

dr inż., Beata Jaworska
Politechnika Warszawska
inż., Jakub Józefczuk
Politechnika Warszawska
mgr inż., Dominika Stańczak
Politechnika Warszawska
dr inż., Maja Kępniak
Politechnika Warszawska

Wpływ skarbonatyzowanego drobnego kruszywa z recyklingu zapraw o różnych współczynnikach w/c na wybrane właściwości mechaniczne zaprawy

Influence of carbonated fine aggregate from recycled mortars with different w/c ratios on selected mechanical properties of mortar

Streszczenie

Efekt cieplarniany wynikający z emisji CO₂ stanowi jedno z kluczowych wyzwań związanych ze zmianami klimatu. Przemysł budowlany odpowiada za około 39% globalnych emisji CO₂, dlatego poszukuje się metod ich redukcji, m.in. poprzez sekwestrację CO₂ w materiałach budowlanych. Kompozyty cementowe mogą wiązać CO₂ w procesie karbonatyzacji, co przyczynia się do zmniejszenia ich śladu węglowego. W pracy przeanalizowano możliwość sekwestracji CO₂ przez kruszywo z recyklingu oraz oceniono wpływ skarbonatyzowanego kruszywa na właściwości mechaniczne zapraw cementowych. Przeprowadzono badania ilości pochłoniętego CO₂ oraz analizę wytrzymałości zapraw zawierających 10% skarbonatyzowanego kruszywa po 28 i 90 dniach pielęgnacji. Przygotowano szesnaście kompozytów, w których część naturalnego kruszywa zastąpiono kruszywem z recyklingu uzyskanym z betonów o różnym współczynniku w/c. Połowa próbek zawierała kruszywo skarbonatyzowane, a połowa niesarbonatyzowane. Zaprawa normowa posłużyła jako punkt odniesienia. Po 90 dniach wytrzymałość na zginanie i ściskanie wzrosła we wszystkich próbkach w porównaniu do 28 dni, przy czym wpływ karbonatyzacji kruszywa był bardziej widoczny na wcześniejszym etapie dojrzewania. Po 28 dniach próbki ze skarbonatyzowanym kruszywem wykazywały wyższą wytrzymałość na zginanie, szczególnie w przypadku próbek z kruszywem z zapraw o w/c = 0,40–0,55. Po 90 dniach różnice te zmniejszyły się, co sugeruje, że naturalne dojrzewanie betonu wyrównuje właściwości mechaniczne. Wytrzymałość na ściskanie wzrosła

w mniejszym stopniu niż na zginanie. Po 28 dniach karbonatyzowane kruszywo miało umiarkowany wpływ na jej poprawę, jednak po 90 dniach wartości dla próbek z kruszywem skarbonatyzowanym i nieskarbonatyzowanym były zbliżone. Wzrost wytrzymałości na ściskanie po 90 dniach wynosił 3–10%, a wpływ karbonatyzacji był mniej wyraźny. Próbką referencyjną osiągała najwyższe wartości, co wskazuje, że karbonatyzacja kruszywa nie zawsze kompensuje wpływ niższego w/c na wytrzymałość. Karbonatyzacja kruszywa przyspiesza poprawę właściwości mechanicznych w krótkim okresie, ale w dłuższym czasie procesy hydratacji spoiwa wyrównują jej efekt. Wyniki wskazują, że może poprawiać wytrzymałość na zginanie, lecz jednocześnie osłabiać zdolność materiału do przenoszenia obciążeń ściskających.

Abstract

The greenhouse effect caused by CO₂ emissions is one of the key challenges related to climate change. The construction industry is responsible for approximately 39% of global CO₂ emissions; thus, methods of reducing these emissions are being sought, including CO₂ sequestration in building materials. Cementitious composites can bind CO₂ through carbonation, contributing to a reduced carbon footprint. This study analyzed the potential for CO₂ sequestration by recycled aggregate and assessed the impact of carbonated aggregate on the mechanical properties of cement mortars. The amount of absorbed CO₂ and the strength of mortars containing 10% carbonated aggregate were tested after 28 and 90 days of curing. Sixteen composite mixtures were prepared, in which part of the natural aggregate was replaced with recycled aggregate obtained from concretes with different water-to-cement (w/c) ratios. Half of the samples contained carbonated aggregate, and the other half non-carbonated. Standard mortar was used as a reference. After 90 days, flexural and compressive strengths increased in all samples compared to those tested at 28 days, with the effect of carbonation being more pronounced at the earlier curing stage. After 28 days, mortars with carbonated aggregate exhibited higher flexural strength, particularly in samples containing aggregate from mortars with w/c = 0.40–0.55. After 90 days, these differences diminished, suggesting that natural curing processes tend to balance mechanical properties over time. The increase in compressive strength was less significant than in flexural strength. After 28 days, carbonated aggregate had a moderate impact on improving compressive strength, but after 90 days, values for samples with carbonated and non-carbonated aggregates were similar. The increase in compressive strength after 90 days ranged from 3–10%, with the influence of carbonation being less distinct. The reference sample achieved the highest strength values, indicating that aggregate carbonation does not always compensate for the reduced strength associated with lower w/c ratios. While carbonation accelerates the short-term improvement of mechanical properties, prolonged binder hydration tends to level out its effects. The results suggest that carbonation may enhance flexural strength but may also reduce the material's ability to bear compressive loads.

1. Wprowadzenie

Do chwili obecnej globalna antropogeniczna emisja dwutlenku węgla (CO₂) osiągnęła bezprecedensowy poziom w historii ludzkości, wynosząc około 37,5 miliarda ton

w 2022 roku [1]. Przemysł cementowy stanowi drugie co do wielkości źródło emisji CO₂, odpowiadając za ponad 7% całkowitych emisji antropogenicznych [2]. W tym kontekście technologia wychwytu, wykorzystania i składowania dwutlenku węgla (CCUS) jest wskazywana jako jedna z kluczowych strategii ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz łagodzenia skutków zmian klimatu [3]. Jedną z najbardziej obiecujących metod w ramach CCUS jest karbonatyzacja mineralna, polegająca na reakcji CO₂ z wapniem (Ca) lub magnezem (Mg) obecnym w minerałach krzemianowych oraz alkalicznych odpadach przemysłowych. Proces ten może być prowadzony zarówno in situ (pod powierzchnią gruntu), jak i ex situ (na powierzchni), prowadząc do powstania trwałych, termodynamicznie stabilnych węglanów wapnia lub magnezu [4,5]. Technologia ta nie tylko umożliwia trwałe unieruchomienie CO₂, ale także pozwala na zagospodarowanie odpadów stałych poprzez ich przekształcenie w wartościowe surowce nieorganiczne i chemikalia. W ostatnich latach karbonatyzacja mineralna zyskała szczególne znaczenie w kontekście produkcji zrównoważonych materiałów budowlanych [6].

