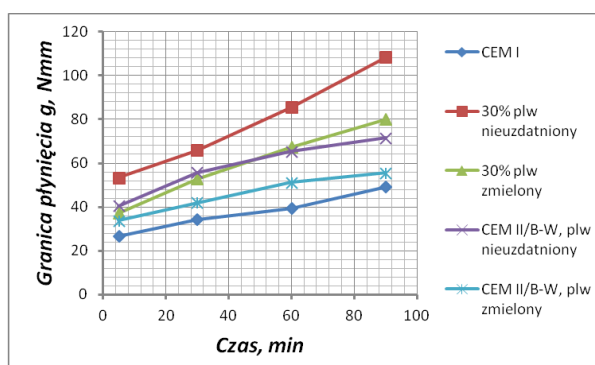
Tablica 11. Wymagania wobec popiołu lotnego - właściwości fizyczne

Właściwość		Wymagania
Miałość, pozostałość na sicie o oczkach 0,045 mm		≤ 40 %
Wodożądność ¹⁾		≤ 105% wodożądności cementu portlandzkiego CEM I użytego do badań
Wskaźnik aktywności	po 7 dniach	≥ 75 %
	po 28 dniach	≥ 75 %
Staość objętości ²⁾		mak. 10 mm
Gęstość objętościowa		maksymalna różnica ± 200 kg/m ³ w stosunku do wartości zadeklarowanej przez producenta

¹⁾ Wodożądność popiołu lotnego powinna być oznaczana metodą opisaną w Załączniku B do normy PN-EN 450-1:2012 i nie powinna być większa niż 105 % wodożądności samego cementu porównawczego.
²⁾ Staość objętości zaczynu wykonanego z 30 % masy, popiołu lotnego i 70 % masy, cementu porównawczego powinna być oznaczona zgodnie z PN-EN 196-3 i nie powinna być większa niż 10 mm.

3.2. Wpływ cementów z popiołem lotnym wapiennym na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu

Urabialność i właściwości mieszanki betonowej z popiołem lotnym wapiennym. Popiół lotny wapienny charakteryzuje się większą wodożądnością niż cement. Stosowanie w miejsce części cementu analogicznej ilości popiołu lotnego wapiennego negatywnie wpływa na urabialność mieszanki betonowej, zwłaszcza w aspekcie jej zmian z upływem czasu – mieszanka z dodatkiem popiołu szybko traci urabialność (rys. 9). Pogorszenie urabialności jest tym większe im więcej popiołu zostało dodane. Urabialność mieszanek zawierających popiół lotny wapienny jest bardziej wrażliwa na zmiany temperatury niż mieszanek bez jego dodatku. Ze względu na urabialność zaleca się stosowanie tylko popiołu lotnego wapiennego spełniającego warunki określone w tabl. 10 i 11, w ilości nie większej niż 30% cementu masowo [Raport 8]. W celu zapewnienia utrzymania wymaganej urabialności mieszanek z popiołem lotnym wapiennym w czasie należy stosować plastyfikatory, superplastyfikatory i/lub domieszki opóźniające wiązanie [Raport 8]. Utrudnienie w kształtowaniu urabialności mieszanek betonowych stanowi również duża zmienność właściwości popiołu lotnego wapiennego.



Rys. 9. Wpływ popiołu lotnego wapiennego i cementów zawierających popiół lotny wapienny na urabialność mieszanki i jej zmiany w czasie.

Ponadto wprowadzenie popiołu lotnego wapiennego [Raport 8]:

- obniża ilość powietrza w mieszance;
- opóźnia czas wiązania cementu;
- zwiększa skurcz plastyczny betonu – należy uwzględnić konieczność intensywnej pielęgnacji od momentu zakończenia procesu betonowania.

Beton stwardniały z popiołem lotnym wapiennym. Betony zawierające w swoim składzie popiół lotny wapienny spełniający wymagania wg tabl. 10 i 11 w ilości do 30% cementu masowo charakteryzują się zwykle zbliżonymi lub lepszymi właściwościami w stosunku do betonów bez tego dodatku [Raport 8, Raport 11, Raport 12]. Dotyczy to następujących cech: wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, skurcz, odporność na cykliczne zamrażanie/rozmarzanie, wodoprzepuszczalność, nasiąkliwość i przepuszczalność jonów chlorkowych. Popiół lotny wapienny nie zawsze wpływa pozytywnie na odporność betonów na karbonatyzację i na powierzchniowe łuszczenie. Popiół lotny wapienny spełniający wymagania wg tabl. 10 i 11 może być stosowany do betonów konstrukcyjnych. Jednak w klasach ekspozycji XF4 i XC3 nie zaleca się jego stosowania w ilości większej niż 15% [Raport 8, Raport 11, Raport 12]. W celu uzyskania mrozoodpornego betonu z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego należy obligatoryjnie stosować jego napowietrzenie [Raport 8, Raport 12]. Ze względu na zmienność cech popiołu lotnego wapiennego wymaga się każdym przypadku jego stosowania (a także stosowania nowej partii) przeprowadzenia badań sprawdzających jego wpływ na cechy betonu.

3.3. Popiół lotny wapienny a efektywność działania domieszek

Obecność popiołu lotnego wapiennego istotnie wpływa na efektywność działania domieszek chemicznych [Raport 8, Raport 10, Raport 11, Raport 12]. Wpływ ten zależy od rodzaju domieszki oraz od właściwości i uzdatnienia popiołu. Stosując popiół lotny wapienny należy zawsze określić doświadczalnie jego wpływ na efektywność działania domieszek oraz uwzględnić jego obecność przy doborze domieszki kompatybilnej z cementem. Należy kontrolować efektywność działania stosowanych domieszek dla każdej nowej partii popiołu oraz w przypadku istotnych zmian warunków technologicznych.

W obecności popiołu lotnego wapiennego:

- efektywność działania plastyfikatorów nie zmienia się lub jest większa [Raport 8];
- efektywność działania superplastyfikatorów zwykle jest nieznacznie mniejsza lub nie zmienia się; wyjątkiem jest superplastyfikator SMF, którego działanie w obecności popiołu lotnego wapiennego jest wyraźnie słabsze [Raport 8];
Ze względu na zwiększoną wodożądność popiołu lotnego wapiennego jego wprowadzenie jak zamiennika cementu przy niezmienionej ilości wody powoduje, że w mieszance zmniejsza się ilość wody wolnej. Do uzyskania określonej urabialności takiej mieszanki konieczna jest większa dawka domieszki uplastyczniającej lub upłynniającej [Raport 8].
- efektywność działania domieszek napowietrzających jest znacznie mniejsza - do uzyskania założonego poziomu napowietrzenia konieczne jest stosowanie 1,5 do 3 razy większej dawki domieszki niż do mieszanek bez popiołu lotnego wapiennego. Zmniejszenie efektów napowietrzenia zależy od rodzaju domieszki i właściwości popiołu, jest przy tym mniejsze, jeśli domieszka napowietrzająca jest stosowana jednocześnie z domieszką upłynniającą [Raport 8, Raport 11, Raport 12];

- Efektywność działania domieszki opóźniającej jest mniejsza [Raport 8];
- Efektywność działania domieszki przyspieszającej jest większa [Raport 8];
- Efektywność działania domieszki stabilizującej jest mniejsza [Raport 8].

