

Właściwości cementów z udziałem granulowanego żużla wielkopiecowego różnego pochodzenia

PROPERTIES OF CEMENTS WITH BLAST FURNACE SLAG OF DIFFERENT
ORIGIN

Streszczenie

Możliwość zagospodarowania różnych materiałów odpadowych jako składników spoiwa stanowi od lat ważną przesłankę w rozwoju technologii cementu i betonu.

W prezentowanej pracy, która jest częścią projektu poświęconego wykorzystaniu żużli o różnym wieku składowania, przeprowadzono badania porównawcze żużli nagromadzonych przed 20 laty i żużli pozyskanych współcześnie. Sporządzono cementy zawierające od 5 do 50% żużla. Prześledzono wpływ żużli na przebieg wiązania i twardnienia cementów. Przeprowadzono badania właściwości użytkowych metodami standardowymi, jak również scharakteryzowano żużle i produkty hydratacji cementów z wykorzystaniem wielu technik badawczych analitycznych.

Jak można było przypuszczać, w przypadku żużla potwierdzono wysoce korzystny wpływ tego materiału na kształtowanie właściwości cementów. Pomimo zaobserwowanego efektu pewnego zmniejszenia aktywności materiału pozyskanego ze starych składowisk wyniki są również zadowalające. Wskazano sposób waloryzacji tego materiału i możliwości jego implementacji w przemysłowej produkcji cementu.

Abstract

The possibility of usage various waste materials as components of the binder has been an important premise in the development of cement and concrete technology since many years.

mgr inż. Wiktor Pacierpnik – Cemex Polska sp. z o.o. Cementownia Rudniki

prof. dr hab. inż. Wiesława Nocuń-Wczelik – Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych

In the presented work, which is part of a project devoted to the use of slags of various storage years, comparative studies of slag accumulated 20 years ago and slags acquired today have been carried out. Cements containing 5 to 50% of slag were prepared. The influence of slag on the kinetics and mechanism of setting and hardening of cements was investigated. The properties were tested using standard methods. Beside that slags and cement hydration products were characterized using standard and analytical research techniques,.

As could be assumed, in the case of slag from current production, the highly beneficial effect of this material on the properties of cements was confirmed. Despite the observed effect of some reduction in the activity of material obtained from old landfills, the results are also satisfactory. The method of valorization of this material and the possibilities of its implementation in the industrial cement production have been indicated.

1. Wprowadzenie

Światowy kryzys gospodarczy, który miał miejsce w roku 2008 spowodował zmniejszenie produkcji i sprzedaży cementu w Polsce. Jednakże w latach następnych można było obserwować zwiększenie zapotrzebowania rynku na cement i inne materiały budowlane. W roku 2011 nastąpił skokowy wzrost sprzedaży cementu w związku z inwestycjami towarzyszącymi przygotowaniom do mistrzostw Europy w piłce nożnej, które miały miejsce w Polsce i na Ukrainie w 2012 r.



Rys. 1. Sprzedaż cementu w Polsce w latach 2008–2016 [1–10]

W dniu 26 marca 2013, została opublikowana Decyzja Komisji Unii Europejskiej o numerze 406/2009/WE (wraz z późniejszymi poprawkami) ograniczająca w znacznym stopniu emisję dwutlenku węgla do atmosfery przez sektory nieobjęte systemem handlu uprawnieniami do handlu emisjami (tzw. „non-EU ETS”). Zakłada ona 30% zmniejszenie emisji dwutlenku węgla w tych sektorach do roku 2030. Ograniczenie to dotyczy w poważnym stopniu przemysłu cementowego, który dostarcza aż 5% światowej produkcji CO₂. W procesie produkcji cementu średnio 35% emisji wynika ze spalania paliwa, ale aż 50% pochodzi z procesu kalcynacji, zaś źródłem pozostałych 15% jest transport i energia elektryczna, co pokazano na rysunku 2 [12]. Dlatego też w celu zmniejszenia udziału emisji dwutlenku węgla na tonę cementu, laboratoria badawcze, instytucje normalizacyjne oraz producenci opracowują i doskonalą technologie cementów wieloskładnikowych, sięgając po różne zamienniki klinkieru i zwiększając ich udział w spoiwie. Działania te prowadzą do zmniejszenia współczynnika klinkierowego, a co za tym idzie do minimalizowania wskaźnika emisji dwutlenku węgla [11].