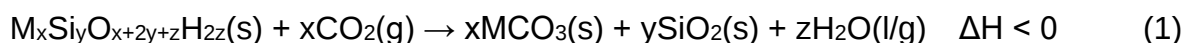
Produkcja konwencjonalnego betonu portlandzkiego wiąże się ze znacznym zużyciem cementu oraz kruszyw naturalnych (głównie żwiru i piasku), co generuje poważne deficyty zasobów mineralnych oraz emisje sięgające średnio około 0,93 kg CO₂ na każdy 1 kg cementu [7]. W tym kontekście zastępowanie cementu oraz kruszyw naturalnych materiałami pochodzącymi z odpadów budowlanych i rozbiórkowych (CDW) stanowi skuteczny sposób redukcji śladu węglowego produkcji betonu oraz zmniejszenia presji na eksploatację zasobów naturalnych. W szczególności, zastosowanie recyklingowanego kruszywa betonowego (RCA) oraz sproszkowanego, stwardniałego cementu (RHCP) pochodzących z CDW może istotnie złagodzić wymienione problemy. Dodatkowo, ponowne wykorzystanie odpadów budowlanych sprzyja redukcji ich składowania na wysypiskach [8]. Niemniej jednak, materiały recyklingowe, takie jak RCA i RHCP, wykazują istotne ograniczenia w zakresie właściwości fizycznych i mechanicznych w porównaniu do konwencjonalnych komponentów betonu. Przykładowo, RCA charakteryzuje się obniżoną gęstością objętościową, zwiększoną absorpcją wody oraz wyższym wskaźnikiem kruszenia, co wynika z obecności starej, przylegającej zaprawy oraz rozbudowanych stref przejściowych (ITZ) [9]. Z kolei RHCP odznacza się niższą reaktywnością hydratacyjną i większym zapotrzebowaniem na wodę zarobową, co ogranicza jego efektywność w mieszankach betonowych [10].

Jednym z kierunków poprawy właściwości RCA i RHCP jest ich modyfikacja z wykorzystaniem karbonatyzacji mineralnej. W procesie tym dochodzi do reakcji CO₂ z fazami mineralnymi takimi jak wodorotlenek wapnia (CH), uwodnione krzemiany wapnia (C-S-H), krzemian dwuwapniowy (C₃S), krzemian trójwapniowy (β-C₂S) oraz niezhydratyzowany klinkier portlandzki. Skutkuje to formowaniem stabilnych węglanów, które mogą skutecznie wypełniać pory i mikropęknięcia w starych zaprawach lub kruszywach, przyczyniając się do poprawy ich struktury i trwałości [11]. Dodatkowo, karbonatyzacja mineralna pozwala na skuteczne wiązanie znacznych ilości CO₂, co przekłada się na jego redukcję w atmosferze.

Od momentu zaproponowania koncepcji karbonatyzacji CO₂ przez Seiftriza, prowadzone są liczne badania mające na celu zastosowanie tej technologii w produkcji betonu oraz ocenę jego potencjału jako efektywnego pochłaniacza dwutlenku węgla [12,13].

1.1. Mineralna karbonatyzacja

Mineralna karbonatyzacja, rozwijana od lat 90. XX wieku jako alternatywna technologia składowania CO₂, opiera się na odwzorowaniu naturalnych procesów wietrzenia skał krzemianowych [14]. Proces ten polega na reakcji pomiędzy wodą zawierającą rozpuszczony CO₂ a minerałami krzemianowymi oraz odpadami stałymi zawierającymi jony metali ziem alkalicznych, takie jak magnez (Mg²⁺) i wapń (Ca²⁺). W wyniku tej reakcji dochodzi do powstania stabilnych, nierozpuszczalnych węglanów (równanie (1)):



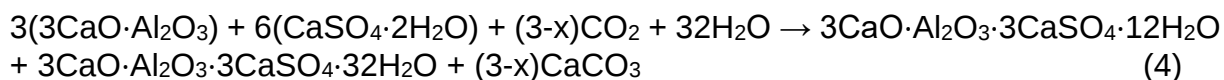
gdzie M = Mg, Ca, Fe

Reakcja ta charakteryzuje się ujemną zmianą swobodnej energii entalpii, co wskazuje na jej termodynamiczną spontaniczność oraz egzotermiczny charakter. Standardowa molowa energia swobodna tworzenia węglanów mineralnych mieści się w zakresie od 60 do 180 kJ/mol i jest niższa niż energia swobodna CO₂, co dowodzi, że węglany stanowią bardziej stabilną formę składowania węgla niż sam gazowy dwutlenek węgla. Z tego względu, tworzenie węglanów wapnia uznaje się za proces termodynamicznie korzystny, zapewniający trwałe i odporne na wyciek składowanie CO₂ [14].

