

TOMASZ BARAN¹⁾ALBIN GARBACIK²⁾KATARZYNA SYNOWIEC³⁾ALEKSANDRA ŻAK⁴⁾

USE OF CALCAREOUS FLY ASH AS AN ACTIVE CONSTITUENT OF HYDRAULIC ROAD BINDERS

ZASTOSOWANIE POPIOŁU LOTNEGO WAPIENNEGO JAKO AKTYWNEGO SKŁADNIKA SPOIW DROGOWYCH

STRESZCZENIE. W artykule przeanalizowano formalne uwarunkowania wykorzystania popiołu lotnego wapiennego jako aktywnego składnika pucolanowo-hydraulicznego cementów i spoiw. Analizę w tym zakresie udokumentowano wynikami badań drogowych spoiw wiążących oraz cementów murarskich zawierających popiół lotny wapienny z Elektrowni Bełchatów. Badano spoiwa i cementy z różną zawartością tego popiołu. Przedmiotem badań objęto również spoiwa zawierające mieszaniny popiołów z różnych technologii spalania: popiołu wapiennego, krzemionkowego oraz popiołu lotnego z kotłów fluidalnych. Zakres badań uwzględniał podstawowe właściwości normowe drogowych spoiw hydraulicznych i cementów murarskich. Wyniki badań potwierdziły, że popiół lotny wapienny Bełchatów może stanowić efektywny składnik cementów i spoiw hydraulicznych, produkowanych według obowiązujących norm i aprobat technicznych.

SŁOWA KLUCZOWE: cement murarski, drogowe spoiwo hydrauliczne, popiół lotny wapienny.

ABSTRACT. In the paper formal conditions of using calcareous fly ash as an active pozzolanic-hydraulic constituent of cements and binders are analyzed. The analysis is documented by test results of hydraulic road binders and masonry cements, containing calcareous fly ash from Bełchatów Power Station. Binders and cements with different calcareous fly ash content were tested. Blended binders containing fly ashes from different combustion technologies, i.e. calcareous fly ash, siliceous fly ash and fly ash from fluidized bed combustion, were also objects of the study. The scope of the research included normative properties of hydraulic road binders and masonry cements. The results prove that calcareous fly ash from Bełchatów Power Station can be an effective constituent of hydraulic road binders and cements, produced according to actual standards and technical approvals.

KEYWORDS: calcareous fly ash, hydraulic road binder, masonry cement.

DOI: 10.7409/rabdim.013.002

¹⁾ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie; t.baran@icimb.pl

²⁾ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie; a.garbacik@icimb.pl (✉)

³⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Budownictwa; katarzyna.synowiec@polsl.pl

⁴⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Budownictwa; aleksandra.zak@polsl.pl

1. WPROWADZENIE

Popioły lotne wapienne, powstające jako uboczne produkty spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych, wykazują właściwości pucolanowo-hydrauliczne i są analizowane jako aktywny składnik cementu, betonu i spoiw hydraulicznych. Warunki stosowania popiołów lotnych wapiennych do produkcji cementów powszechnego użytku określa norma PN-EN 197-1 [1]. Przydatność krajobrazowych popiołów lotnych wapiennych jako składnika pucolanowo-hydraulicznego do produkcji cementów potwierdziły prowadzone od 2009 roku badania w ramach Projektu Strukturalnego „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego” [2 - 4].

Popioły lotne wapienne, pomimo bardzo dobrej aktywności, nie mogą być obecnie powszechnie wykorzystywane w technologii betonu. Zgodnie z normą PN EN 206-1 [5], jako aktywny dodatek typu II mogą być stosowane wyłącznie popioły lotne krzemionkowe, w stosunku do których wymagania podaje norma PN EN 450-1 [6].

Popioły lotne wapienne mogą być stosowane do produkcji dużej grupy spoiw hydraulicznych, stanowiąc w nich często podstawowy składnik decydujący o aktywności hydraulicznej spoiwa i klasie wytrzymałości [7 - 9]. Obszerne doświadczenia w wykorzystaniu popiołów lotnych wapiennych w USA, Grecji i Niemczech potwierdzają przydatność tego rodzaju popiołów w budownictwie komunikacyjnym [10 - 12].

Możliwości wykorzystania popiołów lotnych wapiennych do produkcji spoiw hydraulicznych określają zestawione w Tablicy 1 normy. Podają one specyfikacje, wymagania oraz kryteria zgodności w przypadku hydraulicznych spoiw drogowych, hydraulicznych spoiw do zastosowań niekonstrukcyjnych oraz w przypadku cementu murarskiego [13]. Popioły lotne wapienne z uwagi na ich właściwości hydrauliczne mogą również stanowić samodzielne spoiwo do projektowania i wykonawstwa mieszanek utwardzanych hydraulicznie. W Tablicy 2 wymieniono europejskie oraz krajowe normy odnoszące się do budownictwa komunikacyjnego. Uwzględniają one wykorzystanie popiołów lotnych wapiennych jako spoiwa hydraulicznego. Z norm wymienionych w Tablicach 1 - 2 należy wyróżnić grupę norm europejskich PN-EN 14227, opisujących formalne uwarunkowania wykorzystania popiołów lotnych wapiennych do projektowania i wykonawstwa mieszanek związanych spoiwem hydraulicznym [14, 15].

1. INTRODUCTION

Calcareous fly ashes, i.e. by-products of lignite combustion in boiler furnaces, demonstrate both pozzolanic and hydraulic properties. They are analyzed as an active constituent of cement, concrete and hydraulic binders. The requirements for applying calcareous fly ashes as a constituent of common cements are defined in the standard PN-EN 197-1 [1]. The research results, carried out since 2009 as a part of a scientific project “Innovative cement binders and concretes with calcareous fly ash addition”, confirmed usefulness of domestic calcareous fly ash as both pozzolanic and hydraulic constituent for production of common cements [2 - 4].