Wprowadzenie dyrektywy dotyczącej redukcji emisji CO₂ wpływa bezpośrednio na popyt na dodatki mineralne stosowane w produkcji cementu. Analizując rynek pod względem dostępności materiałów takich jak popioły lotne, czy granulowane żużle wielkopieczowe można zauważyć, że ich zużycie wzrasta od lat. Na rysunku 3 przedstawiono sumaryczne zestawienie surowców odpadowych zastosowanych do produkcji cementu, w przedziale od 1999 roku do 2011.



Rys. 2. Źródła dwutlenku węgla w procesie produkcji cementu [12]



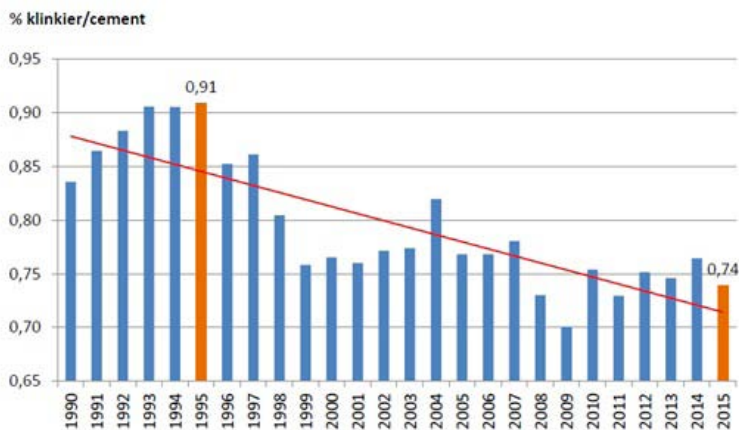
Rys. 3. Zużycie surowców odpadowych w przemyśle cementowym w 2011 r. [13]



Rys. 4. Zużycie surowców odpadowych w Polsce w latach 2011 oraz 2014 [13, 14]

Analizując powyższe trendy można zauważyć, że od momentu wstąpienia do Unii Europejskiej nastąpił znaczący wzrost zagospodarowania surowców odpadowych. Szczegółowe informacje dotyczące udziałów poszczególnych materiałów przedstawia rysunek 4 [12, 13].

Można zauważyć, że w roku 2011 zużycie poszczególnych materiałów odpadowych było większe niż w 2014, co wynika to z faktu, iż sprzedaż w 2011 r. wynosiła 18,7 miliona ton zaś w 2014 – 15,1 [15]. Niemniej jednak substytucja klinkieru była na podobnym poziomie i wynosiła odpowiednio 23,4 oraz 23,7%.



Rys. 5. Wskaźnik udziału klinkieru w cementach [14]

Wskaźnikiem opisującym udział zamienników w produkcji cementów, który również warto przeanalizować, jest % udział klinkieru w cemencie. Wykres przedstawiony na rysunku 4 obrazuje trend widoczny w przemyśle cementowym w Polsce. Jak można zaobserwować zaznacza się wyraźna tendencja spadkowa udziału klinkieru w cemencie. Jest ona wynikiem wprowadzania regulacji prawnych dotyczących emisji. Wraz ze zmianami prawnymi zmieniła się także charakterystyka rynku materiałów budowlanych, na której można znaleźć szerszą gamę rodzajów cementu. Jest to efektem wprowadzenia normy europejskiej 1997-1 w 1997 roku, z aktualizacją w 2012 roku. Składy normowe wybranych cementów przedstawiono w tabeli 1.

Od kilku lat Komitet Techniczny TC 51 w Europejskim Centrum Normalizacji (CEN) postuluje wprowadzenie nowych rodzajów cementów, w których udział materiału nie klinkierowego będzie większy. Będą to cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/C-M zawierające 50 do 64% klinkieru oraz do 50% mieszaniny dwóch składników: zmielonego kamienia wapiennego, żużla i popiołu lotnego krzemionkowego/pucolanowy naturalnej (7 różnych modyfikacji składu). W projekcie normy znalazł się również cement wieloskładnikowy CEM VI (dotychczasowy cement wieloskładnikowy CEM V zostanie przemianowany na cement żużlowo – pucolanowy). W składzie tego cementu znajdzie się klinkier i granulowany żużel wielkopiecowy oraz kamień wapienny lub krzemionkowy popiół lotny (3 warianty składu) [16, 17].

Tabela 1. Składy normowe wybranych cementów [17]

Główne rodzaje	Nazwa	Skład (udział w procentach masy)										Stanowisko odgrzewane	
		składniki główne											
		klinkier	żużel wielkopieco- wy	płk krzemionk- owy	puczolana			popioły lotne			gips pełny		wapien i
					natura lina	natura lina wypal- ana	Krzem dioxid w w	wapie- ny	L	LL			
K	S	Db	P	Q	V	W	T	L	LL				
CEM I	cement portlandzki	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM II	cement portlandzki żużlowy	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM III	cement hutniczy	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM V	cement wielokładniko- wy	40-64	18-30	-	←-----18-30-----→			-	-	-	-	0-5	
		20-38	31-49	-	←-----31-49-----→			-	-	-	-	0-5	

Wprowadzenie do praktyki przemysłowej nowych receptur, uwzględniających zwiększoną substytucję klinkieru wiąże się z koniecznością rozwiązania poważnych problemów. Pierwszy z nich dotyczy ilości surowców wtórnych o odpowiedniej jakości dostępnych na rynku. Zastosowanie popiołów lotnych krzemionkowych czy granulowanych żużli wielkopiecowych na szerszą skalę, co można było zaobserwować w ostatnich latach, napotyka na barierę podaży. Przemysł metalurgiczny i energetyka nie dostarcza, z wielu przyczyn, tych uznanych zamienników klinkieru w ilości i o jakości, jakie gwarantowałyby pokrycie zapotrzebowania ze strony przemysłu cementowego [19, 20, 21]. Dlatego powstała koncepcja sięgnięcia po zalegające na składowiskach zapasy zarówno popiołów, jak i żużli, które od wielu lat są traktowane jako odpad. Przydatność jednakże materiałów, które z pewnością uległy zmianom starzeniowych, takim jak reakcje hydratacji pod wpływem wody pochodzącej z granulacji, a także wody opadowej, czy procesy dewitryfikacji, wymaga weryfikacji doświadczalnej.

Prezentowana praca stanowi raport z badań porównawczych nad wykorzystaniem żużli nagromadzonych przed 20 laty i żużli pozyskanych współcześnie [22].

2. Materiały

W celu przeprowadzenia badań przygotowano trzy rodzaje granulowanego żużla wielkopiecowego, klinkier oraz gips. W pierwszej kolejności zastosowano żużel granulowany z bieżącej produkcji w Hucie ArcelorMittal Poland w Dąbrowie Górniczej. Następnie pobrano żużel składowany na hałdzie prz zakładowej przez okres około jednego roku. Ostatnią próbę stanowił wielkopiecowy żużel granulowany składowany na hałdzie przez około 20 lat. Żużle drugi i trzeci poddane zostały kruszeniu w kruszarce szczękowej marki CM model CBF 12, o wydajności 50 t/h. Tak rozdrobnione wstępnie materiały zostały uśrednione, a następnie wysuszone. Z zastosowaniem ujednorodnionych i wysuszonych żużli, klinkieru i gipsu przygotowano spoiwa cementowo-żużlowe w ilości po 4200g. Spoiwa zawierały odpowiednio 5, 10, 20, 30 i 50% granulowanego żużla wielkopiecowego [23]. Skład cementów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład spoiwa cementowo-żużlowego