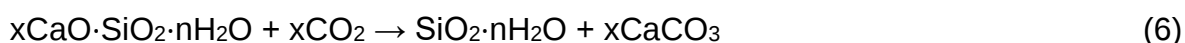
1.2. Mineralna karbonatyzacja w recyklingowanych materiałach na bazie cementu

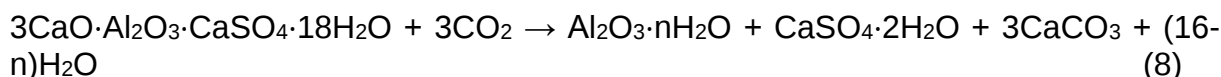
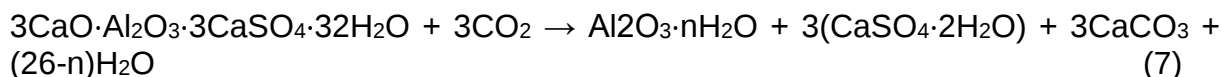
W procedurze karbonatyzacji recyklingowanych materiałów na bazie cementu, CO₂ reaguje z klinkierem portlandzkim (3CaO·SiO₂, C₃S; 2CaO·SiO₂, β-C₂S; 3CaO·Al₂O₃, C₃A; 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, C₄AF) oraz jego produktami hydratacji, takimi jak wodorotlenek wapnia (Ca(OH)₂, CH), amorficzne uwodnione krzemiany wapnia (xCaO·ySiO₂·zH₂O, C-S-H), uwodnione fazy glinokrzemianowe i siarczanowe (3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·n(12,30~32)H₂O) [15], głównie tworząc gęstą mikrostrukturę C-S-H z CaCO₃ (CC) i żelem krzemionkowym (SiO₂·nH₂O) [16]. Równania (2)-(8) przedstawiają reakcje jakie zachodzą podczas karbonatyzacji klinkieru portlandzkiego oraz produktów jego hydratacji [17,18].

Klinkier portlandzki:



Produkty hydratacyjne C₃S, β-C₂S, C₃A i C₄AF:





Rysunek 1 przedstawia potencjalne ścieżki reakcji CO_2 z recyklingowanymi materiałami na bazie cementu [19]. Po pierwsze, H_2CO_3 , HCO_3^- i CO_3^{2-} powstają w wyniku transportu i rozpuszczania CO_2 , które stanowią kluczowy etap wczesnej karbonatyzacji mineralnej; wraz ze wzrostem produktu karbonatyzacji, Ca^{2+} i CO_3^{2-} wytrącają węglan wapnia, co staje się nowym etapem kontrolującym. W związku z tym stężenie CO_2 , ciśnienie gazu, temperatura oraz czas karbonatyzacji wpływają na dyfuzję CO_2 oraz wytrącanie węglanu wapnia, które są związane z pochłanianiem CO_2 i stopniem karbonatyzacji [20].



Rys.1. Ścieżki reakcji CO_2 z recyklingowanymi materiałami na bazie cementu [19].

1.3. Czynniki wpływające na efektywność mineralnej karbonatyzacji

Skuteczność mineralnej karbonatyzacji zależy od wielu czynników technologicznych. Stężenie i ciśnienie CO_2 są kluczowymi parametrami. Badania wykazały, że najwyższą efektywność karbonatyzacji RCA osiąga się przy stężeniach CO_2 rzędu 20–60% oraz ciśnieniu około 0,1 MPa [21,22]. Powyżej tej granicy dalszy wzrost stężenia nie zwiększa absorpcji, a wręcz może pogarszać właściwości materiału, np. poprzez tworzenie barier dyfuzyjnych w wyniku nadmiernego wytrącania CaCO_3 [22].

Kolejnym istotnym czynnikiem jest wilgotność względna, która powinna mieścić się w przedziale 50–70%. Przy niższych wartościach następuje niedostateczna aktywacja jonów, natomiast przy zbyt wysokiej wilgotności ograniczona zostaje dyfuzja CO_2 w porach materiału [23,24]. Wpływ na mineralną karbonatyzację ma także stosunek ciecz-ciało stałe (L/S). Optymalna wartość 0,15 sprzyja równomiernemu przebiegowi reakcji i odpowiedniemu nasyceniu wilgocią bez blokowania porów [24].

Temperatura również odgrywa istotną rolę. Zwiększenie jej do poziomu 20–50°C przyspiesza kinetykę reakcji, skracając czas potrzebny do osiągnięcia wysokiego stopnia karbonatyzacji (nawet 85% w 72 godziny przy 99,5% CO_2) [21].

Na efektywność mineralnej karbonatyzacji silnie wpływa także wielkość cząstek. Mniejsze frakcje RCA (np. 0,63–1,25 mm) cechują się większą powierzchnią reaktywną, co przekłada się na 33,1% wyższy stopień absorpcji CO_2 po karbonatyzacji [22].

1.4. Zmiany właściwości mechanicznych po karbonatyzacji

Zastosowanie karbonatyzacji mineralnej przekłada się bezpośrednio na poprawę właściwości wytrzymałościowych zarówno samego kruszywa, jak i betonu z jego udziałem. Beton zawierający nieskarbonatyzowane RCA wykazuje wyraźne

pogorszenie właściwości mechanicznych, w tym nawet o 30–40% niższą wytrzymałość na ściskanie w porównaniu do betonu z kruszywem naturalnym [2]. W badaniu Wang i in. [25] wykazano, że beton ze skarbonatyzowanym RCA charakteryzował się wyższą o 17,5% wytrzymałością na ściskanie w porównaniu do betonu zawierającego niesarbonatyzowane kruszywo. Z kolei Luo i in. [26] zauważyli, że przy zamianie 30–100% kruszywa naturalnego skarbonatyzowanym RCA, wytrzymałość betonu utrzymywała się na poziomie zbliżonym do referencyjnego (ok. 44 MPa).

W odniesieniu do RHCP, Lu i in. [27] stwierdzili, że skarbonatyzowany proszek cementowy może pełnić funkcję aktywnego dodatku mineralnego. Przy zastosowaniu 30% skarbonatyzowanego RHCP w zaprawie cementowej, uzyskano 12,6% wyższą wytrzymałość na ściskanie oraz 8–10% wyższą wytrzymałość na zginanie w porównaniu do zaprawy z RHCP bez karbonatyzacji. Dodatkowo, według Wu i in. [28], wytrzymałość na zginanie betonu ze skarbonatyzowanym RHCP wzrosła o 17,5% w porównaniu z betonem referencyjnym.

Poprawa wytrzymałości mechanicznej po karbonatyzacji wynika przede wszystkim z tworzenia stabilnych węglanów wapnia (CaCO_3), które wypełniają pory i mikropęknięcia w starej zaprawie, co zmniejsza porowatość i zwiększa gęstość materiału. Dodatkowo, karbonatyzacja powoduje restrukturyzację faz C-S-H oraz tworzenie żelu krzemionkowego, co wpływa korzystnie na mikrostrukturę [16].