Calcareous fly ashes cannot be currently used in the concrete technology despite their high activity. According to PN-EN 206-1 [5], only siliceous fly ashes can be used as a type II active addition for concrete production. The requirements for siliceous fly ash are given in the standard PN-EN 450-1 [6].

Calcareous fly ashes can be used for production of wide group of hydraulic binders, often as the main constituent which has a major impact on binder hydraulic activity and strength class [7 - 9]. The long-term experience of USA, Greece and Germany in the use of calcareous fly ash confirms its usefulness for road construction [10 - 12].

The standards defining possibilities of using calcareous fly ashes for production of hydraulic binders are presented in Table 1. They cover specifications, requirements and conformity criteria of hydraulic road binders, hydraulic binders for non-structural applications and masonry cements [13]. Calcareous fly ashes due to their hydraulic properties can also be applied as a binder of hydraulically bound mixtures. European and domestic standards for road construction, including use of calcareous fly ash as a hydraulic binder, are presented in Table 2. From all standards mentioned in Tables 1 - 2, the PN-EN 14227 group should be emphasized as it describes formal conditions to use calcareous fly ash for production of hydraulically bound mixtures [14, 15].

European standards regarding hydraulic road binders HRB prEN 13282 [16, 17] are not valid because they still have a project status. However, several documents based on Technical Approvals of Road and Bridge Research Institute IBDiM allow using mentioned binders.

Table 1. Calcareous fly ash as a constituent of hydraulic binders and masonry cements
 Tablica 1. Popiół lotny wapienny jako składnik spojów hydraulicznych i cementu murarskiego

Standard Norma	Binder Spojwo	Strength class Klasa wytrzymałości	Requirements for calcareous fly ash Wymagania dla popiołu wapiennego	Content Udział [% (m/m)]
prEN 13282-2 [16]	Hydraulic road binders Hydralicze spojwa drogowe HRB	5	Calcareous fly ash according to PN-EN 197-1 standard in any proportion with the other constituents included in standards Popiół wapienny według PN-EN 197-1 w dowolnej proporcji z pozostałymi składnikami wymienionymi w normach	Any content Dowolna ilość
		12.5		
		22.5		
		32.5		
		22.5 E		
		32.5 E		
prEN 13282-1 [17]	Hydraulic binders for non-structural applications Spojwa hydrauliczne do zastosowań niekonstrukcyjnych HB	1.5	< 80	< 80
PN-EN 15368 [18]		3.0		
PN-EN 413-1 [19]	Masonry cements Cements murarskie MC	5	< 75	< 75
		12.5		
		12.5 X		
		22.5 X		

Table 2. Standards including calcareous fly ashes as hydraulic binders
 Tablica 2. Normy wymieniające popioły wapienne jako spojwa hydrauliczne

Standard Norma	Standard title Tytuł normy	Requirements for calcareous fly ash Wymagania dla popiołu wapiennego
PN-EN 14227-3 [20]	Hydraulically bound mixtures – Specifications. Part 3: Mixtures bound with fly ash Mieszanki związane spojwem hydraulicznym. Specyfikacja. Część 3: Mieszanki na popiołach lotnych	
PN-EN 14227-4 [21]	Hydraulically bound mixtures – Specifications. Part 4: Fly ash for hydraulically stabilized mixtures Mieszanki związane spojwem hydraulicznym. Specyfikacja. Część 4: Popioły lotne do mieszanki	Fineness, reactive CaO content, hydraulic activity, soundness Uziarnienie, zawartość reaktywnego wapna, aktywność hydrauliczna, stałość objętości
PN-EN 14227-14 [22]	Hydraulically bound mixtures – Specifications. Part 14: Soil treated by fly ash Mieszanki związane spojwem hydraulicznym. Specyfikacja. Część 14: Grunty związane popiołami lotnymi	
PN-S-06103 [23]	Roads for cars. Subbases from ash concrete Drogi samochodowe. Podbudowa z betonu popiołowego	
PN-S-96035 [24]	Roads for cars. Fly ashes Drogi samochodowe. Popioły lotne	Activity, fineness, CaO, SiO ₂ , SO ₃ and free lime (CaO) content Aktywność, uziarnienie, zawartość CaO, SiO ₂ , SO ₃ i CaO wolnego
BN-71/8933-10 [25]	Roads for cars. Base layer from soil stabilized with active fly ash Drogi samochodowe. Podbudowa z gruntów stabilizowanych aktywnymi popiołami lotnymi	Aktywność, uziarnienie, zawartość CaO, SiO ₂ , SO ₃ i CaO wolnego

Z uwagi na brak możliwości stosowania norm europejskich ze statusem projektu prEN 13282 [16, 17], dotyczących drogowych spoiw hydraulicznych HRB, wykorzystuje się szereg dokumentów dopuszczających stosowanie takich spoiw na podstawie Aprobat Technicznych IBDiM.

Do aplikowanych aprobat określających warunki zastosowania spoiw na bazie popiołu lotnego wapiennego do budownictwa komunikacyjnego, w tym stabilizacji gruntów, wykonawstwa podbudów, nawierzchni eksploatacyjnych o słabym natężeniu ruchu i konstrukcji geotechnicznych (nasypów) należą:

- Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2006-03-2135 „Hydraulicne spoiwo drogowe LIPIDUR DS”. Aprobata dotyczy spoiwa Lipidur DS, które jest przeznaczone do ulepszania i stabilizacji gruntów oraz kruszyw w inżynierii komunikacyjnej. Dokument został opracowany w oparciu o projekt normy ENV 13282, podając jednakże znacznie łagodniejsze kryteria w zakresie strat prażenia i siarczanów, których zawartość może wynosić do 7%.
- Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2005-03-1866 „Hydraulicne spoiwo drogowe SOLITEX”. Przedmiotem aprobaty jest hydrauliczne spoiwo drogowe Solitex, przeznaczone do stabilizacji oraz ulepszania kruszyw, gruntów i mieszanek. Spoiwo składa się z materiałów na bazie cementu i popiołów lotnych. Popiół lotny wapienny stosowany w produkcji spoiwa powinien spełniać wymagania określone w PN-EN 197-1 [1]. W zależności od klasy spoiwa może stanowić do 100% składu.
- Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2009-03-1749 „Spoiwo do ulepszania gruntów SOLITEX”. Aprobata dotyczy spoiwa stosowanego w budownictwie komunikacyjnym do ulepszania gruntów, kruszyw i mieszanek. Głównym składnikiem spoiwa są popioły lotne. W aprobatie nie ma zawartych szczegółowych wymagań odnośnie składników, umieszczone są tylko wymagania dotyczące końcowego produktu, jakim jest mieszanina popiołu lotnego i cementu lub wapna.
- Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2007-03-1296 „Hydraulicne spoiwo drogowe LIPIDUR odmiany D i DF”. Dokument zawiera wymagania dotyczące hydraulicznych spoiw drogowych Lipidur D i Lipidur DF, przeznaczonych do ulepszania i stabilizacji gruntów oraz kruszyw w inżynierii komunikacyjnej. Składnikami spoiwa są: klinkier portlandzki z regulatorem czasu wiązania, mielony granulowany żużel wielkopiecowy, popioły lotne, w tym popioły z kotłów fluidalnych. Wymagania dotyczące popiołów lotnych wapiennych ograniczają się do straty prażenia ($\leq 7,0\%$) i zawartości siarczanów ($\leq 7,0\%$). Aprobata nie zawiera informacji dotyczących udziału poszczególnych składników w spoiwie.

These are the following Technical Approvals, which define conditions of applying binders containing calcareous fly ashes for road construction, including soil stabilization, road foundations and surface with low traffic volume, as well as embankments:

- IBDiM Technical Approval No. AT/2006-03-2135 “Hydraulic road binders LIPIDUR DS” (in Polish). This Technical Approval concerns Lipidur DS binder, which is used for improvement and soil stabilization, as well as for road construction aggregates. The document is based on the project of standard ENV 13282, however it contains less strict requirements regarding loss on ignition and sulfates content, which in both cases must not exceed 7%.
- IBDiM Technical Approval No. AT/2005-03-1866 “Hydraulic road binders SOLITEX” (in Polish). This Technical Approval concerns Solitex HRD. Solitex is used for improvement and stabilization of aggregate, soil and mixtures. The binder contains cement-based materials and fly ashes. Calcareous fly ash used for Solitex production must fulfil the requirements of PN-EN 197-1 [1]. Depending on a binder class, it may contain up to 100% of calcareous fly ash.
- IBDiM Technical Approval No. AT/2009-03-1749 “Binder for soil improvement SOLITEX” (in Polish). This Technical Approval concerns a binder used for improvement of aggregate, soil and mixtures. Fly ashes are the main binder constituent. There are no requirements for binder constituents in this document. However, it contains requirements for the final product, i.e. mixture of fly ash and cement or lime.
- IBDiM Technical Approval No. AT/2007-03-1296 “Hydraulic road binder LIPIDUR types D and DF” (in Polish). This document defines requirements for LIPIDUR D and DF HRB, used for improvement and stabilization of aggregate and soil in road construction. Ordinary Portland cement clinker with setting time regulator, ground granulated blast furnace slag and fly ashes, including fly ashes from fluidized bed combustion FBC, are the binders constituents. The requirements for calcareous fly ashes, are limited only to loss on ignition and sulfates content, which in both cases must not exceed 7%. The document does not specify the content of particular binder constituents.

- Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2008-03-1593 „Hydraulicne spoiwo drogowe MULTICRETE”. Aprobata zawiera wymagania dotyczące hydraulicznego spoiwa drogowego Multicrete, stosowanego do wykonywania podbudów oraz do ulepszania i stabilizacji gruntów w inżynierii komunikacyjnej. Zgodnie z aprobatą popioły lotne stosowane do produkcji hydraulicznego spoiwa drogowego powinny spełniać wymagania normy PN-EN 197-1 [1].
 - Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2009-03-2510 „Hydraulicne spoiwo drogowe WAPECO I”. Aprobata ta jest połączeniem wybranych wymagań z norm PN-EN 450-1 [6], PN-EN 197-1 [1], PN-EN 14227-4 [21] oraz projektu norm prEN 13282-1, 2 [16, 17]. Podstawowe wymagania podane w powyższej aprobatie dotyczą aktywności, uziarnienia, strat prażenia oraz wartości reaktywnego CaO.
 - Aprobata Techniczna IBDiM nr AT/2011-02-2775 „Spoivo hydrauliczne GRUNTAR”. Aprobata podaje klasyfikacje, wymagania i warunki zgodności grupy hydraulicznych spoiw HSD w oparciu o projekty norm prEN 13282-1 [17] i prEN 13282-2 [16]. Wymagania popiołu lotnego wapiennego odniesione są do normy PN-EN 197-1 [1].
 - Rekomendacja Techniczna OSiMB nr RT 01/SC/2011 „Uzdatniony popiół lotny wapienny POLAL”. Rekomendacja dotyczy popiołu lotnego wapiennego wykorzystywanego do stabilizacji gruntów oraz wykonalstwa podbudów drogowych według przepisów norm PN-EN 14227-4 [21] oraz PN-EN 14227-14 [22].
- W ramach badań prowadzonych w projekcie opracowano bezcementowe HRB z zastosowaniem popiołu lotnego wapiennego, odpowiednio aktywowanego mechanicznie i/lub chemicznie. Spoiwo to jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [26].
- W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań określających możliwość zastosowania popiołu lotnego wapiennego jako składnika spoiw hydraulicznych w drogownictwie, twardniejących według norm prEN 13282 [16, 17], oraz jako składnika cementu murarskiego według PN-EN 413-1 [19].
- IBDiM Technical Approval No. AT/2008-03-1593 “Hydraulic road binder MULTICRETE” (in Polish). This Technical Approval includes requirements for Multicrete HRB which is used for road foundations, stabilization and improvement of soil. According to the Technical Approval, calcareous fly ashes used for production of Multicrete must meet the requirements of PN-EN 197-1 [1].
 - IBDiM Technical Approval No. AT/2009-03-2510 “Hydraulic road binder WAPECO I” (in Polish). This Technical Approval contains chosen requirements from the following standards: PN-EN 450-1 [6], PN-EN 197-1 [1], PN-EN 14227-4 [21] and projects of prEN 13282-1, 2 [16, 17]. The main Technical Approval requirements concern activity, fineness, loss on ignition and reactive CaO content.
 - IBDiM Technical Approval No. AT/2011-02-2775 “Hydraulic binder GRUNTAR” (in Polish). This Technical Approval defines classification, requirements and conformity criteria for the HSD group of hydraulic binders based on projects of prEN 13282-1 [17] and prEN 13282-2 [16]. The requirements for calcareous fly ash are related to PN-EN 197-1 [1].
 - OSiMB Technical Recommendation No. RT 01/SC/2011 “Treated calcareous fly ash POLAL” (in Polish). This recommendation concerns calcareous fly ash used for soil stabilization and road foundation according to PN-EN 14227-4 [21] and PN-EN 14227-14 [22].