3.4. Współczynnik k dla popiołu lotnego wapiennego jako dodatku typu II

Na podstawie badań wykonanych w ramach projektu, uwzględniając uwarunkowania wynikające z braku uregulowań normowych dla popiołu lotnego wapiennego, jego właściwości i ich zmienności oraz jego wpływu na właściwości betonu do betonów zawierających CEM I zgodny z PN EN 197-1 proponuje się stosowanie współczynnika $k = 0,4$.

Przeprowadzone badania pokazały podobny wpływ popiołu lotnego wapiennego na właściwości cementu jak w przypadku popiołu lotnego krzemionkowego [Raport 3 i 4].

Projekt nowelizowanej normy na beton EN 206-1:2013 przewiduje współczynnik $k=0,4$ dla popiołu lotnego krzemionkowego.

Jednocześnie przeprowadzone badania trwałościowe [Raport 9, Raport 11] wykazały, iż w obecności podwyższonej zawartości popiołu lotnego wapiennego kompozyty cementowe są bardziej podatne na karbonatyzację. Z tego też względu maksymalny stopień zastąpienia cementu popiołem lotnym wapiennym nie powinien być większy niż 25%.

4. Zakres i warunki stosowania cementów i betonów z cementów z popiołem lotnym wapiennym.

Dobierając cement do określonego betonu należy brać pod uwagę: realizację robót, przeznaczenie betonu, warunki pielęgnacji, wymiary konstrukcji (ilość ciepła wydzielana w trakcie procesu twardnienia), warunki środowiska na które będzie narażona konstrukcja, potencjalną reaktywność kruszywa z alkaliowymi zawartymi w składnikach betonu. Przy doborze cementu zawierającego w swoim składzie popiół lotny wapienny należy ponadto uwzględnić specyficzne uwarunkowania będące konsekwencją obecności w nim tego dodatku. Uwarunkowania takie, opracowane na podstawie szerokich badań wykonanych w poszczególnych zadaniach projektu omówiono poniżej. Stanowią one ogólne wytyczne do doboru i stosowania cementów zawierających dodatek popiołu lotnego wapiennego. Ze względu na dużą zmienność właściwości takiego popiołu oraz istotny wpływ rodzaju klinkieru stosowanego do produkcji cementu wytyczne te należy traktować jako jakościową, ogólną wskazówkę i weryfikować dla danego rodzaju cementu produkowanego przemysłowo. Projektowanie składu betonów z cementów z popiołem lotnym wapiennym powinno być prowadzone w sposób doświadczalny. Konieczne jest każdorazowo doświadczalne określenie efektywności i ilości stosowanych domieszek oraz weryfikacja uzyskania zakładanych właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu.

4.1. Cementy z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego w betonach konstrukcyjnych

Cementy z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego wg rozdz. 2.2. mogą być stosowane do betonów towarowych, jako spoiwo w zaprawach do prac tynkarskich i murarskich, w produkcji prefabrykatów oraz drobnowymiarowych elementów betonowych. Zalecany do produkcji i stosowania zakres klas cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego przedstawiono w tabl. 7. Taki zakres rodzajów i klas cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego umożliwi ich stosowania szerokim zakresie klas betonów konstrukcyjnych.

Opracowany na podstawie badań w projekcie zakres stosowania cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego, ze względu na klasy ekspozycji, przedstawiono w tabl. 12 [Raport 7, Raport 9, Raport 11, Raport 12]. Zakres ten stanowi propozycję, która powinna być zweryfikowana dla danego rodzaju cementu produkowanego przemysłowo.

Obecność popiołu lotnego wapiennego w cemencie niekorzystnie wpływa na urabialność mieszanki, zwłaszcza przyczyniając się do szybkiej jej utraty w czasie [Raport 6, Raport 7, Raport 9, Raport 10]. Dotyczy to głównie cementów CEM II/A-W, CEM II/B-W i CEM IV/B-W w których popiół lotny wapienny jest jedynym dodatkiem; w przypadku cementów wieloskładnikowych, zwłaszcza cementów CEM II/M (V-W), negatywny wpływ popiołu jest mniejszy (rozd. 2.4) [Raport 6]. W celu uzyskania wymaganej urabialności mieszanki w wymaganym czasie, do betonów z cementów z popiołem lotnym wapiennym konieczne jest stosowanie odpowiednio dobranych domieszek upłynniających, uplastyczniających lub ich kombinacji (rozd. 2.5).

Tablica 12. Zakres stosowania cementów zawierających popiół lotny wapienny

Rodzaj zagrożenia	Klasa ekspozycji	Rodzaj cementu				
		CEM II / A-W	CEM II / B-W	CEM II / M (S-W)	CEM II / M (V-W)	CEM II / M (LL-W)
Korozja wywołana karbonatyzacją	XC1	+	+	+	+	+
	XC2	+	+	+	+	+
	XC3	-	-	-	-	-
	XC4	-	-	-	-	-
Korozja wywołana chlorkami nie pochodzącymi z wody morskiej	XD1	+	+	+	+	-
	XD2	+	+	+	+	-
	XD3	+	+	+	+	-
Korozja wywołana chlorkami pochodzącymi z wody morskiej	XS1	+	+	+	+	-
	XS2	+	+	+	+	-
	XS3	+	+	+	+	-
Agresja wywołana cyklicznym zamrażaniem / rozmrażaniem	XF1	+	+	+	+	-
	XF2	+ ²⁾	+ ²⁾	+ ²⁾	+ ²⁾	-
	XF3	+ ²⁾	+ ²⁾	+ ²⁾	+ ²⁾	-
	XF4	+ ²⁾	+ ²⁾	+ ²⁾	+ ²⁾	-
Środowisko agresywne chemicznie	XA1	+	+	+	+	-
	XA2	-	-	+ ¹⁾	+ ¹⁾	-
	XA3	-	-	+ ¹⁾	+ ¹⁾	-
Agresja wywołana ścieraniem	XM1	+	+	+	+	-
	XM2	+	+	+	+/-	-
	XM3	+	+	+	+/-	-

+	- stosowanie zalecane
+	- możliwe pod warunkiem doświadczalnego potwierdzenia odporności
+ ¹⁾	- możliwe pod warunkiem sprawdzenia odporności cementu na korozję siarczanową
+ ²⁾	- możliwe pod warunkiem stosowania napowietrzenia (min. zawartość powietrza 4%)
-	- stosowanie niezalecane

Ze względu na wydłużony czas wiązania, możliwość zwiększonego skurczu plastycznego oraz wolniejszy przyrost wytrzymałości początkowej betonu z cementów zawierających popiół lotny wapienny wymagają intensywnej (starannej) pielęgnacji począwszy od zakończenia betonowania.