Nr. Próby	Klinkier	żużel granulowany z produkcji bieżącej	żużel granulowany (do 1 roku składowania)	żużel granulowany składowany około 20 lat	Gips kawałkowy	SUMA
Lp.	%	%	%	%	%	%
1	90	0	5	0	5	100
2	85	0	10	0	5	100
3	75	0	20	0	5	100
4	65	0	30	0	5	100
5	45	0	50	0	5	100
6	90	5	0	0	5	100
7	85	10	0	0	5	100
8	75	20	0	0	5	100
9	65	30	0	0	5	100
10	45	50	0	0	5	100
11	90	0	0	5	5	100
12	85	0	0	10	5	100
13	75	0	0	20	5	100
14	65	0	0	30	5	100
15	45	0	0	50	5	100
16	95	0	0	0	5	100

Zestawy na poszczególne próbki spoiw zmielono w laboratoryjnym młynku kulowym o zakulowaniu certyfikowanym zgodnie z normą PN – 78/6731-11. Czas mielenia każdego zestawu wynosił 30 minut.

3. Metody badań

Cementy otrzymane w sposób podany w rozdziale 2 poddano następującym badaniom:

- oznaczenie składu chemicznego żużla, klinkieru oraz gipsu metodą fluorescencyjną w spektrometrze XRD z goniometrem marki Thermo ARL9800 – 043, próbki przygotowane za pomocą stapiarki Vulcano VAAMM.
- oznaczanie strat prażenia, zawartości chlorków, niezwiązanego tlenku wapnia, siarczanów, tlenku wapnia i innych oraz pozostałości nierozpuszczalnej, zgodnie z normą PN-EN 196-22005,
- oznaczanie początku oraz końca wiązania, stałości objętości oraz konsystencji normowej zgodnie z normą PN-EN 196-3+A1:2011,
- oznaczenie wytrzymałości po 2, 7 oraz 28 dniach twardnienia, zgodnie z normą PN-EN 196-1:2005, badanie wykonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej MATEST nr C089P100*1*05.

4. Wyniki badań

W prezentowanym rozdziale przedstawione są wyniki badań materiałów wyjściowych oraz otrzymanych cementów. W pierwszej części opracowane zostały badania zmierzające do scharakteryzowania składu chemicznego materiałów wyjściowych i spoiw. Następnie przedstawiono wyniki badania wytrzymałości, stałości objętości oraz czasów wiązania.

4.1. Badania składu chemicznego surowców i cementów

Badania składu chemicznego materiałów wyjściowych zostały przeprowadzone w celu sprawdzenia odmienności składu chemicznego zastosowanych żużli, jak również skontrolowania prawidłowości przygotowania mieszanek spoiwowych. Zestawienie wyników przedstawiono w tabeli 3.

Analizując skład chemiczny żużli użytych w badaniach można zauważyć znacząco wyższą zawartość tlenku żelaza o średnio 2 punkty procentowe w żuźlu składowanym na hałdzie przez okres 20 lat, co może wynikać z odmiennej technologii stosowanej w hucie żelaza w tym czasie. Zawartości pozostałych tlenków we wszystkich żużlach są na bardzo zbliżonym poziomie. W przypadku klinkieru szczególną uwagę należy zwrócić na bardzo niski poziom niezwiązanego tlenku wapnia wynoszący zaledwie 0,77%. Zawartość chloru w materiałach wyjściowych, jak też w próbkach będących przedmiotem badań znajduje się w przedziale 0,009-0,025%, co jest wartością bardzo małą.

Tabela 3. Skład chemiczny materiałów wyjściowych oraz cementów

opis próby	% żużel świeży	% żużel kruszony	% żużel ~20 lat (kruszony)	LOI	Części nierozp.	CaO [%]	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	MgO [%]	SO ₃ [%]	Cl [%]	Na ₂ O [%]	K ₂ O [%]	CaO free [%]
Próba 1	5			1,6	0,74	63,69	20,73	4,86	3,57	2,53	2,19	0,009	0,14	0,19	
Próba 2	10			1,53	0,17	62,37	21,86	4,59	3,48	3,89	2,05	0,023	0,11	0,06	
Próba 3	20			1,68	0,17	61,36	22,45	4,67	3,46	3,93	2,14	0,021	0,12	0,05	
Próba 4	30			1,49	1,6	59,08	24,1	4,95	3,08	4	2,22	0,021	0,17	0,06	
Próba 5	50			1,67	0,15	57,1	25,48	5,56	3,57	4,08	2,23	0,018	0,21	0,07	
Próba 6		5		1,49	0,11	52,53	29,18	5,81	2,71	4,23	2,29	0,021	0,17	0,06	
Próba 7		10		1,57	0,12	62,32	21,7	4,58	3,36	3,9	2,17	0,019	0,11	0,04	
Próba 8		20		1,58	0,15	61,23	22,67	4,64	3,26	3,93	2,02	0,02	0,11	0,04	
Próba 9		30		1,38	0,19	59,18	24,28	4,95	3,06	4	2,04	0,02	0,15	0,06	
Próba 10		50		1,3	0,12	57,17	25,93	5,2	2,86	4,07	2,04	0,02	0,18	0,07	
Próba 11			5	1,21	0,19	53,12	29,34	5,73	2,42	4,21	2,08	0,02	0,24	0,09	
Próba 12			10	1,7	0,18	62,35	21,6	4,51	3,46	3,9	1,97	0,02	0,1	0,04	
Próba 13			20	1,75	0,28	61,44	22,36	4,49	3,43	3,92	2,03	0,02	0,11	0,05	
Próba 14			30	1,96	0,4	59,3	28,36	4,58	3,44	3,97	2,09	0,022	0,07	0,14	
Próba 15			50	2,17	0,63	57,23	25,42	4,63	3,35	4,03	2,08	0,022	0,1	0,15	
Próba 16				2,69	0,82	52,64	28,8	4,8	3,23	4,16	2,26	0,025	0,21	0,15	
Żużel świeży						40,5	38,7	7,7	0,6	6,32	0,31		0,45	0,55	
Żużel kruszony						40,2	37,98	7,78	0,56	6,35	0,36		0,54	0,53	
Żużel ~20 lat						40,42	36,38	5,39	2,64	5,4	0,32		0,35	0,63	
Klinkier						66,26	21,81	5,1	3,48	1,64	0,36	0,01	0,1	0,18	0,77

*LOI (loss on ignition – straty prażenia)

W celu ustalenia zawartości fazy szklistej przeprowadzono badania na jej zawartość zgodnie z normą PN-B-19707:2013-10 załącznik E. wyniki tego badania zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4. Zawartość fazy szklistej

Typ żużla	Zawartość % fazy szklistej
Świeży	95,7
Kruszony	80,4
Składowany 20 lat	69,9

4.2. Badania wytrzymałości na ściskanie

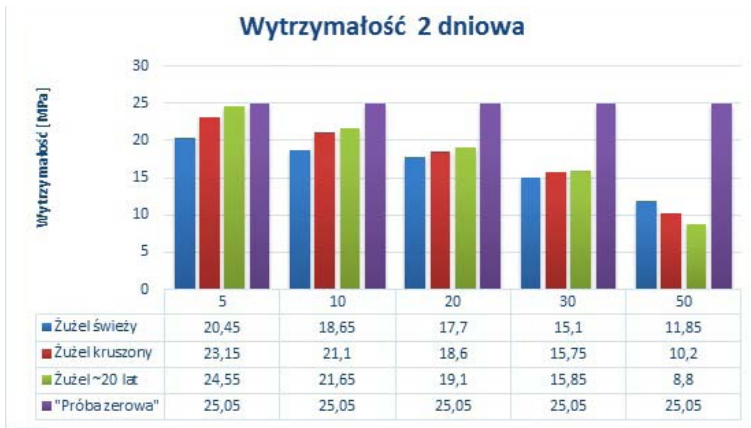
Dalszym etapem badań cementów było oznaczenie wytrzymałości na ściskanie po 2, 7 i 28 dniach twardnienia oraz czasów wiązania i stałości objętości. W tabeli 5 zamieszczono wyniki badań:

Tabela 5. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie, czasów wiązania oraz zmiany objętości

Nr	Skład(%)					Wytrzymałości średnie (MPa)			Początek wiązania (min)	Zmiana objętości (mm)
	Gips	Klinkier	Żużel kruszony	Żużel świeży	Żużel ~20 lat	po 2	po 7	po 28 dniach		
1	5	90	5			23,15	46,75	65,35	185	0,15
2	5	85	10			21,1	42,2	64,85	185	0,20
3	5	75	20			18,6	37,85	60,05	200	0,15
4	5	65	30			15,75	34,2	56,5	230	0,15
5	5	45	50			10,2	23,85	48,4	245	0,17
6	5	90		5		20,45	42,45	64,15	230	0,19
7	5	85		10		18,65	41	62,5	230	0,15
8	5	75		20		17,7	40,7	60,35	235	0,17
9	5	65		30		15,1	35,3	59,35	250	0,16
10	5	45		50		11,85	27,95	48,6	260	0,12
11	5	90			5	24,55	49,6	66	185	0,11
12	5	85			10	21,65	41,25	54,55	195	0,14
13	5	75			20	19,1	36,8	53,25	210	0,12
14	5	65			30	15,85	35,15	52,25	210	0,10
15	5	45			50	8,8	23,7	39,1	215	0,21
16	5	95				25,05	47,55	65,5	185	0,13

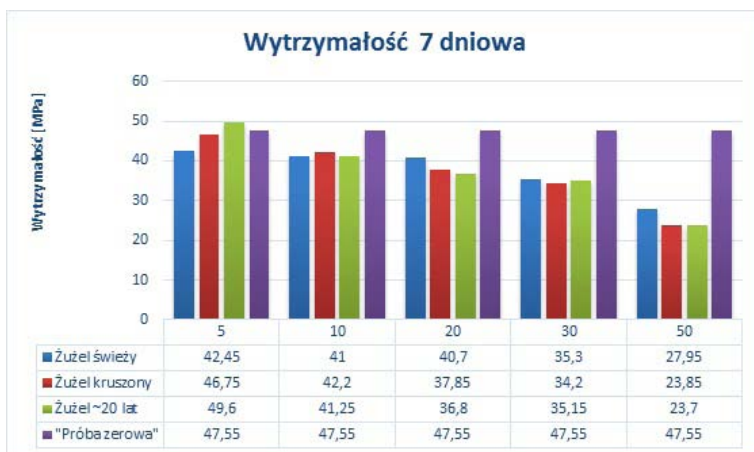
Jak można było się spodziewać, wytrzymałość malała wraz z wiekiem składowania oraz ze wzrostem udziału żużla.

Wyniki badań wytrzymałości pokazano również w formie graficznej na trzech wykresach (rysunki 5÷7) przedstawiających wartości średnie uzyskane po 2, 7 i 28 dniach twardnienia, w zależności od ilości oraz rodzaju zastosowanego żużla. Początek wiązania w przypadku wszystkich cementów mieści się w przedziale 185–260 min. Norma PN-EN 197-1:2011 określa, że minimalny czas początku wiązania nie może być krótszy niż 75 min w przypadku klasy wytrzymałości 32,5 oraz 60 w przypadku klasy 42,5. Zatem z przedstawionych w tabeli 5 danych wynika, że wszystkie poddawane badaniom mieszanki cementowe spełniają kryteria odnoszące się do początku wiązania. Należy także podkreślić, że wszystkie badane spoiwa charakteryzują się dobrą stałością objętości i wykazują rozszerzalność mniejszą niż 0,21mm. Wartości te wynikają najprawdopodobniej z bardzo niskiego poziomu niezwiązanego tlenu wapnia w klinkierze wynoszącego zaledwie 0,77%.



Rys. 6. Wytrzymałość cementów po 2 dniach twardnienia

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie po 2 dniach twardnienia wskazują wyraźnie, że wraz ze wzrostem ilości żużla wytrzymałość zmniejsza się. W przypadku próbek o zawartości żużla w ilości 50% obserwuje się spadek poniżej połowy w odniesieniu do wartości R_c dla cementu referencyjnego. Widać też, że żużel składowany przez około dwadzieścia lat i żużel kruszony zwiększa nieco wytrzymałość przy udziale do 20%, w porównaniu z żużlem z bieżącej produkcji. Natomiast wytrzymałość spoiw z 50% udziałem żużla jest najbardziej zredukowana w przypadku żużla składowanego 20 lat.



Rys. 7. Wytrzymałość cementów po 7 dniach twardnienia

Analizując wytrzymałości po 7 dniach twardnienia można zauważyć podobne zależności jak w przypadku próbek 2 dniowych. Nie da się określić w jednoznaczny sposób wpływu wieku żużla na wytrzymałość produktu. W przypadku 5% dodatku żużla składowanego przez okres 20 lat widać bardzo ciekawą zależność – wytrzymałość wzrasta nawet powyżej wytrzymałości cementu referencyjnego. Natomiast w przypadku próbek o zawartości 50% żużla obserwuje się mniejszą różnicę w odniesieniu do wartości R_c dla cementu referencyjnego, ale też wytrzymałość spoiw z 50% udziałem żużla jest najbardziej zredukowana w przypadku żużla składowanego 1 rok i 20 lat.



Rys. 8. Wytrzymałość cementów po 28 dniach twardnienia

Wytrzymałości po 28 dniach twardnienia (rysunek 8) wskazują na wyraźne powiązanie wieku składowania żużla z zawartością w spoiwie, jako czynnikami kształtującymi wytrzymałość, z tym, że 5% dodatek żużla praktycznie nie zmienia wytrzymałości – działa jak substytut klinkieru. Wraz ze wzrostem udziału wytrzymałość cementu z dodatkiem

żużla składowanego przez 20 lat redukuje się w większym stopniu, co jest widoczne szczególnie przy substytucji na poziomie 50%. Różnice wytrzymałości są jednakże znacznie mniejsze niż stopień zastąpienia klinkieru żużlem.

Porównanie wyników wytrzymałości po 2, 7 i 28 dniach twardnienia wskazuje na pewne opóźnienie hydratacji żużla w środowisku zaczynu cementowego – wytrzymałości po 2 dniach twardnienia są znacznie bardziej zredukowane w porównaniu z materiałem kontrolnym, niż wytrzymałości po 7, a zwłaszcza po 28 dniach. Wzrost udziału żużla, szczególnie do 50%, świadczy o „efekcie rozcieńczenia” cementu składnikiem o mniejszej aktywności, co skutkuje zmniejszeniem wytrzymałości w porównaniu z materiałem kontrolnym. W tym przypadku widoczne jest też zmniejszenie aktywności materiału zdeponowanego 20 lat temu, pochodzącego ze składowiska otwartego, pomimo wstępnego kruszenia i suszenia. Żużel zalegający około roku na składowisku odznacza się większą aktywnością, niewiele ustępując materiałowi z bieżącej produkcji.

5. Podsumowanie

Przegląd rynku pod względem dostępności materiałów ubocznych wyraźnie wskazuje na konieczność sięgnięcia po alternatywne źródła, w tym takie jak opisywany żużel składowany przez dekady. Analiza trendu współczynnika klinkierowego oraz projekt nowelizacji normy PN EN 197-1 wskazuje na zmniejszanie w najbliższych latach ilości klinkieru w cementach.

Niezależnie od czasu składowania można wykorzystywać żużel składowany przez długi czas jako składnik cementów hutniczych czy portlandzkich żużlowych typu CEM III/A 32,5N, CEM II/A-S, CEM II/B-S w klasie wytrzymałości 32,5N, 32,5R, oraz 42,5N i 42,5R.

Literatura

- [1] Stowarzyszenie Producentów Cementu, Sprawozdanie statystyczne SPC dla zakładów Cementowych za miesiąc grudzień 2009
- [2] Stowarzyszenie Producentów Cementu, Sprawozdanie statystyczne SPC dla zakładów Cementowych za miesiąc grudzień 2010
- [3] Stowarzyszenie Producentów Cementu, Sprawozdanie statystyczne SPC dla zakładów Cementowych za miesiąc grudzień 2011
- [4] Stowarzyszenie Producentów Cementu, Sprawozdanie statystyczne SPC dla zakładów Cementowych za miesiąc grudzień 2012
- [5] Stowarzyszenie Producentów Cementu, Sprawozdanie statystyczne SPC dla zakładów Cementowych za miesiąc grudzień 2013
- [6] Stowarzyszenie Producentów Cementu, Sprawozdanie statystyczne SPC dla zakładów Cementowych za miesiąc grudzień 2014
- [7] Stowarzyszenie Producentów Cementu, Sprawozdanie statystyczne SPC dla zakładów Cementowych za miesiąc grudzień 2015
- [8] Stowarzyszenie Producentów Cementu, Sprawozdanie statystyczne SPC dla zakładów Cementowych za miesiąc grudzień 2016
- [9] Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2017 przemysł cementowy w liczbach
- [10] Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2018 przemysł cementowy w liczbach
- [11] M. Islam, S. Islam, A. Rahman, A. Das, Strength Behavior of Mortar Using Slag as Partial Replacement of Cement, *MIST Journal of Science and Technology*, 2(1), 02/2011
- [12] <http://www.cement.org.au/SustainabilityNew/ClimateChange/CementEmissions.aspx> (odwiedzona 24.05.2018)

- [13] A. Duczowska-Kądziel, J. Duda, Odpady komunalne i przemysłowe alternatywnymi surowcami i paliwami w procesie produkcji cementu, Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Nr 18 (lipiec – wrzesień), Warszawa-Opole 2014, 174-178
- [14] B. Środa, Przemysł cementowy w Gospodarce o Obiegu Zamkniętym, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Konferencja: Surowce dla gospodarki Polski 23.05.2017
- [15] http://www.polskicement.pl/aktualnosc/W_2015_roku_wzrost_sprzedazy_cementu_w_Polsce_do_16 mln_ton-308 (odwiedzona 20.05.2018)
- [16] Z. Giergiczny, M. Szybilski; Nowelizacja normy EN 197-1 – trójskładnikowe cementy powszechnego użytku o niskiej zawartości klinkieru portlandzkiego, Materiały Budowlane, Materiały Budowlane 11/2014, 3-5
- [17] A. Bobrowski, M.Gawlicki, A. Łagosz, G. Łój, W. Nocuń-Wczelik (red.), Cement. Metody badań. Wybrane kierunki stosowania, wyd. AGH, Kraków 2015
- [18] EN 197-1:2011 Cement- Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [19] K. Synowiec, Właściwości cementów popiołowo -żuźlowych o nienormowym składzie, zawierających popiół lotny wapienny, Budownictwo i Architektura 12(3), (2013) 215-222
- [20] J. Sitko , Technologie utylizacji żużli metalurgicznych – studium literaturowe, Systemy wspomagania w inżynierii produkcji, Inżynieria Systemów technicznych 2(8)/2014, 200-210
- [21] A. Dubey, R. Chandak, R.K. Yadav, Effect of blast furnace slag powder on compressive strength of concrete, International Journal of Scientific & Engineering Research, 3(7) 2012,168-171
- [22] L. Han – Seung , W. Xiao-Yong , Z. Li-Na , K. Kyung-Taek, Analysis of the Optimum Usage for the compressive strength of concrete, Materials 2015, 8, 1212-1229
- [23] M. Shariq, J. Prasad, A.K. Ahuja, Strength development of cement mortar and concrete incorporating GGBFS, Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing), 9(1), 2008, 61-74