One of the results of the earlier mentioned scientific project is a non-cement fly ash hydraulic road binder based on mechanically and/or chemically activated calcareous fly ash [26].

The presented results of the study determine the possibilities of calcareous fly ash used as a constituent of HRB for road construction, hardening according to prEN 13282 [16, 17], as well as for masonry cement according to PN-EN 413-1 [19].

2. MATERIALS AND RESEARCH SCOPE

Calcareous fly ash from Bełchatów Power Station was used for production and tests of HRB and masonry. The research program covered as well the use of not activated and ground calcareous fly ash W. Siliceous fly ash V, fly ash F from fluidized bed combustion FBC were also applied to the production of HRB and limestone LL

2. MATERIAŁY I ZAKRES BADAŃ

Do produkcji i badań spoiw hydraulicznych oraz cementów murarskich zastosowano popiół lotny wapienny pochodzący z elektrowni Bełchatów. Program badań uwzględniał

wykorzystanie popiołu wapiennego W nieuzdatnionego oraz domielonego. Do produkcji popiołowych spoiw hydraulicznych zastosowano również popiół lotny krzemionkowy V oraz popiół z kotłów fluidalnych F. W składzie cementów murarskich zastosowano kamień wapienny LL. Skład chemiczny popiołów lotnych oraz kamienia wapiennego przedstawiono w Tablicy 3. Właściwości fizyczne popiołów w zakresie cech charakterystycznych według normy PN-EN 450-1 [6] zestawione w Tablicy 4. Skład fazowy popiołu lotnego wapiennego użytego do badań odpowiadał przeciętnej charakterystyce tego popiołu, dokumentowanej w ramach monitoringu właściwości [2].

for masonry cements. The chemical compositions of materials are presented in Table 3. The physical properties of fly ashes according to the PN-EN 450-1 requirements [6] are given in Table 4. The calcareous fly ash phase composition was average according to the documentation gathered during monitoring of its properties [2].

Table 3. Chemical composition of materials
Tablica 3. Skład chemiczny materiałów

Constituent Składnik	Siliceous fly ash Popiół lotny krzemionkowy	Calcareous fly ash Popiół lotny wapienny	FBC fly ash Popiół z kotła fluidalnego	Limestone Kamień wapienny
	Content / Zawartość [%]			
Loss on ignition Strata prażenia	6.1	1.9	10.8	42.9
SiO ₂	50.2	40.2	32.9	2.1
Al ₂ O ₃	27.3	24.0	18.0	0.7
Fe ₂ O ₃	6.9	5.9	8.1	0.3
CaO	3.5	22.4	15.7	52.5
MgO	1.2	1.33	1.9	7.4
SO ₃	0.2	2.5	8.3	0.3
CaO _{free/wolny}	0	1.9	4.9	traces / ilości śladowe
CaO _{reactive/reaktywny}	3.3	20.2	8.0	—
SiO ₂ reactive/reaktywny	34.5	35.2	20.6	—

Table 4. Physical properties of fly ashes
Tablica 4. Właściwości fizyczne popiołów

Parameter / Parametr	Fly ash / Popiół lotny			
	V	W	W+*)	F
Fineness / Miałość [%]	38	34	11	12
Activity index / Wskaźnik aktywności	K ₂₈ [%]	82	89	102
	K ₉₀ [%]	94	101	116
Soundness / Stałość objętości [mm]	1	3	0	4
Initial setting time ***) / Początek wiązania ***) [min]	+ 54	+ 54	+ 45	- 35
Water demand / Wodożądność [%]	103	99	96	170
Mortar consistency / Rozpływ zaprawy [cm]	19.0	18.0	18.5	12.0
Remarks / Uwagi				
*) calcareous fly ash activated by grinding in a normative ball mill / popiół lotny wapienny aktywowany przez przemiał w młynku normowym				
**) not exceeding 120 minutes of initial setting time of reference CEM I paste / nie dłuższy niż 120 minut od początku wiązania zaczynu z cementu porównawczego CEM I				

Do produkcji spojów zastosowano przemysłowy cement portlandzki CEM I 42,5R. Klinkier portlandzki, z którego wyprodukowano cement CEM I, charakteryzował się typowym składem fazowym zawierając 59% alitu ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), 21% belitu ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), 8,5% glinianu trójwapniowego ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) i 8% brownmillerytu ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Wszystkie spoiwa produkowane na drodze homogenizacji składników w młynku okresowym. Pierwsza seria spoiw hydraulicznych zawierała od 60% do 90% popiołu wapiennego nieuzdatnionego. Drugą serię stanowiła grupa spoiw hydraulicznych zawierających 75% i 90% mieszanki popiołów lotnych wapiennych, krzemionkowych oraz popiołu z kotłów fluidalnych, zestawionych w różnej proporcji. Cement murarski zawierał 50% masy popiołu lotnego wapiennego. Próbki do badań nie zawierały domieszkę napowietrzającą. Składy wszystkich spoiw podano w Tablicach 5 - 7. Zakres badań wyprodukowanych cementów murarskich i spoiw obejmował właściwości normowe, określone w przypadku cementów powszechnego użytku według PN-EN 197-1 [1], tj. wodożerność, czas wiązania, stałość objętości i wytrzymałość. Dodatkowo oznaczano konsystencję zapraw stosując metodę rozpływów zaprawy na stoliku według PN-EN 1015-3 [27].