W obniżonej temperaturze betonu z cementów zawierających popiół lotny wapienny mają znacząco zmniejszony przyrost wytrzymałości do 28 dnia. W podwyższonej temperaturze takie betony charakteryzują się zwiększonym przyrostem wytrzymałości do 7 dnia twardnienia. Nie stwierdzono negatywnego wpływu obróbki termicznej parą niskopiętną w temperaturze do 80°C na wytrzymałość długoterminową kompozytów cementowych.

Obie formy zastosowania popiołów lotnych wapiennych w betonie - jako dodatek do betonu lub dodatek do cementu - pozwalają na zmniejszenie naprężeń termicznych w elementach betonowych oraz ograniczają zagrożenie powstawaniem rys termicznych w elementach masywnych [Raport 13]. Popiół lotny wapienny może być traktowany jako dodatek pasywny. Obecność popiołów wapiennych ma korzystny wpływ na ilość i szybkość wydzielania ciepła podczas twardnienia betonu:

- w przypadku zastąpienia do 30% cementu przez popiół lotny wapienny, maksymalny przyrost temperatury obniża się o ok. 6°C, a czas wystąpienia maksymalnej temperatury ulega opóźnieniu o ok. 8 godzin;
- w przypadku stosowania cementu wieloskładnikowego, zawierającego 15 lub 30 % popiołu lotnego wapiennego maksymalny przyrost temperatury obniża się odpowiednio o ok. 8°C i 16°C, a czas wystąpienia maksymalnej temperatury opóźnia się odpowiednio o 1 i 3 godziny.
- Oba efekty nie wpływają na obniżenie wytrzymałości betonu na ściskanie po 28 dniach.

Ponieważ wprowadzenie popiołu lotnego wapiennego do składu cementu wpływa korzystnie na obniżenie ekspansji wywołanej reakcją alkalia – reaktywna krzemionka ze składu kruszywa stosowanie takich cementów nie wymaga spełnienia dodatkowych warunków w tym zakresie.

4.2. Betony wysokowartościowe, samozagęszczalne i fibrobetony.

Jako dodatek do betonów wysokowartościowych, do betonów samozagęszczalnych zwykłych i wysokowartościowych oraz fibrobetonów zwykłych i samozagęszczalnych można stosować popiół spełniający warunki wg tabl. 10 i 11. Dodatek popiołu nie powinien być większy niż 30% ilości cementu masowo, najlepiej jednak gdy nie przekracza on 15%. Podstawowym problemem w przypadku stosowania popiołu lotnego wapiennego w takich betonach jest konieczność zapewnienia im wysokiej urabialności, a zwłaszcza utrzymanie jej w czasie koniecznym do wykonania betonowania. W tym celu konieczne jest stosowanie dużego dodatku superplastyfikatora na bazie polikarboksylianów lub polieterów [Raport 10]. Dobre efekty można uzyskać stosując domieszkę upłynniającą łącznie z domieszką uplastyczniającą lub opóźniającą [Raport 8]. Takie podejście dodatkowo pozwala obniżyć koszty betonu. Należy zaznaczyć, że popiół lotny wapienny przyczynia się do wzrostu lepkości mieszanki. Wpływa to korzystnie na stabilność mieszanki i jej odporność na segregację, co jest szczególnie ważne w przypadku mieszanek samozagęszczalnych oraz zawierających włókna stalowe (fibrobetony).

Cementy z popiołem lotnym wapiennym można stosować do betonu wysokowartościowego, betonu samozagęszczalnego zwykłego i wysokowartościowego oraz fibrobetonów zwykłych i samozagęszczalnych w zakresie jak do betonów zwykłych wg tablicy 12. W celu uzyskania odpowiedniej urabialności mieszanek betonów wysokowartościowych, samozagęszczalnych i fibrobetonów zalecane jest:

- stosowanie cementów wieloskładnikowych o wodożądności na poziomie 26 – 28%, zawierających nie więcej niż 30% popiołu lotnego wapiennego;
- stosowanie domieszek upłynniających dobranych ze względu na odpowiednią efektywność działania w obecności popiołu lotnego wapiennego, najlepiej domieszek na bazie polikarboksylianów lub polieterów. Domieszkę upłynniającą należy stosować w dużej dawce, uwzględniając przy jej doborze przede wszystkim czas jej działania. Dobre efekty można uzyskać stosując domieszkę upłynniającą łącznie z domieszką uplastyczniającą lub opóźniającą [Raport 6].

Stosując się do powyższych zaleceń można uzyskać mieszanki utrzymujące wymagane parametry urabialności przez co najmniej 60 min [Raport 10].

Stosując dodatek popiołu lotnego wapiennego lub cementy z popiołem lotnym wapiennym można uzyskać betony o wytrzymałości spełniającej wymagania stawiane betonom wysokowartościowym. Ogólnie właściwości (wytrzymałość na ścislenie i zginanie, energia zniszczenia fibrobetonów, skurcz, nasiąkliwość, głębokość penetracji wody) betonów nowej generacji zawierających dodatek popiołu lotnego wapiennego lub z cementów z popiołem lotnym wapiennym nie odbiegają od betonów z CEM I, jeśli klasa tych cementów jest taka sama [Raport 10]. W początkowym okresie dojrzewania obecność popiołu lotnego wapiennego może spowalniać rozwój wytrzymałości [Raport 10].

W betonach nowej generacji można stosować wieloskładnikowe cementy X zawierające popiół lotny wapienny. Szczególnie dobrze cementy te nadają się do stosowania w betonach samozagęszczalnych [Raport 7, Raport 9, Raport 10].

5. Prognoza efektów środowiskowych wprowadzenia nowych cementów i wybór dalszych kierunków rozwoju spoiw cementowych nowej generacji.

Efekty wprowadzenia nowych cementów z dodatkiem popiołu wapiennego oraz zastosowania popiołu lotnego wapiennego jako dodatku typu II do betonu są przede wszystkim ważne dla budownictwa, a zwłaszcza dla: producentów cementów, producentów betonów, firm zajmujących się gospodarczym wykorzystaniem i przetwarzaniem UPS (ubocznych produktów spalania) oraz wszystkich firm stosujących cement i beton w budownictwie mieszkaniowym i inżynieryjnym. W związku z tym ostatnim są również bardzo ważne w szeroko pojętym aspekcie społecznym, przy czym aspekt społeczny zyskuje jeszcze na znaczeniu w rejonach położonych w pobliżu elektrowni i cementowni.

Przewiduje się następujące główne korzystne efekty środowiskowe wynikające z rozszerzenia zastosowania popiołu lotnego wapiennego w budownictwie oraz wprowadzenia nowych cementów zawierających dodatek popiołu lotnego wapiennego (W):

- obniżenie emisji CO₂ przy produkcji cementu,
- zmniejszenie powierzchni przeznaczonych na składowanie popiołów,
- zmniejszenie wydobycia surowców mineralnych i paliw kopalnych,
- rozszerzenie normowej palety składników głównych, nie klinkierowych cementu,
- możliwość stosowania nowych rodzajów cementów o właściwościach nie odbiegających od obecnych na rynku cementów.