2. Cel i zakres badań

2.1 Cel badań

Celem przeprowadzonych badań było określenie potencjału sekwestracji CO_2 przez drobne kruszywo pochodzące z recyklingu zapraw cementowych o różnych współczynnikach wodno-cementowych (w/c) oraz ocena wpływu skarbonatyzowanego kruszywa na wybrane właściwości mechaniczne zapraw cementowych. W szczególności skupiono się na analizie wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw zawierających 10% skarbonatyzowanego kruszywa po 28 i 90 dniach dojrzewania.

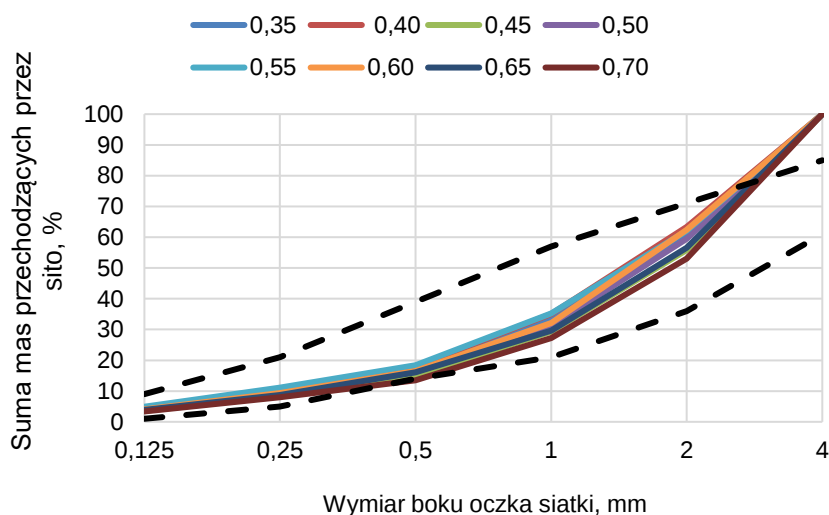
Program badawczy podzielono na trzy etapy. W pierwszym etapie przygotowano zaprawy cementowe o różnych współczynnikach wodno-cementowych i po okresie dojrzewania pokruszono mechanicznie. Następnie pokruszone zaprawy poddano karbonatyzacji i obliczono ilość pochłoniętego przez kruszywo dwutlenku węgla. W ostatnim etapie przygotowano zaprawy cementowe zawierające skarbonatyzowane kruszywo i zbadano wybrane właściwości materiałowe.

2.2 Materiały

W ramach przeprowadzonych badań do opracowania i wykonania badanych składów zapraw jako spoiwo zastosowano cement CEM V/A (S-V) 42,5 N-LH/HSR/NA (ECOPlanet 5A, Holcim) o gęstości $3,02 \text{ kg/m}^3$, zgodny z wymogami określonymi w normie PN EN 197-1:2011. Do wykonania mieszanek użyto piasek normowy, zgodny z wymaganiami normy PN EN 12620 oraz wodę wodociągową zgodną z normą PN EN 1008. Do modyfikacji zapraw użyto drobnego kruszywa z recyklingu o współczynnikach wodno-cementowych 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60, 0,65, 0,70. Na Rysunku 2 przedstawiono uziarnienie zastosowanego drobnego kruszywa z recyklingu.

Wszystkie badane serie próbek charakteryzowały się tym samym stosunkiem wodno-cementowym ustalonym na poziomie 0,5. Składy ilościowe zapraw będących przedmiotem badań zestawiono w Tabeli 2.

W badanych próbkach zastąpiono 10% wag. piasku normowego drobnym kruszywem z recyklingu. Zaprawy zawierające nieskarbonatyzowane kruszywo z recyklingu oznaczono symbolami **ZR-w/c-N** (gdzie ZR – zaprawa recyklingowa, w/c – odpowiedni współczynnik w/c, N - nieskarbonatyzowane), natomiast zaprawy ze skarbonatyzowanym kruszywem – **ZR-w/c-C** (gdzie C - skarbonatyzowane). Zostało przygotowanych łącznie szesnaście kompozytów. Ośmiu składów z kruszywem nieskarbonatyzowanym oraz osiem składów z kruszywem skarbonatyzowanymi. Punktem odniesienia była zaprawa normowa (**REF**) niemodyfikowana.



Rys. 2. Krzywa uziarnienia stosowanego kruszywa z recyklingu o różnych współczynnikach w/c wraz z normową krzywą uziarnienia.

Tabela 1. Składy badanych zapraw wyrażone w kg na 1 m³.

Komponent	REF	ZR
Cement (ECOPlanet 5A)	510	510
Piasek normowy	1531	1378
Kruszywo z recyklingu	-	153
Woda	255	255

W przypadku każdego rozpatrywanego składu wykonano 6 próbek w kształcie prostopadłościanu (beleczek) o wymiarach 40 x 40 x 160 mm, na których następnie wykonano oznaczenia wytrzymałości na zginanie i ściskanie. Próbki były pielęgnowane w wodzie aż do momentu badania wybranych właściwości mechanicznych. Przed zaformowaniem zapraw wykonano oznaczenie ich plastyczność.

3. Metodyka badawcza

Program badań opierał się na wprowadzeniu CO₂ w drobne kruszywo cementowe, otrzymane przez kruszenie zapraw o różnych współczynnikach wodno-cementowych,

a następnie przygotowaniu zapraw zawierających te kruszywa i określeniu wpływu substytucji piasku normowego kruszywem z recyklingu na wybrane właściwości technologiczne i mechaniczne. W ramach badań właściwości technologicznych mieszanek wykonano oznaczenie plastyczności. W ramach badań właściwości mechanicznych zapraw wykonano oznaczenia wytrzymałości na zginanie i ściskanie w 28 i 90 dniu pielęgnacji. Procedury badań omówiono poniżej.