Table 5. Composition of masonry cements with calcareous fly ash

Tablica 5. Skład cementów murarskich z popiołem lotnym wapiennym

Cement	Content / Zawartość [%]			
	CEM I 42.5R	Fly ash Popiół lotny W	Fly ash Popiół lotny W+*)	Limestone Kamień wapienny
Masonry Murarski A	25	50	–	25
Masonry Murarski B	25	–	50	25
Remark / Uwaga				
*) calcareous fly ash activated by grinding in a normative ball mill popiół lotny wapienny aktywowany przez przemiały w młynku normowym				

The following constituents were used for production of binders: industrial Portland cement CEM I 42.5R, containing 59% of alite ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), 21% of belite ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), 8.5% of tricalcium aluminate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) and 8% of brownmillerite ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$).

All binders were produced by homogenization of constituents in laboratory mill. First series of HRB contained from 60% to 90% of not activated calcareous fly ash was prepared. Second series of HRB contained 75% and 90% of mix of calcareous fly ash, siliceous fly ash and FBC fly ash, composed in different proportion. Masonry cement contained 50% of calcareous fly ash mass. Air-entraining admixture was not used in the study. The compositions of all binders are presented in Tables 5 - 7. The scope of the HRB and masonry cements investigation included normative properties defined for common cements in PN-EN 197-1 [1], i.e. water demand, setting time, soundness and strength. Moreover, mortar consistency was examined by flow table method according to PN-EN 1015-3 [27].

Table 6. Composition of HRB with calcareous fly ash
Tablica 6. Skład HRB z popiołem lotnym wapiennym

Binder Spoivo	I	II	III	IV	V	VI	VII
Content Zawartość [%]	CEM I 42.5R	100	0	10	15	20	30
	Fly ash Popiół W	0	100	90	85	80	70
							60

Table 7. Composition of HRB with different kind of fly ashes

Tablica 7. Skład HRB z różnymi popiołami lotnymi

Binder Spoivo	Content / Zawartość [%]				
	CEM I 42.5R	Fly ash Popiół W	Fly ash Popiół W+*)	Fly ash Popiół V	Fly ash Popiół F
VIII	10	15	–	60	15
IX	10	25	–	55	10
X	25	26	–	38	11
XI	25	–	26	38	11
XII	25	50	–	–	25
XIII	25	–	50	–	25
XIV	25	25	–	–	50
XV	25	–	25	–	50
Remark / Uwaga					
*) identical note to Table 5 / objaśnienie identyczne jak w Tablicy 5					

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. CEMENTY MURARSKIE

Wyniki oznaczeń właściwości fizycznych cementów murarskich z dodatkiem mieszaniny popiołu lotnego wapiennego oraz kamienia wapiennego zamieszczono w Tablicy 8. Wyniki badań wytrzymałości do 90 dni twardnienia cementów podano w Tablicy 9. Wyniki zamieszczone w Tablicy 9 potwierdzają bardzo dobre właściwości pucolano-hydrauliczne popiołu lotnego wapiennego. Cementy wyprodukowane z minimalnym udziałem 25% masy cementu portlandzkiego CEM I, tj. minimalnej zawartości w przypadku odmiany MC 5, spełniają kryterium wytrzymałości normowej po 28 dniach – w przypadku klasy MC 12,5 w stosunku do popiołu nieuzdatnionego (cement A) oraz w przypadku klasy MC 22,5 w stosunku do popiołu domielonego (cement B) [19]. Zwraca uwagę stosunkowo niska wodożądność cementów, jak na zawartości 50% dodatku popiołu wapiennego, oraz dobra konsystencja zaprawy (Tabl. 8). Takie wyniki należy wiązać z korzystnym kształtowaniem cech reologicznych przez obecność kamienia wapiennego w cementach z dużym udziałem popiołu lotnego wapiennego.

Cement	Water demand Wodożądność [%]	Mortar consistency Rozpływ zaprawy [cm]	Initial setting time Początek wiązania [min]	Soundness Stałosć objętości [mm]
A	30.4	19.6	130	2
B	30.4	19.9	98	0

Table 9. Strength of masonry cements with calcareous fly ash

Tablica 9. Wytrzymałość cementów murarskich z popiołem lotnym wapiennym

Cement	Compressive strength after specific numer of days Wytrzymałość na ściskanie po określonej liczbie dni [MPa]					Flexural strength after specific numer of days Wytrzymałość na zginanie po określonej liczbie dni [MPa]				
	2	7	28	56	90	2	7	28	56	90
A	5.1	11.7	22.3	28.1	32.5	1.3	2.8	5.4	6.5	7.4
B	5.5	15.0	26.3	34.8	40.8	1.4	3.3	5.9	7.0	8.0

3.2. SPOIWA DROGOWE Z UDZIAŁEM POPIOŁU LOTNEGO WAPIENNEGO

W Tablicach 10 i 11 przedstawiono wyniki oznaczeń właściwości fizycznych i mechanicznych spoiw drogowych (hydraulicznych) z udziałem popiołu wapiennego.