Dzięki rozszerzeniu zastosowania popiołu lotnego wapiennego w budownictwie firmy zajmujące się gospodarczym wykorzystaniem i przetwarzaniem UPS uzyskały możliwość zwiększenia zakresu działania i obrotów. Branża cementowa wdrażając do zastosowania popiół lotny wapienny uzyskała możliwość obniżenia (niezwiększenia) kosztów produkcji cementu (dzięki obniżeniu emisji CO₂ oraz zastosowaniu relatywnie taniego komponentu cementu). Utrzymanie ceny cementu jest bardzo ważnym efektem o oczywistym znaczeniu nie tylko dla branży budowlanej, ale dla całej gospodarki i społeczeństwa. Co równie ważne, producenci cementu uzyskali możliwość wprowadzenia na rynek konkurencyjnego, dobrej jakości produktu w postaci nowych rodzajów cementów o właściwościach nie odbiegających od obecnie stosowanych. Posiadając natomiast dostęp do dobrej jakości, tanich cementów cementownie, producenci betonu oraz firmy wykonawcze uzyskali możliwość utrzymania lub zwiększenia rentowności.

Korzyści z zastosowania popiołu lotnego wapiennego w budownictwie o szeroko pojętym znaczeniu społecznym odnoszą się przede wszystkim do aspektów związanych z ochroną środowiska, obniżeniem lub utrzymaniem cen materiałów i usług budowlanych oraz rozszerzeniem możliwości elastycznego prowadzenia polityki energetycznej państwa. Należy przy tym zaznaczyć, że aspekt społeczny w każdym przypadku jest trudny do jednoznacznej wyceny. W kwestii ochrony środowiska najistotniejsze znaczenie ma redukcja CO₂ do atmosfery oraz mniejsza degradacja środowiska wynikająca ze zmniejszenia wielkości hałd zalegających w pobliżu elektrowni oraz zmniejszenia wydobycia surowców mineralnych i paliw kopalnych potrzebnych do produkcji cementu (zastąpienie części klinkieru w cemencie przez popiół). Z uwagi na niewęglanową formę CaO w popiele, przy przeciętnej zawartości 21% CaO możliwe jest, przy zastosowaniu go jako niskiego surowca glinokrzemianowego na redukcję emisji CO₂ w procesie wypalania klinkieru (100 kg/1000kg klinkieru). Niższe koszty stosowania cementu przyczyniają się do zwiększenia aktywności gospodarczej i konsumpcji

społeczeństwa. Biorąc pod uwagę, iż węgiel brunatny jest wciąż najtańszym źródłem energii w Polsce, częściowa redukcja negatywnego wpływu jego zastosowania w energetyce na środowiska może być znaczącym argumentem w polityce energetycznej państwa przemawiającym za oparciem energetyki na węglu. Dodatkowym aspektem środowiskowym jest rozwój krajowego potencjału naukowego i badawczego oraz wzrost znaczenia polskiej nauki na arenie międzynarodowej.

Współcześnie rozwój nowych generacji spoiw cementowych jest przede wszystkim wynikiem polityki proekologicznej. Poszukiwanie nowych rozwiązań i technologii koncentruje się na zagadnieniach zmniejszenia zużycia energii i surowców nieodnawialnych w produkcji cementu oraz na ograniczeniu negatywnego wpływu procesu jego produkcji na środowisko, a zwłaszcza ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, a w szczególności CO₂. W związku z tym przewiduje się następujące główne kierunki rozwoju spoiw cementowych nowej generacji:

- stosowanie nowych nieklinkierowych składników głównych cementu, np. prażona (wypalana) glina, syntetyczne szkła wapienne - glinianowe czy produkty sekwestracji CO₂.
- wprowadzenie do stosowania cementów wieloskładnikowych zawierających większą niż obecnie ilość dodatków mineralnych (cementy oznaczane „CEM X”), zwłaszcza cementów z dużą zawartością mielonego wapienia (L/LL) w których, obok klinkieru portlandzkiego (K), obecny jest granulowany żużel wielkopiecowy (S) lub popiół lotny krzemionkowy (V).
- opracowanie cementów zawierających w swoim składzie domieszkę napowietrzającą. Efektem zastosowania tak otrzymanego cementu będzie beton odpowiednio napowietrzony, a w konsekwencji odporny na cykliczne zmiany temperatury (zamrażanie/odmrażanie).
- spoiwa cementowe komponowane przy uwzględnieniu specjalnych wymagań technologicznych i/lub środowiskowych.
- opracowania alternatywnych technologii wytwarzania spoiw budowlanych w stosunku do cementów bazujących na klinkierze portlandzkim: celitcement, cement magnezjowy (novacem), cement belitowo– siarczanoglinianowy, spoiwa aktywowane alkalicznie (geopolimery).

Literatura

Raporty z zadań w projekcie dostępne na stronie: www.smconcrete.polsl.pl/raporty

[Raport 2] Raport z zadania 2. Monitorowanie właściwości fizyko - chemicznych popiołów lotnych wapiennych W z energetyki zawodowej.

[Raport 3] Raport z zadania 3. Ocena aktywności pucolanowo - hydraulicznej popiołów lotnych w funkcji zmienności składu chemicznego i mineralnego oraz rozdrobnienia.

[Raport 4] Raport z zadania 4. Produkcja i badania cementów powszechnego użytku zawierających popiół lotny wapienny i określenie ich właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych (skala półtechniczna).

[Raport 5] Raport z zadania 5. Produkcja i badanie cementów powszechnego użytku, zawierających popiół lotny wapienny i określenie ich właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych (skala półtechniczna).

[Raport 6] Raport z zadania 6. Badanie właściwości mieszanki betonowej wykonanej w oparciu o cementy wyprodukowane w skali półtechnicznej.

[Raport 7] Raport z zadania 7. Badanie właściwości stwardniałego betonu zawierającego cement z popiołem lotnym wapiennym.

[Raport 8] Raport z zadania 8. Badania nad możliwością zastosowania popiołu lotnego wapiennego jako dodatku typu II w składzie betonu zwykłego.

[Raport 9] Raport z zadania 9. Badanie korozji chemicznej betonu i zapraw cementowych

[Raport 10] Raport z zadania 10. Badania nad możliwością zastosowania nowych rodzajów cementów w technologii betonów nowej generacji

[Raport 11] Raporty z zadania 11. Ocena szczelności betonu w warunkach wymuszonej migracji mediów

[Raport 12] Raporty z zadania 12. Ocena trwałości betonu w środowisku oddziaływania mrozu i zmiennych warunków termiczno wilgotnościowych

[Raport 13] Raporty z zadania 13. Monitorowanie zagrożenia powstawania pęknięć w elementach masywnych

Materiały i prezentacje z seminariów i konferencji dostępne na stronie:

www.smconcrete.polsl.pl

Seminarium Naukowe „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”; El. Bełchatów ; luty 2011

Seminarium Naukowe „Popioły lotne wapienne w technologii cementu”, Kraków, maj 2011

Konferencja Przedstawicieli Nauki i Przemysłu: "Innowacyjne spoiwa cementowe i betonowe z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego " Bronisławów k/Wolborza, maj 2013

Materiały konferencyjne: Roads and Bridges - Drogi i Mosty Nr 1/2013, Roads and Bridges - Drogi i Mosty Nr 2/2013; dostępne na stronie:

www.ibdim.edu.pl/index.php/pl/component/content/article/55-drogi-i-mosty/920

Normy i aprobaty

PN-EN 197-1:2012 „Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”

PN-EN 206-1:2003 „Beton Część I: Wymagania, właściwości

PN-EN 450-1:2012 Popiół lotny do betonu – Część I: Definicje, specyfikacja i kryteria zgodności.