3.1 Karbonatyzacja kruszyw

Kruszywa z recyklingu otrzymane z zapraw o różnych współczynnikach wodno-cementowych poddano karbonatyzacji, w zamkniętym zbiorniku ciśnieniowym, w którym zastosowano gazowy CO₂ (99,8%) pod ciśnieniem 4,5 atm. Na podstawie różnicy mas próbek kruszyw, ważonych przed i po karbonatyzacji określono ilość pochłoniętego dwutlenku węgla.

3.2 Badanie plastyczności metodą stolika rozplwyu

Badanie według normy PN-EN 1015-3 polega na pomiarze rozplwyu mieszanki na płaskiej płycie poddanej wstrząsom.

3.3 Badanie wytrzymałości na zginanie

Wytrzymałość zaprawy na zginanie jest określana przez trzypunktowe obciążenie stwardniałych, uformowanych w kształcie prostopadłościanów próbek, aż do zniszczenia zgodnie z normą PN-EN 196-1. W trakcie badania obciążenie zwiększa się jednostajnie o 50 N/s, aż do złamania.

3.4 Badanie wytrzymałości na ściskanie

Wytrzymałość zaprawy na ściskanie jest określana na obydwu połówkach beleczek uzyskanych w wyniku badania wytrzymałości na zginanie. Badanie przeprowadza się na maszynie badawczej umożliwiającej przyłożenie obciążenia z prędkością 2 400 N/s, aż do zgniecenia zgodnie z normą PN-EN 196-1.

4. Wyniki badań i dyskusja

4.1 Ilość pochłoniętego dwutlenku węgla

W celu określenia ilości pochłoniętego CO₂ przez kruszywa z recyklingu po 24 godzinnej karbonatyzacji próbki ważono. Wyniki oznaczenia przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Ilość pochłoniętego dwutlenku węgla określona na podstawie różnicy mas

Próbka	K-0,35	K-0,40	K-0,45	K-0,50	K-0,55	K-0,60	K-0,65	K-0,70
CO ₂ , %	1,0	1,2	1,9	2,0	2,2	2,3	2,5	2,9

Na podstawie danych przedstawionych w Tabeli 2 zaobserwowano wyraźną zależność pomiędzy współczynnikiem wodno-cementowym zaprawy, z której pozyskano kruszywo, a ilością pochłoniętego dwutlenku węgla. Ilość zaabsorbowanego CO₂ systematycznie wzrastała wraz ze zwiększaniem wartości w/c. Najniższy poziom karbonatyzacji (1,0%) odnotowano dla próbki K-0,35, natomiast najwyższy (2,9%) – dla próbki K-0,70. Może być to związane z porowatością zaprawy, która pozostała na powierzchni kruszywa. Wyższy współczynnik w/c skutkuje zwiększeniem ilości wolnej wody w mieszance, co w efekcie prowadzi do powstania bardziej porowatej

mikrostruktury po stwardnieniu zaprawy. Zwiększona porowatość sprzyja penetracji CO_2 i intensyfikacji procesu karbonatyzacji. W rezultacie, kruszywa pochodzące z zapraw o wyższym w/c cechują się większą zdolnością do pochłaniania dwutlenku węgla. Zjawisko to znajduje potwierdzenie w literaturze, gdzie podkreśla się wpływ stosunku cieczy do materiału stałego (L/S) oraz wilgotności względnej na efektywność karbonatyzacji materiałów cementowych pochodzących z recyklingu. W szczególności, badania Wang i in. [29] oraz Fang i in. [30] wykazały, że bardziej porowata mikrostruktura, wynikająca z wyższego stosunku L/S (analogicznego do wyższego w/c), sprzyja intensyfikacji procesu karbonatyzacji poprzez ułatwienie penetracji CO_2 . Co istotne, w prezentowanych badaniach wilgotność względna zmieniała się podczas procesu karbonatyzacji w zakresie od 38% do 53%. Jak wskazują Zhan i in. [24] oraz Xuan i in. [31], optymalna efektywność karbonatyzacji zachodzi przy wilgotności względnej w zakresie 40–70%, a szczególnie przy wartościach bliskich 50%. Zakres RH zastosowany w doświadczeniu mieści się w tym przedziale, co mogło dodatkowo sprzyjać absorpcji CO_2 .

4.2 Właściwości technologiczne

W celu określenia wpływu substytucji piasku normowego drobnym kruszywem z recyklingu na właściwości technologiczne mieszanki oznaczono jej plastyczność. (Tabela 3 i 4).

Tabela 3. Plastyczność mieszanek modyfikowanych kruszywem nieskarbonatyzowanym

Próbka	ZR-0,35-N	ZR-0,40-N	ZR-0,45-N	ZR-0,50-N	ZR-0,55-N	ZR-0,60-N	ZR-0,65-N	ZR-0,70-N	REF
Rozpływ, cm (średnia)	17,3	19,0	18,3	18,5	17,8	17,3	17,5	17,0	19,0

Tabela 4. Plastyczność mieszanek modyfikowanych kruszywem skarbonatyzowanym

Próbka	ZR-0,35-C	ZR-0,40-C	ZR-0,45-C	ZR-0,50-C	ZR-0,55-C	ZR-0,60-C	ZR-0,65-C	ZR-0,70-C	REF
Rozpływ, cm (średnia)	16,5	18,3	17,8	17,8	18,0	17,3	17,5	18,0	19,0

Rozpływ wyznaczony dla zaprawy normowej z użytego do badań cementu CEM V/A (S-V) 42,5 N-LH/HSR/NA wynosił 19,0 cm. Rozpływy zapraw zawierających drobne kruszywo z recyklingu zawierały się w granicach od 16,5 cm do 19,0 cm.

Kompozyty cementowe modyfikowane kruszywem z recyklingu charakteryzowały się mniejszą plastycznością w porównaniu do zaprawy referencyjnej. Wyjątek stanowi zaprawa ZR-0,40-N charakteryzująca się taką samą konsystencją jak zaprawa REF. Największe obniżenie plastyczności względem zaprawy REF zaobserwowano dla zapraw ZR-0,35-C i ZR-0,70-N, odpowiednio o 13,2% i 10,5%. Zaprawy z kruszywem skarbonatyzowanymi charakteryzowały się nieznacznie mniejszą plastycznością w porównaniu do ich odpowiedników

z kruszywem niekarbonatyzowanymi – największa różnica w przypadku zaprawy ZR-0,35 o 4,6%, wyjątek stanowią zaprawy ZR-0,55-C oraz ZR-0,70-N, które wykazały plastyczność większą, odpowiednio o 1,1% i 5,9%, w porównaniu do ich odpowiedników z kruszywem nieskarbonatyzowanym.

4.3 Właściwości mechaniczne

W celu określenia wpływu substytucji piasku normowego drobnym kruszywem z recyklingu na właściwości mechaniczne zapraw, przeprowadzono badania niszczące wg normy PN-EN 196-1, których wyniki przedstawiono w Tabeli 5 i 6. Wszystkie zaprawy zawierające kruszywo recyklingowe nieskarbonatyzowane (ZR-w/c-N) w 28 dniu dojrzewania charakteryzowały się niższą wytrzymałością na zginanie w porównaniu do próbki referencyjnej (REF). Najniższą wytrzymałość w tej grupie zapraw wykazała próbka ZR-0,65-N, o 21% niższą od próbki REF. Połowa zapraw zawierających skarbonatyzowane kruszywo recyklingowe (ZR-w/c-C) również wykazała niższą wytrzymałość na zginanie w porównaniu do zaprawy referencyjnej, wyjątek stanowiły zaprawy ZR-0,35-C, ZR-0,40-C, ZR-0,45-C i ZR-0,50-C, które charakteryzowały się wyższymi wartościami f_b względem zaprawy REF, odpowiednio o 8%, 11%, 12% i 10%. W 90 dniu dojrzewania zarówno zaprawy ZR-w/c-N, jak i większość zapraw ZR-w/c-C wykazały niższą wytrzymałość na zginanie w porównaniu do zaprawy referencyjnej. Wyjątek stanowiła zaprawa K-0,45-C, która osiągnęła taką samą wytrzymałość na zginanie. W przypadku wytrzymałości na ściskanie jedynie zaprawa ZR-0,35-N (w 28 dniu dojrzewania) charakteryzowała się o 2% wyższą wytrzymałością w porównaniu do zaprawy referencyjnej. W przypadku pozostałych zapraw, niezależnie od ich rodzaju i terminu badania, oznaczono niższą wytrzymałość na ściskanie względem zaprawy REF, najniższą (o 11%) dla zaprawy ZR-0,40-C.

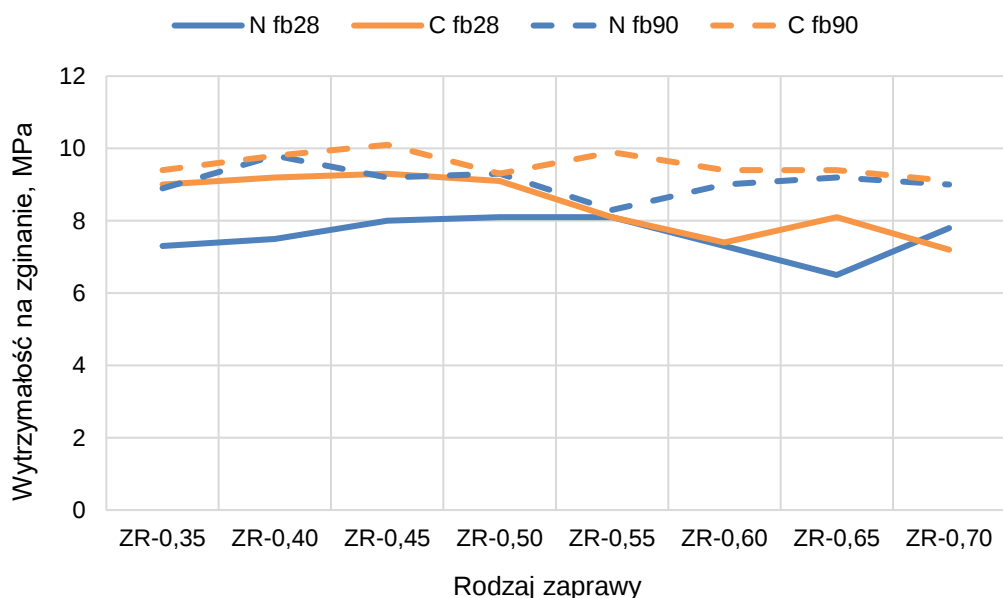
Tabela 5. Wybrane właściwości mechaniczne zapraw modyfikowanych kruszywem nieskarbonatyzowanym

Próbka	ZR-0,35-N	ZR-0,40-N	ZR-0,45-N	ZR-0,50-N	ZR-0,55-N	ZR-0,60-N	ZR-0,65-N	ZR-0,70-N	REF
f_{b28} , MPa	7,3	7,5	8,0	8,1	8,1	7,3	6,5	7,8	8,3
f_{b90} , MPa	8,9	9,8	9,2	9,3	8,3	9,0	9,2	9,0	10,0
f_{c28} , MPa	42,6	38,5	40,5	38,2	39,4	38,7	40,2	37,8	41,8
f_{c90} , MPa	56,4	55,2	55,6	55,8	57,3	57,3	56,8	54,4	60,3

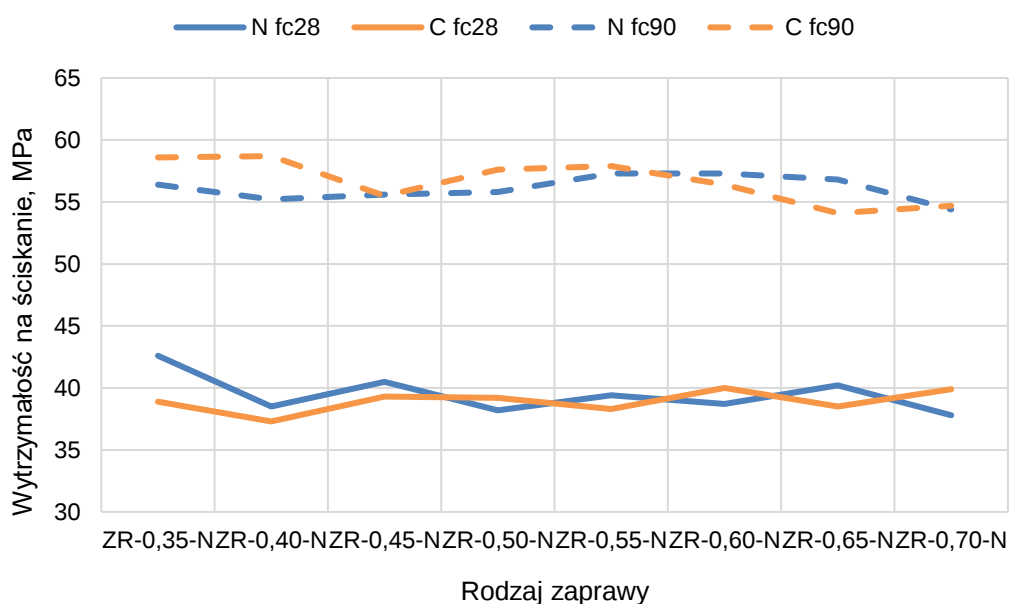
Tabela 6. Wybrane właściwości mechaniczne zapraw modyfikowanych kruszywem skarbonatyzowanym

Próbka	ZR-0,35-C	ZR-0,40-C	ZR-0,45-C	ZR-0,50-C	ZR-0,55-C	ZR-0,60-C	ZR-0,65-C	ZR-0,70-C	REF
f_{b28} , MPa	9,0	9,2	9,3	9,1	8,1	7,4	8,1	7,2	8,3
f_{b90} , MPa	9,4	9,8	10,1	9,3	9,9	9,4	9,4	9,1	10,0
f_{c28} , MPa	38,9	37,3	39,3	39,2	38,3	40,0	38,5	39,9	41,8
f_{c90} , MPa	58,6	58,7	55,5	57,6	57,9	56,4	54,1	54,7	60,3

Rysunek 3 i 4 przedstawiają porównanie wyników badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw w dwóch terminach dojrzewania.



Rys. 3. Wytrzymałość na zginanie zapraw w 28 i 90 dniu dojrzewania.



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie zapraw w 28 i 90 dniu dojrzewania.

Na podstawie otrzymanych wyników przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA w celu porównania właściwości mechanicznych zapraw. Analiza wykazała istotną statystycznie różnicę ($p \approx 0,001$) dla 28 dniowej wytrzymałości na zginanie, wskazując na korzystny wpływ zastosowania skarbonatyzowanego

drobnego kruszywa z recyklingu. Również w przypadku 90 dniowej wytrzymałości na zginanie różnica była istotna statystycznie ($p \approx 0,04$), jednak wpływ ten był mniej wyraźny. W przypadku 28 dniowej wytrzymałości na ściskanie zaobserwowano istotną różnicę ($p \approx 0,016$) wskazując na niekorzystny wpływ zastosowania skarbonatyzowanego drobnego kruszywa z recyklingu a dla 90 dniowej wytrzymałości na ściskanie nie stwierdzono statystycznie istotnej różnicy ($p \approx 0,59$) pomiędzy zaprawami zawierającymi skarbonatyzowane i nieskarbonatyzowane kruszywo.

5. Wnioski

W przeprowadzonych badaniach kompozytów cementowych zawierających skarbonatyzowane kruszywo z recyklingu określono wpływ modyfikacji materiałowej na wybrane właściwości zaprawy cementowej. Zbadano plastyczność mieszanek oraz określono wytrzymałość na zginanie i ściskanie próbek w 28 i 90 dniu dojrzewania. Na podstawie wyników badań można sformułować następujące wnioski.

- Ilość pochłoniętego dwutlenku węgla wzrastała wraz ze zwiększaniem wskaźnika w/c w kruszywach z recyklingu, osiągając wartości od 1,0% dla próbki K-0,35 do 2,9% dla próbki K-0,70. Wyższy współczynnik woda/cement sprzyjał intensyfikacji procesu karbonatyzacji w kruszywach z recyklingu.

- Zaprawy z dodatkiem kruszywa z recyklingu wykazały mniejszą plastyczność niż zaprawa referencyjna, szczególnie przy zastosowaniu kruszywa skarbonatyzowanego, jednak nie więcej niż o 13%.

- Zaprawy z kruszywem z recyklingu wykazały w większości niższą wytrzymałość na zginanie niż zaprawa referencyjna, jednak w 28 dniu dojrzewania część zapraw ze skarbonatyzowanym kruszywem osiągnęła wyższe wartości. Różnice te były istotne statystycznie ($p = 0,001$ oraz $p = 0,04$), wskazując na korzystny wpływ skarbonatyzowanego kruszywa na wytrzymałość na zginanie.

- Prawie wszystkie zaprawy z kruszywem recyklingowym charakteryzowały się niższą wytrzymałością na ściskanie niż zaprawa referencyjna, niezależnie od rodzaju kruszywa i czasu dojrzewania. Różnica była istotna statystycznie po 28 dniach ($p = 0,016$) i wskazywała na niekorzystny wpływ kruszywa skarbonatyzowanego; po 90 dniach różnice nie były istotne statystycznie ($p = 0,59$).

6. Literatura

- [1] IEA (2022), Global Energy Review: CO2 Emissions in 2021, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>, Licence: CC BY 4.0, n.d.
- [2] Global ABC, IEA and UNEP 2020 (2020), GlobalABC Roadmap for Buildings and Construction 2020-2050, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/globalabc-roadmap-for-buildings-and-construction-2020-2050>, Licence: CC BY 4.0, n.d.
- [3] Global C.C.S Institute, Global Status of CCS Report, Melbourne, Australia, 2019.
- [4] S.Ó. Snæbjörnsdóttir, B. Sigfússon, C. Marieni, D. Goldberg, S.R. Gislason, E.H. Oelkers, Carbon dioxide storage through mineral carbonation, Nat. Rev. Earth Environ. 1 (2020) 90–102. <https://doi.org/10.1038/s43017-019-0011-8>.
- [5] Á.A. Ramírez-Santos, C. Castel, E. Favre, A review of gas separation technologies within emission reduction programs in the iron and steel sector:

- Current application and development perspectives, *Sep. Purif. Technol.* 194 (2018) 425–442. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.063>.
- [6] GCCA Sustainability Guidelines for the monitoring and reporting of CO₂ emission from cement manufacturing, London, United Kingdom, 2019.
- [7] C. Liang, N. Lu, H. Ma, Z. Ma, Z. Duan, Carbonation behavior of recycled concrete with CO₂-curing recycled aggregate under various environments, *J. CO₂ Util.* 39 (2020) 101185. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101185>.
- [8] V.W.Y. Tam, M. Soomro, A.C.J. Evangelista, A review of recycled aggregate in concrete applications (2000–2017), *Constr. Build. Mater.* 172 (2018) 272–292. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.240>.
- [9] Y. Pu, L. Li, Q. Wang, X. Shi, L. Fu, G. Zhang, C. Luan, A.E.-F. Abomohra, Accelerated carbonation treatment of recycled concrete aggregates using flue gas: A comparative study towards performance improvement, *J. CO₂ Util.* 43 (2021) 101362. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101362>.
- [10] J. Skocek, M. Zajac, M. Ben Haha, Carbon Capture and Utilization by mineralization of cement pastes derived from recycled concrete, *Sci. Rep.* 10 (2020) 5614. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62503-z>.
- [11] K. Ouyang, C. Shi, H. Chu, H. Guo, B. Song, Y. Ding, X. Guan, J. Zhu, H. Zhang, Y. Wang, J. Zheng, An overview on the efficiency of different pretreatment techniques for recycled concrete aggregate, *J. Clean. Prod.* 263 (2020) 121264. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121264>.
- [12] W. Seifritz, CO₂ disposal by means of silicates, *Nature* 345 (1990) 486–486. <https://doi.org/10.1038/345486b0>.
- [13] Kaliyavaradhan, S. K., Ling, T. C., & Mo, K. H., CO₂ sequestration of fresh concrete slurry waste: optimization of CO₂ uptake and feasible use as a potential cement binder. *J CO₂ Util* 42: 101330., *J CO₂ Util* 42 42 (2020) 101330.
- [14] A.A. Olajire, A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂, *J. Pet. Sci. Eng.* 109 (2013) 364–392. <https://doi.org/10.1016/j.petro.2013.03.013>.
- [15] Standard specification for Portland cement. Annual book of ASTM. standards. ASTM American Society for Testing and Materials, (2015).
- [16] I. Mehdipour, G. Falzone, E.C. La Plante, D. Simonetti, N. Neithalath, G. Sant, How Microstructure and Pore Moisture Affect Strength Gain in Portlandite-Enriched Composites That Mineralize CO₂, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 13053–13061. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02163>.
- [17] A. Morandea, M. Thiéry, P. Dangla, Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 153–170. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.015>.
- [18] C.W. Hargis, B. Lothenbach, C.J. Müller, F. Winnefeld, Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars, *Cem. Concr. Compos.* 80 (2017) 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.003>.
- [19] S. Kashef-Haghighi, S. Ghoshal, Physico-Chemical Processes Limiting CO₂ Uptake in Concrete during Accelerated Carbonation Curing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5529–5537. <https://doi.org/10.1021/ie303275e>.
- [20] C. Liang, B. Pan, Z. Ma, Z. He, Z. Duan, Utilization of CO₂ curing to enhance the properties of recycled aggregate and prepared concrete: A review, *Cem.*

- Concr. Compos. 105 (2020) 103446.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103446>.
- [21] Y. Fang, J. Chang, Microstructure changes of waste hydrated cement paste induced by accelerated carbonation, *Constr. Build. Mater.* 76 (2015) 360–365.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.017>.
- [22] C. Zhu, Y. Fang, H. Wei, Carbonation-cementation of recycled hardened cement paste powder, *Constr. Build. Mater.* 192 (2018) 224–232.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.113>.
- [23] L. Ji, H. Yu, X. Wang, M. Grigore, D. French, Y.M. Gözükar, J. Yu, M. Zeng, CO₂ sequestration by direct mineralisation using fly ash from Chinese Shenfu coal, *Fuel Process. Technol.* 156 (2017) 429–437.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.10.004>.
- [24] B. Zhan, C.S. Poon, Q. Liu, S. Kou, C. Shi, Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties, *Constr. Build. Mater.* 67 (2014) 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.008>.
- [25] X. Wang, X. Yang, J. Ren, N. Han, F. Xing, A novel treatment method for recycled aggregate and the mechanical properties of recycled aggregate concrete, *J. Mater. Res. Technol.* 10 (2021) 1389–1401.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.095>.
- [26] S. Luo, S. Ye, J. Xiao, J. Zheng, Y. Zhu, Carbonated recycled coarse aggregate and uniaxial compressive stress-strain relation of recycled aggregate concrete, *Constr. Build. Mater.* 188 (2018) 956–965.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.159>.
- [27] B. Lu, C. Shi, J. Zhang, J. Wang, Effects of carbonated hardened cement paste powder on hydration and microstructure of Portland cement, *Constr. Build. Mater.* 186 (2018) 699–708. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.159>.
- [28] H. Wu, C. Liang, J. Xiao, Z. Ma, Properties and CO₂-curing enhancement of cement-based materials containing various sources of waste hardened cement paste powder, *J. Build. Eng.* 44 (2021) 102677.
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102677>.
- [29] J. Wang, H. Xu, D. Xu, P. Du, Z. Zhou, L. Yuan, X. Cheng, Accelerated carbonation of hardened cement pastes: Influence of porosity, *Constr. Build. Mater.* 225 (2019) 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.088>.
- [30] J. Fang, M. Rasquin, I.A. Bolotnov, Interface tracking simulations of bubbly flows in PWR relevant geometries, *Nucl. Eng. Des.* 312 (2017) 205–213.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.07.002>.
- [31] D. Xuan, B. Zhan, C.S. Poon, A maturity approach to estimate compressive strength development of CO₂-cured concrete blocks, *Cem. Concr. Compos.* 85 (2018) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.10.005>.