3. RESULTS

3.1. MASONRY CEMENTS

The test results of physical properties of masonry cements containing calcareous fly ash and limestone are presented in Table 8. The results of cements compressive strength up to 90 days of hardening are given in Table 9. The strength results confirm very good both pozzolanic and hydraulic properties of calcareous fly ash (Table 9). Cements produced with 25% of Portland cement CEM I, i.e. minimum content for MC 5 type, met the normative 28 days compressive strength requirement of MC 12.5 class for not activated calcareous fly ash (cement A) and MC 22.5 class for ground fly ash (cement B) [19]. Relatively low water demand of cements, as for 50% addition of calcareous fly ash, and good mortar consistency should be noticed (Table 8). These results ought to be related to the limestone influence on mortars rheology properties of cements with high calcareous fly ash content.

Table 8. Physical properties of masonry cements with calcareous fly ash

Tablica 8. Właściwości fizyczne cementów murarskich z popiołem lotnym wapiennym

3.2. HYDRAULIC ROAD BINDERS CONTAINING CALCAROUS FLY ASH

The results of physical and mechanical properties of HRB containing calcareous fly ash are presented in Tables 10 - 11.

Table 10. Physical properties of HRB containing calcareous fly ash

Tablica 10. Właściwości fizyczne HRB zawierających popiół lotny wapienny

Binder Spoivo	Calcareous fly ash content Udział popiołu lotnego wapiennego [%]	Water demand Wodożądność [%]	Mortar consistency Rozpływ zaprawy [cm]	Initial setting time Początek wiązania [min]	Soundness Stałość objętości [mm]
I	0	26.5	19.5	110	0
III	90	45.6	11.0	905	2
IV	85	42.0	12.9	400	1
V	80	38.6	15.1	370	1
VI	70	34.2	17.5	345	1
VII	60	31.0	17.1	250	0

Table 11. Strength of HRB containing calcareous fly ash

Tablica 11. Wytrzymałość HRB zawierających popiół lotny wapienny

Binder Spoivo	Calcareous fly ash content Udział popiołu lotnego wapiennego [%]	Compressive strength after days Wytrzymałość na ściskanie po dniach [MPa]					Flexural strength after days Wytrzymałość na zginanie po dniach [MPa]				
		2	7	28	56	90	2	7	28	56	90
I	0	24.8	42.5	52.5	57.5	60.9	4.7	6.1	7.2	8.1	8.1
II	100	–	–	1.1	1.4	1.6	–	–	0.2	0.2	0.3
III	90	1.6	5.2	8.1	10.2	12.4	0.3	1.4	2.6	2.9	3.0
IV	85	2.2	9.2	14.7	18.4	26.1	0.5	1.9	3.4	3.6	4.6
V	80	3.1	14.8	21.0	27.3	31.6	0.7	2.7	4.1	5.0	5.4
VI	70	4.7	16.2	27.0	34.6	39.8	1.0	3.3	4.4	5.1	5.7
VII	60	7.6	18.1	30.4	37.2	44.1	3.1	5.2	6.6	7.6	8.3

Zestawione wyniki wykazały, że w zależności od składu badanych mieszanek spoiwowych można uzyskać HRB klasy 12,5 i 22,5 według normy prEN 13282-2, w przypadku spoiw twardniejących według normy prEN 13282-2, [16], oraz spoiwa drogowe klas 12,5 i 22,5, twardniejących według normy prEN 13282-1 [17]:

- HRB N1 w przypadku mieszanki o składzie – 10% masy cementu i 90% masy popiołu lotnego wapiennego,
- HRB N2 w przypadku mieszanki o składzie – 15-20% masy cementu i 80-85% masy popiołu lotnego wapiennego,
- HRB N3 i HRB E2 klasy 12,5 w przypadku mieszanek o składzie – 20-30% masy cementu i 70-80% masy popiołu lotnego wapiennego,

The results indicated that depending on binders composition, hardening of HRB of 12.5 and 22.5 classes, according to prEN 13282-2 [16] and prEN 13282-1 [17] respectively, can be obtained:

- HRB N1 for mixture containing 10% of cement and 90% of calcareous fly ash,
- HRB N2 for mixture containing 15-20% of cement and 80-85% of calcareous fly ash,
- HRB N3 and HRB E2 of 12.5 class for mixture containing 20-30% of cement and 70-80% of calcareous fly ash,
- HRB E3 for mixture containing 30-40% of cement and 60-70% of calcareous fly ash.

- HRB E3 w przypadku mieszanki o składzie – 30-40% masy cementu i 60-70% masy popiołu lotnego wapiennego.

Jak podano w Tablicy 10, również pozostałe wyniki oznaczeń cech fizycznych badanych mieszanek spełniają wymagania stawiane HRB.

3.3. SPOIWA HYDRAULICZNE Z UDZIAŁEM RÓŻNYCH POPIOŁÓW LOTNYCH

W Tablicach 12 - 13 przedstawiono wyniki oznaczeń właściwości fizycznych i mechanicznych spoiw hydraulicznych z dodatkiem mieszanin różnych popiołów lotnych. Badano serie spoiw przygotowanych: z mieszaniny popiołu wapiennego, krzemionkowego i popiołu z kotłów fluidalnych (spoiwa VIII - XI) oraz z mieszaniny popiołu wapiennego i popiołu z kotłów fluidalnych (spoiwa XII - XV). Spoiwa z mieszaniną popiołów wapiennych, krzemionkowych oraz popiołu z kotłów fluidalnych wykazują bardzo korzystne właściwości pucolanowo-hydrauliczne. Dobrane proporcje popiołów kształtują optymalne właściwości spoiw w zakresie narastania wytrzymałości, wodożądrości, wiązania i cech reologicznych. Odpowiednio zestawiona mieszanina tych popiołów może być efektywnie stosowana do produkcji hydraulicznych spoiw drogowych klas 5; 12,5; 22,5 spełniających wymagania norm prEN 13282 [16, 17]. Właściwości użytkowe spoiw w zakresie wodożądrości, wiązania i cech reologicznych można kształtować poprzez zmianę proporcji popiołów w ich mieszaninie do produkcji drogowego spoiwa hydraulicznego.

According to Table 10, physical properties of HRB containing calcareous fly ash also met the requirements of HRB.