PN-EN 15368 „Spoiwo hydrauliczne do zastosowań niekonstrukcyjnych: definicje wymagania i kryteria zgodności”

PN-EN 14227-4 „Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym Część4: Popiół lotny do mieszanek stabilizowanych hydraulicznie”

PrEN 13282-1 „Hydrauliczne spoiwa drogowe Część1: Szybko twardniejące hydrauliczne spoiwa drogowe. Skład, wymagania i kryteria zgodności”

PrEN 13282-2 „Hydrauliczne spoiwa drogowe Część2: Normalnie twardniejące hydrauliczne spoiwa drogowe. Skład, wymagania i kryteria zgodności”

PN-S-96035 „Drogi samochodowe. Popioły lotne”

PN-S-06103 „Drogi samochodowe. Podbudowa z betonu popiołowego”

ASTM C618 „Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete”

Projekt greckiej normy „Zastosowania w betonie popiołów lotnych wapiennych”

Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2005-03-1866 „Hydrauliczne spoiwo drogowe SOLITEX”

Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2009-03-1749 „Spoiwo do ulepszenia gruntów SOLITEX”

Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2008-03-1593 „Hydrauliczne spoiwo drogowe MULTICRETE”

Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2009-03-2510 „Hydrauliczne spoiwo drogowe WAPECO I”

Aprobata Techniczna ITB nr AT-15-8514/2011 „Popiół lotny z węgla brunatnego”

Aprobata Techniczna ITB nr AT-15-8548/2012 „Krzemionkowo-wapienny popiół lotny do betonu EKOSILCAL ASH oraz mieszanina EKOSILCAL ASH PLUS”

Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2013-02-2992 „Spoiwa hydrauliczne. Hydrauliczne spoiwo drogowe LIPIDUR W”

Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2011-02-2775 „ Spoiwa hydrauliczne i spoiwa ulepszające. Spoiwo hydrauliczne GRUNTAR”

Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2013-02-2979 „ Spoiwa hydrauliczne i spoiwa ulepszające. Hydrauliczne spoiwo drogowe GRUNTAR PLUS”

Publikacje wyników projektu

1. Baran T., Drożdż W.: Ocena właściwości krajowych popiołów lotnych wapiennych i metod ich uzdatniania, *Roads and Bridges/Drogi i Mosty* 2013, vol. 12, No. 1
2. Baran T., Drożdż W., Pichniarczyk P.: Surowce odpadowe do produkcji materiałów budowlanych. *Izolacje*, 7/8, 2011, s. 35-39
3. Baran T., Drożdż W., Pichniarczyk P.: Zastosowanie popiołów lotnych wapiennych do produkcji cementu i betonu. *Cement Wapno Beton*, nr 1, 2012, s. 50-56
4. Baran T., Hawrot K., Żak A.: Wymagania stawiane popiołom lotnym wapiennym w istniejących normach i aprobatkach technicznych. *Popioły z energetyki*, Polska Unia UPS, Warszawa, 24-26 października 2010, s. 93-104
5. Czopowski E., Łażniewska-Piekarczyk B., Rubińska-Jończy B., Szwabowski J., Właściwości betonów na cementach zawierających popiół lotny wapienny, *Roads and Bridges/Drogi i Mosty* 2013, vol. 12, No. 1
6. Dąbrowska M.: Migracja jonów chlorkowych w cementach z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego (w) XI Konferencja Naukowa Doktorantów Wydziałów Budownictwa, Szczrzyk 12-13 maj 2011 r., s. 371-378
7. Dąbrowski M., Glinicki M.A., Charakterystyka porów powietrznych i mrozoodporność betonów napowietrzonych z popiołem lotnym wapiennym, *Roads and Bridges/ Drogi i Mosty* 2013, vol. 12, No. 1
8. Dąbrowski M., Glinicki M.A.: Influence of aggregate type on the durability of concrete containing blended cements with calcereous fly ash. 10th International Symp. Brittle Matrix Composites, 15-17 October 2012, Woodhead Publ.&IPPT PAN, Woodhead Publishing & IPPT PAN, A.M.Brandt, J.Olek, M.A.Glinicki, C.K.Y.Leung (eds.) 2012, Warsaw, pp. 305-314
9. Dąbrowski M., Gibas K., Glinicki M. A., Nowowiejski G.: Wpływ warunków dojrzewania na trwałość betonów napowietrzonych wykonanych z cementów wieloskładnikowych z popiołem lotnym wapiennym. *Dni Betonu "Tradycja i nowoczesność"*, 8-10.10.2012, SPC, Kraków, s.483-492
10. Deszcz J., Drewniak M., Gołaszewski J.: Efekty działania domieszek napowietrzających w mieszankach z cementów wieloskładnikowych zawierających popiół lotny wapienny. *Archiwum Instytutu Inżynierii Lądowej Politechniki Poznańskiej*, Nr 13/2012, s. 123-131
11. Drewniak M., Gołaszewski J.: Wpływ popiołu lotnego wapiennego na efekty działania domieszek napowietrzających. *Civil and Environmental Engineering/Budownictwo i Inżynieria Środowiska T.2* (2011), s. 267-274
12. Drożdż W., Garbacik A., Dziuk D., Giergiczny Z.: Właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M z udziałem popiołu lotnego wapiennego. *Dni Betonu 2012. Stowarzyszenie Producentów Cementu*, Kraków, 2012, s. 493-502
13. Drożdż W., Garbacik A., Dziuk D., Giergiczny Z.: Właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M z udziałem popiołu lotnego wapiennego. *Budownictwo Technologie Architektura*, nr 4/2012, s. 70-73
14. Drożdż W., Giergiczny Z.: Odporność zapraw i betonu z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego na korozję alkaliczną, *Roads and Bridges/ Drogi i Mosty* 2013, vol. 12, No. 2
15. Drożdż W., Giergiczny Z.: Influence of calcareous fly ash in Portland Cement on ASR in concrete. 18. Ibausil - International Conference on Building Materials, Weimar, 2012, t. 2, pp. 319-326

16. Drożdż W., Giergiczny Z.: Wpływ popiołu lotnego wapiennego W na przebieg korozji alkalicznej w betonie. XVIII Międzynarodowa Konferencja Popioły z Energetyki, Red. T. Szczygielski, Zakopane, 19-21.10.2011 r., s. 143-158
17. Drożdż W.: Badania reakcji alkalicznej ASR w betonie z cementów z popiołem lotnym wapiennym. Część 1. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Warszawa - Opole, nr 7, 2011, s. 132-145
18. Drożdż W.: Popiół lotny wapienny jako składnik kształtujący odporność alkaliczną kompozytów cementowych. Badania doświadczalne i teoretyczne w budownictwie. Praca zbiorowa pod redakcją Joanny Bzówki. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2012, s. 543-552. Referat wygłoszony na XII Konferencji Naukowej Doktorantów Wydziałów Budownictwa (Szczyrk 2012)
19. Dziuk D., Dąbrowska M., Giergiczny Z., Żak A.: Mrozoodporność betonów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. Czasopismo Materiały Budowlane 5/2012, s. 65-66
20. Dziuk D., Giergiczny Z., Adamski G., Garbacik A.: Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (V-W) 32,5R – skład, właściwości i możliwości zastosowania w budownictwie. Czasopismo Materiały Budowlane 5/2012, s. 37-39, Referat wygłoszony na XIV Sympozjum Naukowo-Technicznym Reologia w Technologii Betonu (Gliwice 2012)
21. Dziuk D., Giergiczny Z., Garbacik A.: Aktywność popiołu lotnego wapiennego w porównaniu z innymi dodatkami mineralnymi stosowanymi w produkcji cementu. Popioły z Energetyki, Polska Unia UPS Warszawa, 24-26 października 2010, s. 43-56
22. Dziuk D., Giergiczny Z., Pużak T., Sokołowski M.: The influence of grinding on the efficiency of mineral additives in the composition of cement and concrete. 4th International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno 2011, pp. 465-476
23. Dziuk D., Giergiczny Z., Garbacik A., Popiół lotny wapienny, jako składnik główny cementów powszechnego użytku, Roads and Bridges/ Drogi i Mosty 2013, vol. 12, No. 1
24. Dziuk D.: Właściwości cementów zawierających popiół lotny wapienny (w) XI Konferencja Naukowa Doktorantów Wydziałów Budownictwa, Szczyrk 12-13 Maj 2011 r., s. 379-388
25. Garbacik A., Baran T., Drożdż W., Radelczuk H.: Calcareous fly ash for low emission clinker and composite cements production. 18. Ibausil - International Conference on Building Materials. Weimar, 2012, t. 1, pp. 177-184
26. Garbacik A., Baran T., Drożdż W.: Możliwości waloryzacji popiołów lotnych wapiennych pod kątem zastosowania w technologii cementu. XVIII Międzynarodowa Konferencja Popioły z Energetyki, Zakopane, 19-21.10.2011r., s. 127-142
27. Garbacik A., Baran T., Pichniarczyk P.: Charakterystyka krajowych popiołów wapiennych ze spalania węgla brunatnego. Energia i Środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych, Wyd. ICI MB, Warszawa-Opole 2010, s. 201-214
28. Garbacik A., Baran T., Pichniarczyk P.: Uwarunkowania formalne i technologiczne produkcji cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. Szkło i Ceramika, nr 3, 2012, s. 21 Referat wygłoszony na VI Międzynarodowej Konferencji Naukowej Energia i Środowisko w Technologiach Materiałów Budowlanych, Ceramicznych, Szklarskich i Ogniotrwałych (Szczyrk 2012)
29. Garbacik A., Baran T., Synowiec K., Żak A.: Zastosowanie popiołu lotnego wapiennego jako aktywnego składnika spoiw drogowych, Roads and Bridges/ Drogi i Mosty 2013, vol. 12, No. 1
30. Garbacik A., Baran T.: Uwarunkowania formalne i technologiczne produkcji cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. Referat wygłoszony na VI Międzynarodowej

- Konferencji Naukowej Energia i Środowisko w Technologiach Materiałów Budowlanych, Ceramicznych, Szklarskich i Ogniotrwałych (Szczyrk 2012)
31. Garbacik A., Giergiczny Z., Baran T.: Popioły lotne wapienne jako składnik pucolanowo-hydrauliczny cementów i aktywny dodatek do betonu. Energia i Środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych, Wyd. ICiMB, Warszawa-Opole 2010, s. 186 – 200
 32. Garbacik A., Giergiczny Z., Glinicki M.A., Gołaszewski J.: Założenia Projektu Strukturalnego Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka "Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego", Energia i Środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych, Wyd. ICiMB, Warszawa-Opole 2010, s. 173 – 185
 33. Garbacik A., Pałka E., Pichniarczyk P.: Rozwiązania uzdatniania popiołów lotnych wapiennych pod kątem wykorzystania jako składnika cementu. Szkło i Ceramika, nr 6, 2012, s. 10-14
 34. Garbacik A., Pałka E., Pichniarczyk P.: Rozwiązania uzdatniania popiołów lotnych wapiennych pod kątem wykorzystania jako składnika cementu. Izolacje,
 35. Gawlicki M., Glinicki M.A.: Innowacyjne rozwiązania w zakresie redukcji CO₂ w przemyśle materiałów budowlanych. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, ICMB; 2012, nr.9, s. 44-54
 36. Gibas K., Glinicki M.A., Nowowiejski G.: Ocena szczelności betonu z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego wobec mediów środowiskowych, Roads and Bridges/ Drogi I Mosty 2013, vol. 12, No. 2
 37. Gibas K., Glinicki M.A.: Influence of high calcium fly ashes on the chloride ion penetration into concrete. 4th International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno 2011, pp. 420-428
 38. Gibas K., Glinicki M. A.: Influence of calcerous fly ash on concrete resistance to migration of chlorides. 10th International Symp. 10th International Symp. Brittle Matrix Composites, 15-17 October 2012, Woodhead Publ.&IPPT PAN, A.M.Brandt, J.Olek, M.A.Glinicki, C.K.Y.Leung (eds.) 2012, Warsaw pp. 367-376
 39. Giergiczny Z., Dąbrowska M.: Odporność na agresję chemiczną zapraw z cementów z udziałem popiołu lotnego wapiennego, Roads and Bridges/ Drogi I Mosty 2013, vol. 12, No. 2
 40. Giergiczny Z., Garbacik A., Baran T., Pichniarczyk P.: Popioły lotne wapienne w technologii cementu i betonu. Materiały XIX Międzynarodowej Konferencji "Popioły lotne z energetyki", Sopot, s. 81-93
 41. Giergiczny Z., Garbacik A., Drożdż W.: Synergic effect of non-clinker constituents in Portland composite cements. 13th International Conference on the Chemistry of Cement, Materiały konferencyjne, Madrid, 2011, Area 2, Oral communication, Session 1, pp. 49
 42. Giergiczny Z., Garbacik A., Ostrowski M.: Aktywność pucolanowa i hydrauliczna wapiennych popiołów lotnych, Roads and Bridges/ Drogi I Mosty 2013, vol. 12, No. 1
 43. Giergiczny Z., Garbacik A.: Właściwości cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. Cement Wapno Beton, 2012 nr 4, s. 217-224, Referat wygłoszony na VI Międzynarodowej Konferencji Naukowej Energia i Środowisko w Technologiach Materiałów Budowlanych, Ceramicznych, Szklarskich i Ogniotrwałych (Szczyrk 2012)
 44. Giergiczny Z., Hawrot K., Żak A.: Popiół lotny wapienny jako dodatek typu II w składzie betonu. XVIII Międzynarodowa Konferencja Popioły z Energetyki, Zakopane, 19-21.10.2011r., s. 107-125

45. Giergiczny Z., Synowiec K., Żak K.: Ocena przydatności popiołu lotnego wapiennego jako aktywnego dodatku mineralnego do betonu, *Roads and Bridges/ Drogi i Mosty* 2013, vol. 12, No. 1
46. Glinicki M., Krzywobłocka-Laurów R., Ranachowski Z., Dąbrowski M., Wołowicz J.: Analiza mikrostruktury betonów modyfikowanych dodatkiem popiołów lotnych wapiennych, *Roads and Bridges/ Drogi i Mosty* 2013, vol. 12, No. 2
47. Glinicki M.A, Józwiak-Niedźwiedzka D., Gibas K.: Ocena przepuszczalności betonu z popiołem lotnym wapniowym – koncepcja badań. *Energia i Środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*, Wyd. ICiMB, Warszawa-Opole 2010, s. 229-240
48. Glinicki M.A., Dąbrowski M.: Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na napowietrzenie mieszanki betonowej i charakterystykę porów w betonie. *Popioły z energetyki*, Polska Unia UPS, Warszawa, 24-26 października 2010, s. 77-93
49. Glinicki M.A., Nowowiejski G., Gibas K.: Strengthening efficiency of nonstandard addition of fluidized bed ash in concrete. *RILEM International Conference on Advances in Construction Materials through Science and Engineering*, Hong Kong 2011, RILEM Conf. Proceeds pro079, pp. 684-691
50. Glinicki M.A., Nowowiejski G., Dąbrowski M., Gibas K.: Wpływ wilgotności betonu i dodatków popiołowych na gazoprzepuszczalność określoną metodą Torrenta. *Dni Betonu "Tradycja i Nowoczesność"*, SPC, Kraków 2010, 2010, s. 711-720
51. Glinicki M. A.: Air permeability of superplasticized concrete with 0.5 clinker factor. *Anna Maria Workshop XI: The 50% Solution - Technical Issues Arising from Cement Substitution Rates of 50% or Higher*, Holmes Beach, Nov. 2010
52. Gołaszewski J., Cygan G.: Wpływ temperatury i czasu dojrzewania na aktywność popiołów lotnych wapiennych. *Archiwum Instytutu Inżynierii Lądowej Politechniki Poznańskiej*, Nr 13/2012, s. 137-142
53. Gołaszewski J., Giergiczny A.: Kształtowanie właściwości reologicznych mieszanek na spoiwach cementowych z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. *Energia i Środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*, Wyd. ICiMB, Warszawa-Opole 2010, s. 215-227
54. Gołaszewski J., Giergiczny Z., Cygan G., Dziuk D.: The effect of High Calcium Fly Ash on the formation of cement properties with its participation. *13th International Congress on the Chemistry of Cement*, Madrid, 2011, pp. 1-7
55. Gołaszewski J., Giergiczny Z., Ponikiewski T., Deszcz J., Kostrzanowska A., Miera P., Drewniak M., Cygan G.: The Influence of High-Calcium Fly Ash on Effectiveness of Concrete Admixtures. *Tenth International Conference On Superplasticizers And Other Chemical Admixtures In Concrete Supplementary Papers* 97-112
56. Gołaszewski J., Kostrzanowska A., Cygan G.: Właściwości reologiczne mieszanki betonowej a zaprawy o różnych składach w układzie zmiennych temperatur. *Dni Betonu, Wisła* 2012, s.759-768
57. Gołaszewski J., Kostrzanowska K., Miera P., Drewniak M., Cygan G., Deszcz J., Efektywność działania domieszek w zaprawach w obecności popiołu lotnego wapiennego, *Roads and Bridges/ Drogi i Mosty* 2013, vol. 12, No. 2
58. Gołaszewski J., Kostrzanowska K., Ponikiewski T., Antonowicz G.: Wpływ popiołu lotnego wapiennego na właściwości reologiczne zaczynów i zapraw cementowych, *Roads and Bridges/ Drogi i Mosty* 2013, vol. 12, No. 1

59. Gołaszewski J., Ponikiewski T., Kostrzanowska A.: The influence of high calcium Ely Ash on rheological properties of cement mixtures. *Non-Traditional Cement & Concrete IV*, ed. by Vlastimir Bilek and Zbynek Kersner, Proceedings of the International Conference, Brno University of Technology 2011, pp. 410 – 419
60. Gołaszewski J., Ponikiewski T., Kostrzanowska A.: Wpływ popiołu lotnego wapiennego na właściwości reologiczne mieszanek na spoiwach cementowych. *Popioły z energetyki*, Polska Unia UPS, Warszawa, 24-26 października 2010, s. 177-201
61. Gołaszewski J., Ponikiewski T.: Wpływ popiołu lotnego wapiennego na wybrane właściwości betonów nowej generacji, *Roads and Bridges/Drogi i Mosty* 2013, vol. 12, No. 2
62. Gołaszewski J., Ponikiewski T.: Popiół lotny wapienny składnikiem betonów nowej generacji. *Popioły z Energetyki*, Zakopane, 2011, s. 89 – 106
63. Gołaszewski J., Ponikiewski T.: Wpływ zawartości popiołu lotnego wapiennego oraz zbrojenia rozproszonego na wybrane charakterystyki fibrobetonów samozagęszczalnych. *Civil and Environmental Engineering/Budownictwo i Inżynieria Środowiska T.2* (2011), s. 281-287
64. Józwiak-Niedźwiedzka D.: Mikrostruktura i wytrzymałość zapraw z cementów wieloskładnikowych zawierających popiół lotny wapienny. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej*, 2012, Zeszyt 59, nr 3/2012/III, s. 205-212
65. Józwiak-Niedźwiedzka D., Brandt A. M., Ranachowski Z.: Self-healing of cracks in fibre reinforced mortar beams made with high calcium fly ash. *Cement Wapno Beton*, 2012, Vol. XVII/LXXXIX, No 1, s. 38-49
66. Józwiak-Niedźwiedzka D., Gibas K., Glinicki M.A., Nowowiejski G.: Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na przepuszczalność betonów w odniesieniu do mediów agresywnych. *Drogi i Mosty*, 2011, 10, nr 3, s. 39-61
67. Józwiak-Niedźwiedzka D., Glinicki M.A., Dąbrowski M.: Application of microscopic techniques for studying microstructure of air-entrained concretes containing high calcium fly ash. *33rd international Conference on Cement Microscopy*, San Francisco, April 17-20, 2011, pp. 372-383
68. Józwiak-Niedźwiedzka D., Sobczak M., Gibas K.: Karbonatyzacja betonów z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych, *Roads and Bridges/ Drogi i Mosty* 2013, vol. 12, No. 2
69. Józwiak-Niedźwiedzka D.: Microstructure and strength of mortars made with blended cements containing high calcium fly ash. *58th Conference on Scientific Problems of Civil Engineering*, 16-21 September 2012, Krynica-Rzeszów, s. 206-207
70. Józwiak-Niedźwiedzka D.: The influence of blended cements on the concrete resistance to carbonation. *10th International Symp. Brittle Matrix Composites*, 15-17 October 2012, Woodhead Publ.&IPPT PAN, Warsaw, pp. 125-134
71. Knor G., Glinicki A.M., Holnicki-Szulc J.: Determination of thermal parameters of hardening concrete by means of inverse problem solution. *Roads and Bridges-Drogi i Mosty*, IBDiM; 2012, Vol.11, No 4, pp. 281-294
72. Knor G., Glinicki M.A., Holnicki-Szulc J.: Wyznaczanie parametrów termicznych dojrzewających betonów za pomocą rozwiązania problemu odwrotnego. *Roads and Bridges – Drogi i Mosty*, 2012, 11
73. Knor G., Holnicki-Szulc J., Glinicki M., Ossowski A., Ranachowski Z., Wpływ popiołów lotnych wapiennych na temperaturę betonu w czasie pierwszych 72 godzin twardnienia w elementach masywnych, *Roads and Bridges/ Drogi i Mosty* 2013, vol. 12, No. 1

74. Knor G., Holnicki-Szulc J., Glinicki M.A.: Determination of thermal properties of hardening concrete containing high calcium fly ash. 14th International Conference on Structural Faults and Repair, 3-5 July 2012, Univ. of Edinburgh, Edinburgh, CD
75. Knor G., Holnicki-Szulc J.: Identify heat of hardening and transient thermal properties in concrete structures. Smart Structures and Materials SMART'11, 6-8 July 2011, Saarland University, Saarbrücken, pp. 1-8
76. Knor G.: Odwrotna identyfikacja właściwości termicznych betonów w młodym wieku z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych. VI Konferencja Naukowo-Techniczna "Zagadnienia materiałowe w inżynierii lądowej" MATBUD'2011, 20-22 czerwca 2011, Politechnika Krakowska, Kraków, s. 185-193
77. Marks M.: Wykorzystanie metod uczenia maszynowego do rozpoznania związków między składem betonu modyfikowanego dodatkami popiołowymi a jego właściwościami. Drogi i Mosty. 2010, nr 3, s. 23-37
78. Nowowiejski G.: Wpływ popiołów lotnych wapiennych na współczynnik przepuszczalności gazów i wodoszczelność betonu. Dni Betonu "Tradycja i nowoczesność", 8-10.10.2012, SPC, Kraków
79. Ossowski A., Dąbrowski M., Glinicki M.A., Ranachowski Z.: Popioły z Energetyki/ Właściwości termiczne twardniejących betonów z wieloskładnikowych cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego z Elektrowni Bełchatów. Ekotech, red. T. Szczygielski 2012, s.69-80
80. Ossowski A., Dąbrowski M., Glinicki M.A., Ranachowski Z.: Właściwości termiczne twardniejących betonów z wieloskładnikowych cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego z Elektrowni Bełchatów. Popioły z Energetyki, 24-26 października 2012, Polska Unia UPS, Warszawa, str. 1-12
81. Ostrowski M., Gawlicki M.: Aktywność hydrauliczna wapiennych popiołów lotnych w cementach powszechnego użytku. Prace Instytutu Ceramiki Materiałów Budowlanych, Warszawa - Opole, nr 10, 2012, s. 130-140.; Poster na VI Międzynarodowej Konferencji Naukowej Energia i Środowisko w Technologiach Materiałów Budowlanych, Ceramicznych, Szklarskich i Ogniotrwałych (Szczyrk 2012)
82. Ostrowski M.: Charakterystyka morfologii popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnych. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Warszawa - Opole, nr 8, 2011, s. 136-150
83. Ponikiewski T., Gołaszewski J., Kostrzanowska A.: Właściwości reologiczne cementów portlandzkich wieloskładnikowych z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych. Materiały Budowlane, 2012 nr 5, s. 40-43
84. Ponikiewski T., Gołaszewski J.: Kształtowanie samozagęszczalności mieszanek betonowych na bazie cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. Cement Wapno Beton, 2012, nr 17/4, s. 233-242
85. Ponikiewski T., Gołaszewski J.: Popiół lotny wapienny jako składnik betonów samozagęszczalnych. IV Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska Lublin, 2-5 września 2012
86. Ponikiewski T., Gołaszewski J.: Popiół lotny wapienny, jako składnik betonów nowej generacji. Kruszywa 4/2012, s. 36 – 41
87. Ponikiewski T., Gołaszewski J.: The high – calcium fly ash as a component of self-compacting concrete. Eurocolash 2012 Conference, Thessaloniki, Greece, September, 2012, pp. 25-27

88. Ponikiewski T., Gołaszewski J.: Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na samozagęszczalność mieszanek betonowych. 58 Konferencja Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN oraz Komitetu Nauki PZiTb, Rzeszów-Krynica, 16-21.10.2012, s. 249-258
89. Ponikiewski T., Gołaszewski J.: Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na samozagęszczalność mieszanek betonowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Budownictwo i inżynieria Środowiska, kwartalnik zeszyt 59 (nr 3/2012/III)
90. Ponikiewski T., Gołaszewski J.: Wybrane właściwości betonów nowej generacji z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. Materiały Budowlane 2012 nr 10, s. 26-2
91. Ranachowski Z., Józwiak - Niedźwiedzka D., Brandt A.M., Dębowski T.: Application of acoustic emission method to determine critical stress in fibre reinforced mortar beams. Archives of Acoustics, Institute of Fundamental Technological Research 2012, vol. 37, No. 3, pp. 261–268
92. Ranachowski Z., Józwiak - Niedźwiedzka D., Dąbrowski M., Wołowicz J., Sobczak M., Dębowski T., Glinicki M.A.: Brittle Matrix Composites 10/ Microhardness testing procedure applied to blended cement based matrix. Woodhead Publishing & IPPT PAN, A.M.Brandt, J.Olek, M.A.Glinicki, C.K.Y.Leung (eds.) 2012, pp. 209-222
93. Ranachowski Z.: Badanie mikrostruktury betonów przy zastosowaniu metody indentacji wielokrotnej. 40 Krajowa Konferencja Badań Nieniszczących, Warszawa, 24-26 października 2011, s. 1-8
94. Śliwka A., Domagała K., Zybura A.: Ocena właściwości ochronnych względem stali zbrojeniowej betonów na cementach zawierających popioły wapienne / Evaluation of protective properties of concretes made of cements with calcareous fly ash with respect to reinforcing steel, Roads and Bridges/ Drogi I Mosty 2013, vol. 12, No. 2