3.3. HYDRAULIC BINDERS CONTAINING DIFFERENT KIND OF FLY ASHES

Physical and mechanical properties of hydraulic binders containing mix of different kind of fly ashes are presented in Tables 12 - 13. Binders containing a mix of calcareous fly ash, siliceous fly ash and FBC fly ash (Table 7: binders VIII - XI) and a mix of calcareous fly ash and FBC fly ash (Table 7: binders XII - XV) were examined. Binders with a mix of calcareous fly ash, siliceous fly ash and FBC fly ash demonstrate very good both pozzolanic and hydraulic properties. The chosen proportions of fly ashes allow designing optimal properties, i.e. strength development, water demand, setting and rheology. Properly composed mix of fly ashes can be efficiently used for production of 5, 12,5 and 22,5 HRB classes, which met criteria of prEN 13282 [16, 17]. The binders performance properties, including water demand, setting and rheology behavior, can be formed by change of fly ashes proportions.

Higher FBC fly ash content leads to higher water demand. This characteristic can be useful for instance in production of hydraulic binders with drying properties. The results given in Tables 12 - 13 demonstrate as well beneficial influence of activated (ground) calcareous fly ashes on strength and physical properties of binders.

Table 12. Physical properties of HRB with different kind of fly ashes according to Table 7
Tablica 12. Właściwości fizyczne HRB z dodatkiem różnych popiołów lotnych według Tablicy 7

Binder Spoivo	Water demand Wodożądrość [%]	Mortar consistency Rozpływ zaprawy [cm]	Initial setting time Początek wiązania [min]	Soundness Stałosć objętości [mm]
VIII	38.4	16.5	921	2
IX	45.6	17.0	905	1
X	38.5	13.9	421	0
XI	39.0	14.5	400	0
XII	42.8	10.4	370	1
XIII	42.0	12.1	370	0
XIV	50.4	10.0	535	2
XV	50.8	10.0	505	2

Table 13. Strength of HRB with different kind of fly ashes according to Table 7
 Tablica 13. Wytrzymałość HRB z dodatkiem różnych popiołów lotnych według Tablicy 7

Binder Spoivo	Compressive strength after specific numer of days Wytrzymałość na ściskanie po określonej liczbie dni [MPa]					Flexural strength after specific numer of days Wytrzymałość na zginanie po określonej liczbie dni [MPa]				
	2	7	28	56	90	2	7	28	56	90
VIII	1.3	4.4	7.1	8.8	9.8	–	1.2	2.2	2.3	2.4
IX	1.5	4.9	7.7	9.6	10.8	0.3	1.4	2.5	2.7	2.9
X	3.8	13.5	23.2	35.6	41.5	0.9	3.5	4.7	5.5	6.2
XI	4.1	14.8	24.0	37.2	42.4	1.0	3.7	4.9	5.5	6.1
XII	3.1	13.8	20.0	28.3	33.6	0.7	2.7	4.1	5.0	5.5
XIII	3.7	16.2	24.0	33.6	39.8	0.8	3.3	4.4	5.1	5.4
XIV	1.4	5.7	14.3	15.6	16.7	0.3	1.4	3.3	3.5	3.6
XV	1.5	6.5	12.2	14.8	16.6	0.4	1.7	2.8	3.1	3.2

Większy udział popiołu z kotła fluidalnego zapewnia wyższą wodozadporność, a tym samym przydatność do produkcji spoiv hydraulicznych, ulepszających właściwości osuszające. Wyniki zestawione w Tablicach 12 - 13 podkreślają również korzystny wpływ stosowania popiołów lotnych wapiennych, uzdatnionych przez domielenie na wytrzymałość spoiv i właściwości fizyczne.

4. WNIOSKI

Popiół lotny wapienny ze spalania węgla brunatnego, nie jest uwzględniany w normie betonowej PN-EN 206-1 jako aktywny dodatek typu II. Może być natomiast wykorzystany w budownictwie komunikacyjnym. Przedstawiona analiza obejmująca normy, aprobaty techniczne i inne wytyczne wykazała możliwości formalne i praktyczne zastosowania popiołów lotnych wapiennych w drogownictwie. Popioły lotne wapienne mogą być wykorzystane jako składnik hydraulicznych spoiv drogowych lub jako aktywny składnik mieszanek związanych spoiwem hydraulicznym.

Przeprowadzone badania z zastosowaniem popiołu lotnego wapiennego z Elektrowni Bełchatów wykazały bardzo dobrą przydatność tego popiołu do produkcji spoiv hydraulicznych. Z uwagi na wskaźniki aktywności K_{28} i K_{90} popiołu W znacznie przekraczające wartości wskaźników w przypadku popiołu krzemionkowego, udział popiołu wapiennego w spoivach wpływa w zauważalny sposób na proces twardnienia i poziom wytrzymałości.

4. CONCLUSIONS

According to concrete standard PN-EN 206-1, calcareous fly ash from lignite combustion is not allowed as a type II active addition. However, it can be applied in road construction. The analysis covering standards, technical approvals and other recommendations enumerated formal and practical possibilities of using calcareous fly ash in road construction. It can be applied as a constituent of HRB or as an active constituent of hydraulically bound mixtures.

The investigation, performed with the use of calcareous fly ash from Bełchatów Power Plant, demonstrated its usefulness for production of hydraulic binders. Due to K_{28} and K_{90} activity indices, which significantly exceed indices of siliceous fly ash, it can be stated that content of calcareous fly ash in binders has an effective influence on hardening process and strength results.

HRB of 5, 12.5 and 22.5 class, covering N and E types, are achieved with 5%, 10% and 25% cement addition to fly ash respectively.

The performance properties of road binders containing calcareous fly ash can be modified by addition of siliceous and FBC fly ashes. The proportions of these fly ashes allow designing optimal binder properties, i.e. strength development, water demand, setting and rheology.

Grinding activation of calcareous fly ashes is recommended to obtain the best efficiency of this type of fly ashes in HRB production.

Spoiwa drogowe klasy 5, 12,5 i 22,5 odmian HRB N i HRB E uzyskuje się przy dodatku cementu do popiołu odpowiednio 5%, 10% i 25%.

Cechy użytkowe spoiw drogowych z popiołów lotnych wapiennych można modyfikować przez dodatek popiołów krzemionkowych i popiołów z kotłów fluidalnych. Dobrane proporcje popiołów pozwalają kształtuwać optymalne właściwości spoiw w zakresie narastania wytrzymałości, wodożądrości, wiązania i cech reologicznych.

Wytyczne stosowania popiołów lotnych wapiennych do produkcji spoiw hydraulicznych powinny uwzględniać ich aktywację na drodze domielania.

Spoiwa z popiołu wapiennego z zawartością do 5% cementu mogą być użyte do zastosowań niekonstrukcyjnych, natomiast zawierające do 40% cementu – do produkcji cementów murarskich klas do 32,5 według obowiązującej normy.

INFORMACJE DODATKOWE

Praca była współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, nr projektu POIG 01.01.02-24-005/09.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] PN-EN 197-1:2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [2] Raport z zadania 2 Projektu Strukturalnego POIG 01.01.02.-24-005/09: Zmienność jakości popiołów i ich przydatności z uwagi na wymagania technologii cementu i betonu, Kraków, 2010, www.smconcrete.polsl.pl
- [3] Raport z zadania 5 Projektu Strukturalnego POIG 01.01.02.-24-005/09: Produkcja i badania cementów powszechnego użytku zawierających popiół lotny wapienny i określenie właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych (skala półtechniczna). Gliwice-Kraków, 2012, www.smconcrete.polsl.pl
- [4] Garbacik A., Baran T., Drożdż W.: Możliwości waloryzacji popiołów lotnych wapiennych pod kątem zastosowania w technologii cementu. XVIII Międzynarodowa Konferencja Popioły z Energetyki, Zakopane, 2011, 127 - 142
- [5] PN-EN 206-1:2003/A2:2006 Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność
- [6] PN-EN 450-1+A1:2009 Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
- [7] Pachowski J.: Popioły lotne i ich zastosowanie w budownictwie drogowym. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1976
- [8] Szczygielski T.: Coal combustion products in road construction. Proceedings of International Conference "EuroCoalAsh 2010", Copenhagen, 2010, 59 - 70
- [9] Ćwiąkała M., Korzeniowska J., Kraszewski C., Widuch A.: Soil stabilisation with the use of hydraulic road binders on the basis of brown coal fly ash. Roads and Bridges – Drogi i Mosty, 11, 3, 2012, 195 - 214
- [10] Papayianni I.: Use of calcareous ash in civil engineering. Proceedings of International Conference "EuroCoalAsh 2010", Copenhagen, 2010, 45 - 58
- [11] Feuerborn H.J., Müller B., Walter E.: Use of calcareous fly ash in Germany. Ash handling. 3.7. Analytics. Open information system "The best available and perspective nature protection technologies in the Russian power industry", osi.ecopower.ru

Calcareous fly ash binders, containing up to 5% of cement, can be used for non-structural applications. According to masonry cement standard, calcareous fly ash binders containing up to 40% of cement can be used for production of masonry cements up to 32.5 class.

ACKNOWLEDGEMENT

This paper was co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund. No. POIG 01.01.02-24-005/09 "Innovative cement based materials and concrete with high calcium fly ashes".

- [12] American Coal Ash Association: Fly ash facts for highway engineers. Report no. FHWA-IF-03-019 www.fhwa.dot.gov/pavement/recycling/fafacts.pdf
- [13] Baran T., Hawrot K., Żak O.: Wymagania stawiane popiołom lotnym wapiennym w istniejących normach i aprobatach technicznych. XVII Międzynarodowa Konferencja Popioły z Energetyki, Warszawa, 2010, 93 - 103
- [14] Sybilska D., Kraszewski C.: Ocena i badania wybranych odpadów przemysłowych do wykorzystania w konstrukcjach drogowych. Raport Techniczny IBDiM, Warszawa, 2004, www.gddkia.gov.pl/userfiles/articles/p/prace-naukowo-badawcze-zrealizow_3435//documents/tn-233.pdf
- [15] Kraszewski C.: Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym do dróg krajowych. Wymagania techniczne WT-5 Generalnej Dyrekcji Dróg Krajowych i Autostrad. Warszawa, 2010, www.gddkia.gov.pl/userfiles/articles/d/Dokumenty_techniczne/WT5.pdf
- [16] prEN 13282-2 Hydraulic road binders – Part 2: Composition, specifications and conformity criteria of normal hardening hydraulic road binders
- [17] prEN 13282-1 Hydraulic road binders – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria of rapid hardening hydraulic road binders
- [18] PN-EN 15368+A1:2010 Spoivo hydrauliczne do zastosowań niekonstrukcyjnych – Definicje, wymagania i kryteria zgodności
- [19] PN-EN 413-1:2011 Cement murarski – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności
- [20] PN-EN 14227-3:2005 Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym. Specyfikacja. Część 3: Mieszanki na popiołach lotnych
- [21] PN-EN 14227-4:2005 Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym. Specyfikacja. Część 4: Popioły lotne do mieszanek
- [22] PN-EN 14227-14:2006 Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym. Specyfikacja. Część 14: Grunty związane popiołami lotnymi
- [23] PN-S-06103:1997 Drogi samochodowe. Podbudowa z betonu popiołowego
- [24] PN-S-96035:1997 Drogi samochodowe. Popioły lotne
- [25] BN-71/8933-10 Drogi samochodowe. Podbudowa z gruntów stabilizowanych aktywnymi popiołami lotnymi
- [26] Garbacik A., Drożdż W.: Zgłoszenie patentowe: Bezcementowe spoiwo popiołowe, P.397488, 21/12/2011
- [27] PN-EN 1015-3:2000/A2:2007 Metody badań zapraw do murów – Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozpływwu)