

mgr inż. Izabela Polniaszek

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Centrum Zrównoważonego Budownictwa w Krakowie

dr hab. inż. Paweł Pichniarczyk, prof. AGH

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Krakowie/
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami

Klinkier wollastonitowy aktywowany CO₂ jako dodatek do niskoemisyjnych spoiw hydraulicznych

CO₂-activated wollastonite clinker as an ingredient in low-carbon hydraulic binders

Streszczenie

Jednym z celów Unii Europejskiej jest osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 r. Obniżenie emisji gazów cieplarnianych jest obecnie głównym kierunkiem badań, co skłania różne zespoły badawcze i przedsiębiorców do poszukiwania niskoemisyjnych spoiw lub składników głównych cementu, które pozwolą na redukcję emitowanego do atmosfery CO₂. Ponadto, dostępność obecnie najczęściej stosowanych dodatków mineralnych w Polsce, czyli granulowanego żużla wielkopiecowego oraz popiołów lotnych krzemionkowych jest coraz bardziej ograniczona.

Klinkier wollastonitowy, którego po wypale główną fazą jest m.in. (pseudo)wollastonit CaSiO₃, syntezuje się w niższej o około 200°C temperaturze, w porównaniu z powszechnie produkowanym klinkierem portlandzkim. Do produkcji nowego klinkieru wollastonitowego wymagana jest znacznie mniejsza ilość surowca węglanowego, głównego źródła emisji CO₂, w stosunku do ilości wymaganej w przypadku klinkieru portlandzkiego. W konsekwencji klinkier zawierający wollastonit wykazuje znacznie niższy ślad węglowy w porównaniu z klinkierem portlandzkim, ze względu na niższą zawartość wapienia w zestawie surowcowym i niższą temperaturę wypalania oraz dodatkowo z uwagi na sekwestrację CO₂ podczas procesu karbonatyzacji.

Klinkier wollastonitowy został przygotowany w półtechnicznym piecu obrotowym o wymiarach Φ 0,38 m x 7 m i wydajności 50 kg/h w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, a następnie poddany procesowi karbonatyzacji. W ramach przeprowadzonych badań oceniono wybrane właściwości technologiczne i materiałowe spoiw cementowych, które zawierały 30% skarbonatyzowanego materiału, po różnych okresach pielęgnacji: 2, 28 i 90 dniach. Wszystkie próbki cechowały się identycznym współczynnikiem wodno-cementowym wynoszącym 0,5. Jako punkt odniesienia zastosowano spoiwo normowe - cement CEM I 52,5 R, ze względu na możliwość uzyskania wysokich wytrzymałości. Wykonano analizę składu fazowego (XRD) oraz obserwacje mikrostruktury (SEM) po okresach dojrzewania, które były zgodne z tymi zastosowanymi w badaniach wytrzymałościowych. Analiza XRD wykazała obecność faz typowych dla reagującego cementu, a także pewnych ilości nieskarbonatyzowanego wollastonitu i rankinitu, co

potwierdzono metodą mikroskopową. Spoiwo z dodatkiem skarbonatyzowanego klinkieru wollastonitowego charakteryzuje się niższą wytrzymałością na ściskanie w porównaniu z próbką referencyjną, jednak jego wartość oscyluje na poziomie wytrzymałości spoiwa z 30% dodatkiem popiołów lotnych (CEM II/B-V). Ślad węglowy badanych spoiw był niższy w porównaniu do cementu portlandzkiego.

Abstract

One of the European Union's goals is to achieve climate neutrality by 2050. Reducing greenhouse gas emissions is currently a major field of research, which is encouraging various scientific teams and companies to look for low-carbon binders or main components of cement to reduce the CO₂ emitted into the atmosphere. Furthermore, the availability of the currently most commonly used SCMs in Poland, that is granulated blast furnace slag and fly ash, is increasingly limited.

Wollastonite clinker, the main phase of which after burning is (pseudo)wollastonite CaSiO₃, is synthesised at a lower (by about 200°C) temperature, compared to the commonly used Portland clinker. For the production of the new wollastonite clinker, significantly less carbonate raw material, the main source of CO₂ emissions, is required compared to that required for Portland clinker. Consequently, wollastonite clinker has a noticeably lower carbon footprint compared to Portland clinker, due to: a lower limestone content in the raw mix from which it is synthesised; a lower burning temperature; and additionally due to the uptake of CO₂ during the carbonation process (CO₂ sequestration).

Wollastonite clinker was burned in a rotary kiln at the Łukasiewicz Research Network - Institute of Ceramics and Building Materials, and then carried out a carbonation process. The study evaluated selected technological and material properties of cement mortars, which contained 30% carbonated material, at different curing times: 2, 28 and 90 days. All samples were characterized by an identical water-cement ratio of 0.5. A standard mortar made from CEM I 52.5 R cement was used as a reference. Phase composition analysis (XRD) and microstructure observations (SEM) were performed after the curing times, which were consistent with those used in the strength tests. XRD analysis showed the presence of phases typical of the reacting cement, as well as some amounts of non-carbonated wollastonite and rankinite, which was confirmed by microscopy. The binder with the addition of carbonated wollastonite clinker has a lower compressive strength compared to the reference sample, but its value oscillates at the level of the strength of the binder with 30% fly ash addition (CEM II/B-V). The carbon footprint of the tested binders was lower compared to Portland cement.

1. Wstęp

Jednym z największych emitentów CO₂ sektora przemysłowego jest budownictwo, a dokładniej produkcja materiałów mineralnych np. cementu czy wapna. W wyniku reakcji chemicznych zachodzących w piecu do produkcji wapna czy też klinkieru portlandzkiego emitowane są bardzo duże ilości dwutlenku węgla, co stanowi główne źródło emisyjności tego sektora [1-3]. Źródłem CO₂ podczas produkcji klinkieru portlandzkiego, głównego składnika cementu portlandzkiego, jest dysocjacja termiczna węglanów w zestawie surowcowym. Ze stechiometrii wynika, że rozkład jednej tony CaCO₃ generuje emisję dwutlenku węgla na poziomie ok. 440kg. Drugim źródłem emisji jest spalanie paliwa technologicznego, której wartość jest na poziomie 350kg CO₂/t klinkieru [2,4,5].

Obecnie wykorzystywane są następujące metody umożliwiające ograniczenie emisji dwutlenku węgla przypadającą na jednostkę masy produkowanego cementu portlandzkiego:

- stosowanie paliw alternatywnych, takie jak RDF, stare opony, biomasa, osady ściekowe, mączka zwierzęca czy odpady drzewne [2,5,6]; spalanie materiałów zawierających węgiel biogeny nie jest wliczane do obliczeń emisji CO₂;
- produkcja cementów wieloskładnikowych [7-11];
- stosowanie surowców wtórnych lub zawierających związki wapnia niewęglanowe do produkcji klinkieru – wprowadzenie 1% masy CaO z surowców niewęglanowych zmniejsza emisję CO₂ o 8kg/t klinkieru w porównaniu z zestawem zawierającym węglany wapnia np. wapno pokarbidowe [5];
- produkcja niskoemisyjnych klinkierów specjalnych np. klinkieru belitowo-siarczanowego czy klinkieru belitowo-siarczano-żelazianowego [12,13];
- produkcja spoiw żużlowo-alkalicznych (bez klinkieru portlandzkiego) [14,15]
- geopolimery [16,17]

Innym, nowatorskim sposobem obniżenia emisji CO₂ jest wychwytywanie dwutlenku węgla w celu jego trwałego składowania w geologicznych formacjach skalnych tzw. wychwytywanie i składowanie dwutlenku węgla (z ang. *carbon capture and storage* (CCS)). Głównymi propozycjami do składowania są zbiorniki osadowe i skały maficzne/ultramaficzne [18-19]. Nieużytkowane podziemne magazyny gazu (z ang. *underground gas storage*) w łatwy sposób oferują przywrócenie dostępu do formacji skalnych w celu iniekcji CO₂. Wymagają one jednak skał okładzinowych, które uszczelniają strukturę, w celu zatrzymania wtłoczonego dwutlenku węgla. Budzi to obawy związane z długoterminowym magazynowaniem tego gazu [20]. Wątpliwości tych nie ma w przypadku iniekcji CO₂ rozpuszczonego w ciekłym roztworze do maficznych/ultramaficznych formacji skalnych, która oferuje trwałe magazynowanie poprzez szybką mineralizację do stabilnych węglanów. W przeciwieństwie do CCS, technologia wychwytywania i utylizacji CO₂ (z ang. *carbon capture and utilization* (CCU)) daje możliwość wykorzystania dwutlenku węgla w nowych produktach.

Sekwestracja dwutlenku węgla metodą mineralnej karbonatyzacji jest potencjalnie atrakcyjnym sposobem na redukcję CO₂ w przemyśle cementowym, opartym na naturalnych procesach wietrzenia występujących w przyrodzie. Mineralna karbonatyzacja opiera się na reakcji CO₂ z materiałami zawierającymi tlenki metali (magnezu, wapnia czy żelaza) w celu utworzenia nierozpuszczalnych węglanów [21-23]. Materiałami poddawanych reakcji z dwutlenkiem węgla mogą być minerały np.

serpentyń czy oliwiny, a także pozostałości przemysłowe m.in. żużle hutnicze, popioły lotne ze spalania węgla brunatnego i kamiennego [24,25].

Karbonatyzację mineralną można przeprowadzić na dwa sposoby: metodą bezpośrednią lub pośrednią [22]. Pośrednia karbonatyzacja odnosi się do każdego procesu nasycania dwutlenkiem węgla minerałów, który odbywa się w więcej niż jednym etapie. Zazwyczaj proces ten obejmuje ekstrakcję składników reaktywnych (Mg^{2+} , Ca^{2+}) z minerałów przy zastosowaniu kwasów lub innych rozpuszczalników, a następnie reakcję wyekstrahowanych składników z CO_2 w fazie gazowej lub wodnej. Bezpośrednia karbonatyzacja w roztworach wodnych obejmuje reakcję dwutlenku węgla z minerałami w zawiesinie wodnej w jednym etapie. Dwutlenek węgla reaguje z wodą tworząc wodorowęglan i proton. Proton „uwalnia” jon metalu z minerału, który to reaguje z wodorowęglanem [23]. Może on być prowadzony przy szerokim zakresie warunków i zmiennych tj. temperatura, ciśnienie, dodatek katalizatorów, stężenie CO_2 czy współczynnik w/s [26-28].

Wollastonit (CS , $CaSiO_3$), krzemian wapnia o niskim stosunku Ca/Si , bardzo łatwo może być poddany reakcji karbonatyzacji mineralnej. Ze względu na jego właściwości fizykochemiczne (m.in. niska rozszerzalność cieplna, niska przewodność cieplna, stabilność termiczna), rośnie zainteresowanie stosowaniem wollastonitu w kompozytach cementowych. Jednakże wollastonit nie wykazuje reaktywności lub wykazuje bardzo małą reaktywność w matrycach cementowych [29]. Wynika to prawdopodobnie z wysokiego pH roztworu porowego wynoszącego około 13-14 [30]. Wollastonit przy niskich wartościach pH jest lepiej rozpuszczalny oraz może uwalniać jony wapniowe i krzemianowe. Znalazł więc zastosowanie jako surowiec cementów o niskim pH np. w cementach fosforanowo-magnezowych (CFM) [31]. Istnieją badania sprawdzające wpływ wollastonitu na właściwości zapraw cementowych. Mikrowłókna wollastonitowe wydłużają czas wiązania układów cementowych z ich dodatkiem. Z jednej strony, efekt rozcieńczenia mikrowłóknami wollastonitowymi zmniejsza ilość cementu na jednostkę objętości. Z drugiej strony bardzo drobne cząstki wollastonitowe otaczają ziarna cementu uniemożliwiając przedostawaniu się wody do ziaren cementowych, co opóźnia hydratację. Dodatek włókien wollastonitowych powoduje również spadek urabialności [32,33]. Jest to spowodowane dużą powierzchnią właściwą mikrowłókien, co zwiększa zapotrzebowanie na wodę czy włóknistą, igiełkową strukturą wollastonitu, co powoduje wzajemne „blokowanie się” jego ziaren i zaczynu cementowego. Ziarna wollastonitu ze względu na ich włóknisty kształt zwiększają odporność na zginanie zapraw cementowych. Low i in. stwierdzili, że dodatek naturalnych mikrowłókien wollastonitu oraz pyłu krzemionkowego może znacząco poprawić wytrzymałość na zginanie [29]. Podobne wnioski wysunęli inni naukowcy, których badania potwierdziły pozytywny wpływ wollastonitu na te właściwości [32,34]. Warto zauważyć, że również dodatek syntetycznego wollastonitu znacznie poprawia wytrzymałość na zginanie [35]. Tym samym wytrzymałość na ścislenie zapraw z dodatkiem wollastonitu maleje [32,33]. Spadek wytrzymałości układów cementowych z wollastonitem można poprawić superplastyfikatorami dodawanymi w postaci stałej.

Jak wspomniano wcześniej, wollastonit jest krzemianem wapnia, który może być poddany karbonatyzacji mineralnej, gdyż wykazuje zwiększoną reaktywność w obecności dwutlenku węgla [36]. Produktami sekwestracji CO_2 przez wollastonit jest $CaCO_3$ oraz krzemionka (w dużym stopniu amorficzna), co budzi zainteresowanie wśród badaczy nad wykorzystaniem go w układach cementowych [7]. Jednakże ze

względem na ograniczone złoża naturalne, wollastonit do tego przeznaczony może być syntetyzowany z wapienia i gliny. To podejście zostało niedawno zastosowane przy produkcji materiału zawierającego przede wszystkim wollastonit i rankinit i nazwane klinkierem wollastonitowym (z ang. *wollastonite-based clinker*, *calcium silicate clinker*, *CS clinker*) [37-39]. Taki materiał charakteryzuje się mniejszym śladem węglowym w porównaniu z klinkierem portlandzkim ze względu na mniejszą ilość surowca węglanowego w mączce surowcowej i niższą (o około 200°C) temperaturę syntezy. Wydaje się, że żel krzemionkowy, powstały w procesie karbonatyzacji klinkieru wollastonitowego, wykazuje właściwości pucolanowe w układach cementowych [27, 40]. Materiał, zawierający wollastonit i rankinit, mający możliwość pochłaniania dwutlenku węgla i dodatkowo wykazujący właściwości pucolanowe, jest ciekawą alternatywą do obecnie powszechnie stosowanych dodatków mineralnych jako nieklinkierowych składników głównych cementu. Należy jednak stwierdzić, że nowy cement powinien znaleźć zastosowanie do betonów specjalnych.

2. Cel i zakres badań

2.1. Cel badań

Celem badań było określenie wpływu dodatku skarbonatyzowanego klinkieru wollastonitowego, wyprodukowanego z surowców odpadowych, na właściwości fizykochemiczne i mechaniczne spoiw cementowych.

W pierwszym etapie zaprojektowano skład i wypalono klinkier wollastonitowy, który następnie poddano karbonatyzacji mineralnej w zawieszynie wodnej. Następnie przygotowano spoiwa cementowe z 30% dodatkiem skarbonatyzowanego materiału i zbadano podstawowe właściwości mechaniczne i fizykochemiczne.

2.2. Materiały

Do produkcji klinkieru wollastonitowego zastosowano materiały odpadowe, takie jak wapno pokarbidowe – odpad z produkcji karbidu [5], pył żelazonośny – odpad stalowniczy, masę formierską – odpad z przemysłu odlewniczego, a także surowiec naturalny – glinę. Analizę chemiczną zastosowanych surowców zamieszczono w tab. 1. Proporcje poszczególnych surowców obliczono tak, aby stosunek $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ wyniósł około 1:1.

Tab. 1. Analiza chemiczna surowców zastosowanych do produkcji klinkieru wollastonitowego [LOI = straty prażenia]

Surowiec	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Inne	LOI
	% masy									
Wapno pokarbidowe	4.18	2.23	0.60	61.41	0.60	0.72	0.00	0.02	3.03	27.20
Odpad pyłowy	6.94	1.46	55.84	5.39	1.64	0.60	0.25	0.12	4.57	23.19
Masa formierska	89.06	2.15	2.42	0.25	0.75	0.00	0.09	0.44	3.62	1.22
Gлина	60.22	27.10	0.81	0.14	0.30	0.01	0.04	1.40	0.74	9.24

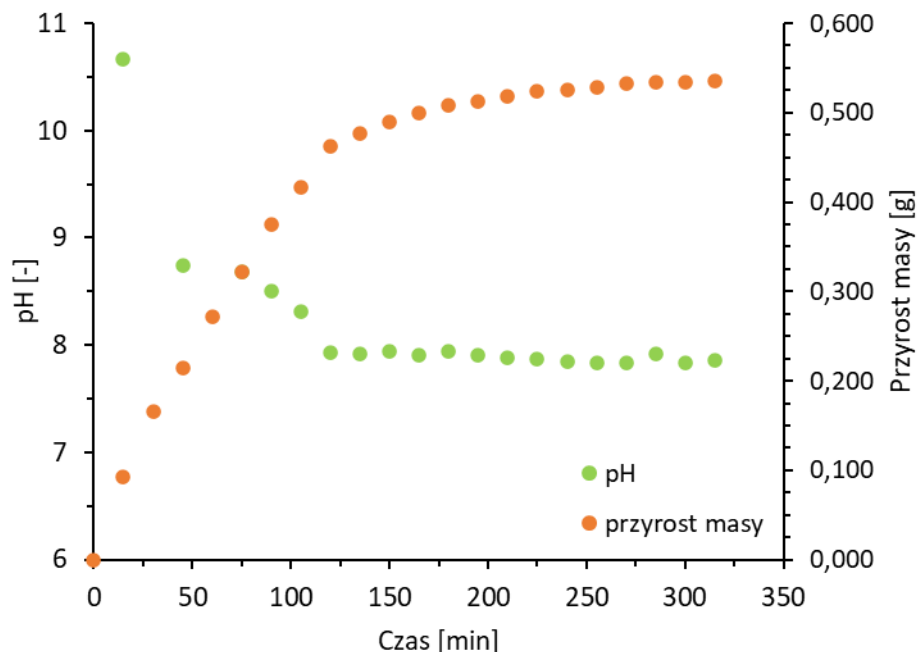
Surowce rozdrobniono w młynie kulowym na sucho, a następnie zhomogenizowano w mieszalniku w czasie 1 godziny i zgranulowano w granulatorze talerzowym. Synteza klinkieru wollastonitowego została przeprowadzona w piecu obrotowym znajdującym

się w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Krakowie. Piec, przedstawiony na rys. 1, o wymiarach Φ 0,38 m x 7 m opalany jest olejem opałowym i ma wydajność 50 kg/h. Temperatura wypału wyniosła 1240°C, natomiast prędkość obrotowa pieca – 1,5 obr/min. Otrzymany klinkier schłodzono, a następnie zmielono w młynie kulowym do powierzchni właściwej wg Blaine równej 4750 cm²/g.



Rys. 1. Piec obrotowy w skali półtechnicznej; wymiary: Φ 0,38m x 7m; zakres temperatur 800 - 1450°C; wydajność 50 kg/h; prędkość obrotowa pieca: 0.5-4.0 rpm, paliwo: olej opałowy.

Zmielony klinkier wollastonitowy został poddany procesowi mineralnej karbonatyzacji [41]: Zawiesinę wodną materiału, o współczynniku ciało stałe/woda = 0,21, umieszczoną w reaktorze ze stałym dopływem CO₂ pod ciśnieniem 5 barów, mieszano ze stałą prędkością 350 obr/min. Umożliwiło to jednorodne rozmieszczenie pęcherzyków gazu w zawiesinie. Podczas procesu kontrolowano masę układu, jego temperaturę i pH. Gdy wszystkie te parametry pokazywały stały poziom, proces został uznany za skończony. Zmiany kontrolowanych parametrów podczas procesu karbonatyzacji pokazano na rys. 2. Układ pozostawiono w celu sedymentacji, by następnie wodę procesową zlać znad osadu. Osad umieszczono w suszarce laboratoryjnej w 105°C do uzyskania stałej masy.



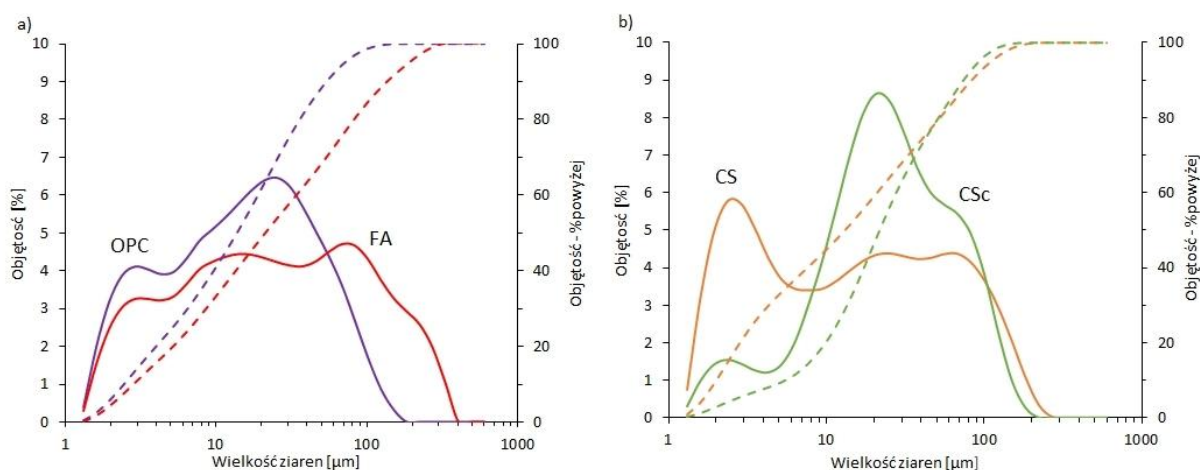
Rys. 2. Zmiana pH i przyrost masy wraz z czasem karbonatyzacji

Do badań zastosowano klinkiery wollastonitowe przed (CS) i po (CSc) procesie karbonatyzacji o powierzchni właściwej wg Blaine równej $4750 \text{ cm}^2/\text{g}$, a także CEM I 52,5R (OPC) ($4500 \text{ cm}^2/\text{g}$), zgodny z wymogami normy PN-EN 197-1:2012. W celach porównawczych wykorzystano popiół lotny krzemionkowy ($3140 \text{ cm}^2/\text{g}$) (FA). Analizę chemiczną materiałów pokazano w tab. 2, natomiast składy ziarnowe na rys. 3. Składy fazowe oraz analizę termiczną klinkierów wollastonitowych CS i CSc przedstawiono na rys. 4. Głównymi fazami klinkieru wollastonitowego jest rankinit i pseudowollastonit – fazy ulegające karbonatyzacji. Obecny w klinkierze CS melilit nie ma zdolności do sekwestracji CO_2 podczas karbonatyzacji mineralnej [27,40,41]. Dodatkowo obserwuje się refleksy pochodzące od kwarcu i krystobalitu. Klinkier po procesie karbonatyzacji CSc zawiera przede wszystkim węglan wapnia – kalcyt, ale również wateryt. Inne obecne fazy to melilit, kwarc i krystobalit, a także pewne ilości pseudowollastonitu i rankinitu świadczące o niezupełnym przebiegu karbonatyzacji. Obecna jest również pewna ilość fazy amorficznej, prawdopodobnie bogatej w amorficzną krzemionkę, co jest zgodne z wcześniejszymi badaniami [39-41].

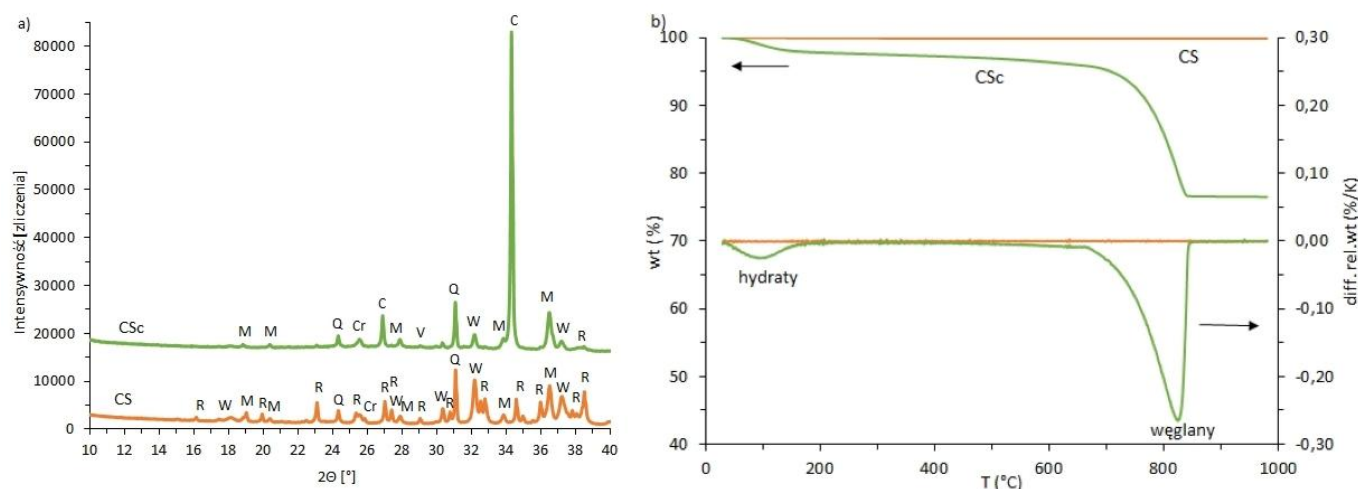
Do dalszych badań zastosowano spoiwa o składach podanych w tab. 3. Badania przeprowadzane na zaprawach wykonano przy stosunku spoiwo:piasek normowy równym 1:3. Współczynnik woda/spoiwo badanych zapraw był równy 0,5.

Tab. 2. Analiza chemiczna materiałów zastosowanych do badań [LOI = straty prażenia, TC = zaw. węgla całkowitego] [41]

Materiał	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn O	Ti O ₂	P ₂ O ₅	Ca O	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O	S O ₃	LOI	Su ma	TC
	% masy														
OPC	19. 72	4.2 2	3.6 9	0.0 1	0.0 6	0. 24	0.2 5	61. 42	0.5 7	0. 42	0.2 0	2. 84	3.0 6	98. 85	0.4 0
FA	52. 96	26. 17	6.1 3	0.0 2	0.0 8	1. 08	0.4 3	2.9	2.5 3	3. 29	0.8 7	0. 09	3.0 6	99. 60	2.7 7
CS	44. 44	3.7 5	2.9 5	0.4 04	0.0 8	0. 12	0.0 6	46. 86	0.7 7	0. 27	<0. 06	0. 05	0.1 1	98. 85	<0. 06
CSc	34. 06	2.8 8	2.2 5	0.2 83	0.0 6	0. 10	0.0 5	36. 27	0.6 0	0. 20	0.0 7	0. 05	23. 06	99. 91	5.2 8



Rys. 3. Składy ziarnowe materiałów: cementu (OPC) i popiołów lotnych (FA) (a) oraz klinkieru wollastonitowego przed (CS) i po (CSc) procesie karbonatyzacji (b).



Rys. 4. Skład fazowy XRD (a) i analiza termiczna TGA (b) klinkierów CS i CSc; W-pseudowollastonit, R-rankinit, Q-kwarc, C-kalcyt, V- vateryt, Cr- krystobalit, M-melilit [41].

Tab. 3. Skład spoiw mineralnych zastosowanych do badań [w/s = woda/spoiwo]

Spoiwo	OPC, [g]	CS, [g]	CSc, [g]	FA, [g]	w/s
OPC	100	-	-	-	0.50
OPC-CS	70	30	-	-	0.50
OPC-CSc	70	-	30	-	0.50
OPC-FA	70	-	-	30	0.50

3. Metodyka badań

Badania strat prażenia (LOI) i składu chemicznego metodą XRF przeprowadzono zgodnie z normą EN 196-2. Zawartość węgla całkowitego (TC) zbadano zgodnie z ISO 10694, natomiast powierzchnię właściwą wg Blaine - według normy EN 196-6.

Jakościowy skład fazowy oznaczono rentgenograficznie metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD przy zastosowaniu dyfraktometru PANalytical X'PERT PRO z promieniowaniem CuK α , szczeliną dywergencyjną 0,5°, detektorem X-Celerator i obrotowym stolikiem. Lampa rentgenowska pracowała przy napięciu 45kV i 35mA. Sproszkowaną próbkę skanowano w zakresie 5° - 90° 2 θ przez 45 minut. Wielkość kroku wynosiła 0,0167°. Próbkę zaczynów po określonych terminach hydratacji, wcześniej przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach w celu ograniczenia karbonatyzacji, wstępnie rozdrabniano w moździerzu agatowym i zalewano izopropanolem. Takie próbki pozostawiano na 20 minut pod dygestorium, a następnie umieszczano na bibułce filtracyjnej na lejku Büchnera i sączono próżniowo. Pozostałość na bibułce przemywano dwukrotnie eterem dietylowym, a później suszono w 40°C przez 15 minut. Suche próbki rozdrabniano w moździerzu agatowym do uziarnienia poniżej 0,063mm i poddawano badaniu XRD najszybciej jak to możliwe. Proces zatrzymywania hydratacji przeprowadzono zgodnie z zaleceniami RILEM (International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures).

Badania SEM/EDS wykonano przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową firmy Thermo Scientific, model Quattro S. Próbkę

napyłano węglem. Obrazowanie mikrostruktury wykonano w warunkach wysokiej próżni, z zastosowaniem detektora LVD (obrazowanie elektronami wtórnymi SE – secondary electrons).

Oznaczenie czasu wiązania każdego spoiwa wykonano według normy PN-EN 196-3 za pomocą aparatu Vicata. Badanie plastyczności metodą stolika rozptywu zostało przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN 1015-3. Z przygotowanych zapraw dla każdego spoiwa uformowano belecзки, na których zbadano wytrzymałość na ściskanie zgodnie z normą PN-EN 196-1 po 2, 7, 28 i 90 dniach.

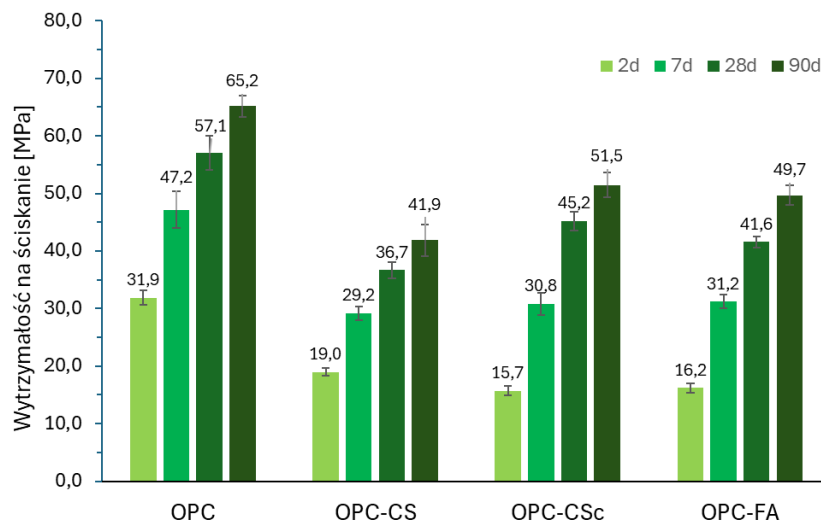
4. Wyniki badań

W celu określenia wpływu dodatku klinkieru wollastonitowego CS i CSc jako zamiennika części cementu portlandzkiego OPC na właściwości technologiczne spoiw wykonano badanie plastyczności oraz początku i końca czasu wiązania (tab. 4). Rozptyw spoiwa referencyjnego OPC wynosił 17,0 cm. Dodatek klinkierów wollastonitowych CS i CSc wpłynął na zmniejszenie rozptywu, odpowiednio o 4% i 11%. Spowodowane jest to większą wodożądnością, szczególnie w przypadku spoiwa OPC-CSc (39,1% w stosunku do 33,3% dla OPC). Dodatek tych materiałów spowodował również znaczne opóźnienie początku i końca czasu wiązania. Wyniki te są zgodne z literaturą [36, 37].

Tab. 4. Wybrane właściwości technologiczne badanych spoiw mineralnych

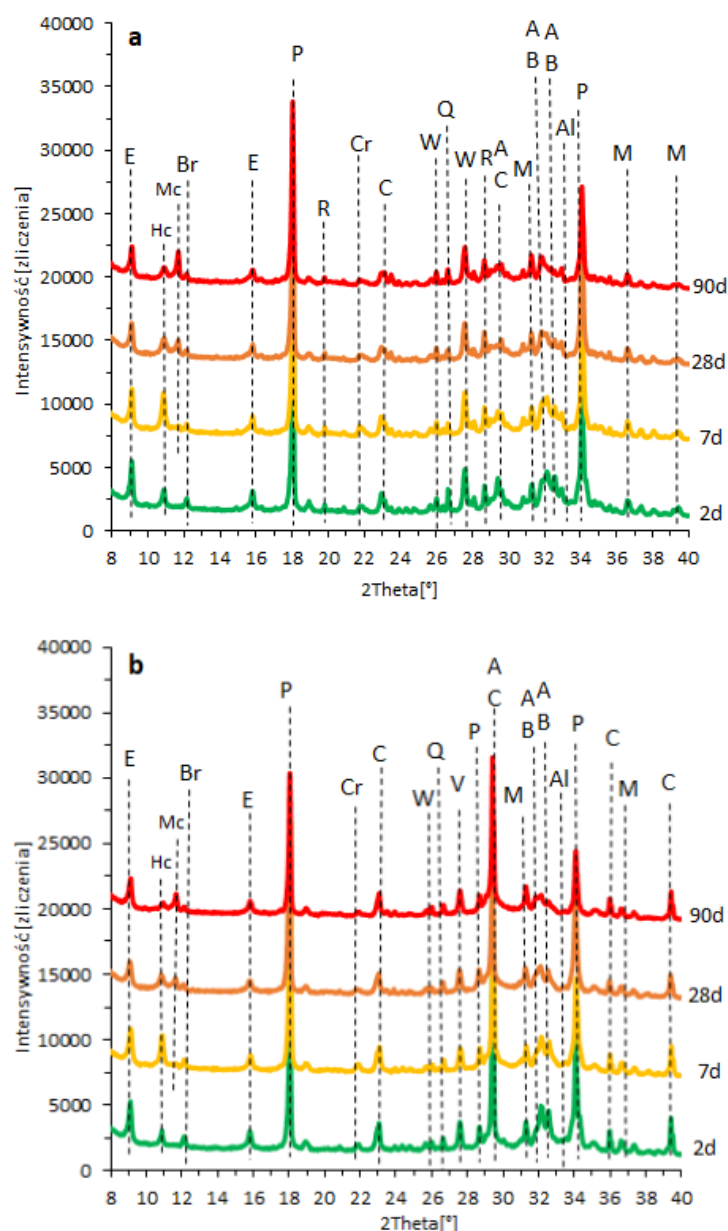
	OPC	OPC-CS	OPC-CSc	OPC-FA
Rozptyw, cm	17,0	16,3	15,2	19,0
Początek czasu wiązania, min	180	285	255	235
Koniec czasu wiązania, min	270	380	365	305
Wodożądność, %	33,3	34,9	39,1	30,7

Wytrzymałość na ściskanie po 2, 7, 28 i 90 dniach badanych spoiw pokazano na rys. 5. 30% dodatek klinkieru wollastonitowego w składzie spoiwa zmniejsza wytrzymałość w każdym terminie w porównaniu z cementem referencyjnym OPC. Spoiwo z klinkierem nieskarbonatyzowanym (OPC-CS) wykazuje wyższą wytrzymałość po 2 dniach w porównaniu ze spoiwem z klinkierem po procesie karbonatyzacji (OPC-CSc). Wynika to prawdopodobnie z efektu wypełniacza wollastonitu [33]. Wytrzymałość na ściskanie po długim czasie dojrzewania (28 i 90 dni) spoiwa OPC-CSc jest wyraźnie wyższa niż OPC-CS, natomiast podobna do wyników cementu z 30% dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego. Wzrost wytrzymałości długoterminowej tłumaczy się reakcją pucolanową skarbonatyzowanego klinkieru wollastonitowego.



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie badanych spoiw po 2, 7, 28 i 90 dniach

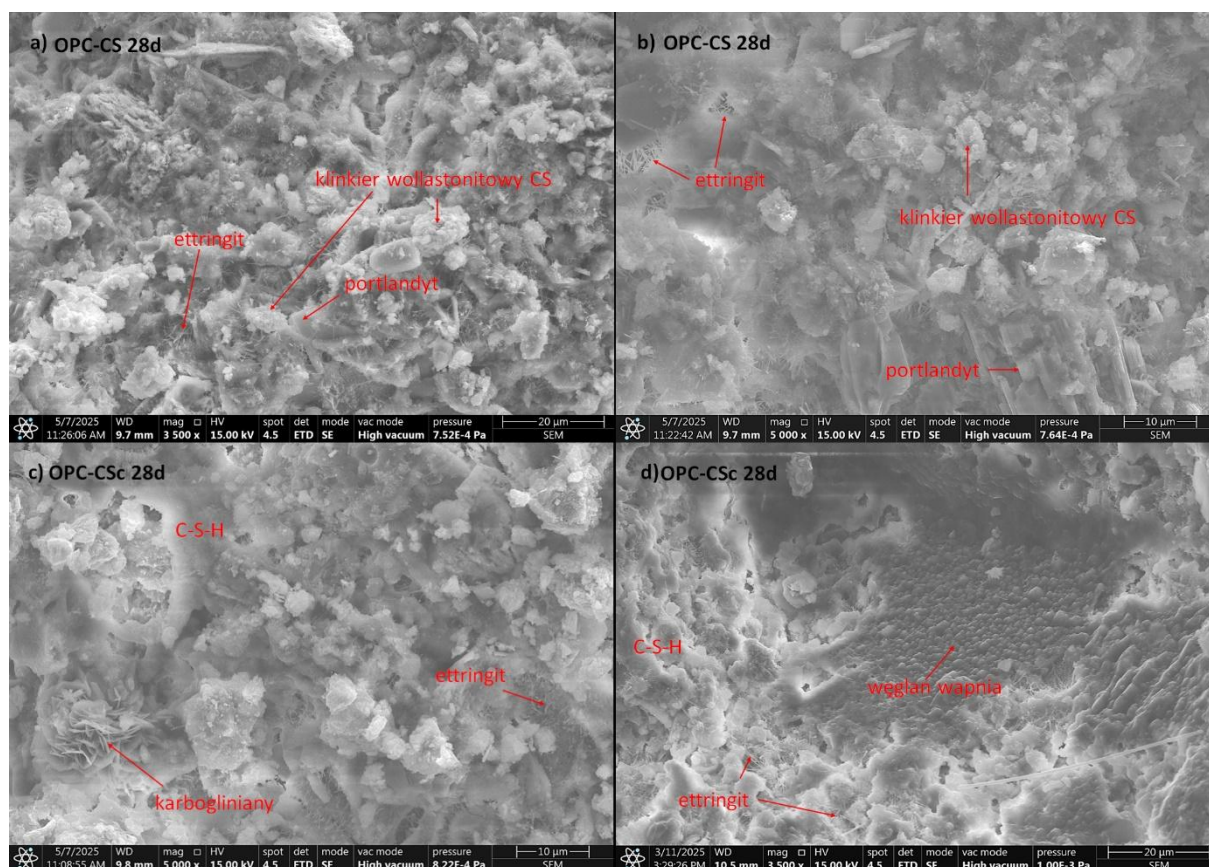
Wykonane zaczyny badanych spoiw zastosowano do badań składu fazowego XRD oraz analizy mikroskopowej SEM po 2, 7, 28 oraz 90 dniach hydratacji, analogicznie do terminów badań wytrzymałościowych. Rys. 6a przedstawia wyniki XRD spoiwa OPS-CS. Fazy klinkierowe rozpuszczają się z czasem, podczas gdy intensywność refleksów pseudowollastonitu, rankinitu i melilitu nie zmienia się. Hemikarbooglinian jest obecny po 2 dniach hydratacji, a jego ilość zmniejsza się po 7 dniach hydratacji, aż do 90 dni. Jest on metastabilną fazą, ale zazwyczaj występuje zamiast monokarbooglinianu jako produkt pośredni, prawdopodobnie ze względu na szybszą szybkość tworzenia [30]. Natomiast monokarbooglinian, termodynamicznie bardziej stabilny, jest obecny po 7 dniach hydratacji, a jego ilość wzrasta do 90 dnia. Dla spoiwa OPC-CSc pod względem jakościowym obserwuje się podobny rozwój faz hydratacji w czasie, jak w przypadku OPC-CS (rys. 6b). Ponadto wydaje się, że w próbce OPC-CSc wstępnie wydziela się mniej hemi- i monokarbooglinianów niż w próbce OPC-CS. Intensywność refleksów pochodzących od portlandytu jest niższa w OPC-CSc w porównaniu do OPC-CS, co wskazuje na reakcję pucolanową skarbonatyzowanego klinkieru wollastonitowego ze względu na występowanie żelowej SiO_2 .



Rys. 6. Dyfraktogramy zastosowanych spoiw: a) OPC-CS oraz b) OPC-CSc po określonym czasie hydratacji (A: alit, Al: glinian trójwapniowy, B: belit, Br: brownmillerit, C: kalcyt, Cr: krystobalit, E: ettringit, Hc: hemikarbofyllin, M: melilit, Mc: monokarbofyllin, R: rankinit, P: portlandyt, Q: kwarc, W: pseudowollastonit, V: walerit)

Mikrostrukturę spoiw OPC-CS i OPC-CSc po 28 dniach hydratacji przedstawiono na rys.7. Kryształy ettringitu w kształcie igieł obecne są w obu matrycach cementowych. Zaobserwować można również portlandyt, który częściej występuje w próbce z nieskarbonatyzowanym klinkierem CS. Obecność kryształów węglanów wapnia w próbce OPC-CSc potwierdza obecność tej fazy powstałej po procesie karbonatyzacji. Mikrostruktura zaczynu jest dzięki temu bardziej zwarta, a w porach tworzą się

karbogliniany w formie sześciokątnych kryształów, które jeszcze bardziej zagęszczają mikrostrukturę.



Rys. 7. Mikrostruktura spoiw OPC-CS (a,b) i OPC-CSc (c,d) po 28 dniach hydratacji. Powiększenie 3500x (a,c) oraz 5000x (b,d).

Emisje dwutlenku węgla klinkieru wollastonitowego przed i po procesie sekwestracji CO_2 w porównaniu z klinkierem portlandzkim przedstawiono w tab. 5. Średnia emisja procesowa klinkieru portlandzkiego wytworzonego z surowców naturalnych wynosi 550 kg/t klinkieru [2,5]. Klinkier wollastonitowy CS, który ze względu na skład fazowy zawiera tlenkowo mniej CaO (ok. 47%, tab. 2), cechuje się emisją procesową na poziomie 370 kg CO_2 /t klinkieru. Do syntezy badanego klinkieru CS zastosowano surowiec, który zawiera CaO w innej formie niż CaCO_3 , co spowodowało jeszcze większe ograniczenie emisji procesowej (o 8kg CO_2 /t klinkieru przy każdym wprowadzonym 1% CaO niewęglanowym). Proces sekwestracji CO_2 przez klinkier wollastonitowy spowodował kolejne obniżenie emisyjności tego materiału. Należy jednak wziąć pod uwagę proces suszenia skarbonatyzowanego materiału (jeśli karbonatyzujemy w zawieszynie wodnej). Ostatecznie całkowita emisja zsyntetyzowanego klinkieru wollastonitowego po procesie karbonatyzacji z uwzględnieniem etapu suszenia wyniosła 207 kg/t klinkieru.

Tab. 5. Szacunkowe emisje CO₂ klinkierów CS i CSc w odniesieniu do klinkieru portlandzkiego [41]

Materiał	Emisja procesowa, kg/t klinkieru	Ograniczenie emisji ze względu na zastosowanie nieskarbonatyzowanego CaO, kg/t klinkieru	Sekwestracja CO ₂ w trakcie karbonatyzacji, kg/t klinkieru	Emisja CO ₂ wynikająca z suszenia **, kg/t klinkieru	Emisja CO ₂ wynikająca ze spalania paliwa, kg/t klinkieru	Całkowita emisja, kg/t klinkieru
Klinkier portlandzki *	550	-	-	-	350	900
Klinkier CS z surowców naturalnych	370	-	-	-	200	570
Klinkier CS z surowców odpadowych	370	295	-	-	200	275
Klinkier CSc z surowców odpadowych	370	295	191	123	200	207

*przyjęto, że klinkier portlandzki otrzymany jest z surowców naturalnych

**dane własne z Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych

Na podstawie obliczonych emisji CO₂ zsyntetyzowanych klinkierów CS i CSc obliczono emisje badanych spoiw z ich udziałem (tab. 6). Jako główne założenia przyjęto, że: OPC zawiera 95% klinkieru portlandzkiego i 5% regulatora czasu wiązania oraz średnia emisja klinkieru portlandzkiego wynosi 900 kg CO₂/t klinkieru. Najniższą emisją z badanych spoiw charakteryzuje się OPC-FA z 30% dodatkiem popiołów lotnych (585 kg CO₂/t spoiwa). Emisja spoiwa OPC-CSc wynosi 647 kg CO₂/t spoiwa, co daje o 24% niższą emisję w porównaniu z cementem portlandzkim CEM I (OPC). Emisja spoiwa OPC-CS jest wyższa od OPC-CSc i wynosi 668 kg CO₂/t spoiwa, co wynika z wyższej emisyjności nieskarbonatyzowanego klinkieru CS, co przedstawiono w tab.5.

Tab. 6. Emisja CO₂ przypadająca na 1t cementu CEM I i spoiw wollastonitowych.

Spoiwo	Emisja CO ₂ , kg/t spoiwa	Względna* emisja CO ₂ , %
OPC	855	100
OPC-CS	668	78
OPC-CSc	647	76
OPC-FA	585	68

* Emisja względna – emisja względem cementu portlandzkiego CEM I bez dodatków

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można przedstawić następujące wnioski:

- Klinkier wollastonitowy to materiał składający się przede wszystkim z niewiążących krzemianów wapnia: pseudowollastonitu [CS , CaSiO_3] oraz rankinitu [C_3S_2 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$], który można zsyntetyzować w piecu obrotowym w temperaturze około 1250°C , zarówno z surowców naturalnych, jak i wtórnych;
- Klinkier wollastonitowy może być łatwo poddany procesowi karbonatyzacji mineralnej w zawieszynie wodnej, dzięki czemu zmniejsza się emisyjność tego materiału, ale również otrzymuje się fazy takie jak: węglan wapnia czy amorficzna SiO_2 ;
- 30% dodatek klinkieru wollastonitowego w składzie spoiwa zarówno przed, jak i po procesie karbonatyzacji wydłuża początek i koniec czasu wiązania oraz zmniejsza rozptyw w porównaniu z cementem portlandzkim CEM I;
- Dodatek klinkieru wollastonitowego powoduje zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie zapraw w porównaniu z cementem CEM I. W dłuższych terminach dojrzewania spoiwo z klinkierem skarbonatyzowanym wykazuje większe wytrzymałości w porównaniu ze spoiwem z klinkierem przed procesem karbonatyzacji, a jego wartości wytrzymałości są zbliżone do spoiwa z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych. Sugeruje to pucolanowe właściwości klinkieru wollastonitowego po procesie sekwestracji CO_2 ;
- Badania składu fazowego XRD wykazały, że w spoiwach OPC-CS i OPC-CSc fazy klinkierowe (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) hydratyzują z czasem. W pierwszym spoiwie ilość pseudowollastonitu, rankinitu i melilitu nie zmienia się w czasie. Ilość portlandytu w spoiwie OPC-CSc maleje z czasem oraz jest niższa w porównaniu do spoiwa OPC-CS, co związane jest z reakcją pucolanową;
- Spoiwa OPC-CS oraz OPC-CSc charakteryzują się niższą, o odpowiednio 22% i 24%, emisją dwutlenku węgla w porównaniu z referencyjnym cementem portlandzkim CEM I.

Literatura

- [1] Spajamy Europejski Ład. Osiągnięcie neutralności emisyjnej w łańcuchu wartości cementu i betonu do roku 2050. Cembureau, wyd. Stowarzyszenie Producentów Cementu.
- [2] Baran T. Cementy niskoemisyjne w składzie kompozytów cementowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2022, ISBN 978-83-7880-851-0
- [3] IPCC, 2023: Sections. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 35-115, doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647
- [4] Kurdowski W. Chemia cementu i betonu, Wyd. Polski Cement, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2010
- [5] Baran T. Wykorzystanie odpadów i ubocznych produktów przemysłowych a możliwości zmniejszenia emisji CO_2 w przemyśle cementowym – badania przemysłowe. Cement Wapno Beton, 25(3) (2021), 169-184, doi: <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.3.1>

- [6] Baran T., Ostrowski M., Radelczuk H., Francuz P., Możliwości zmniejszenia emisji CO₂ w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego. *Cem. Wapno Beton*, 21(6), 2016, 389-395.
- [7] Baran T., Ostrowski M., Pichniarczyk P., Kosmal M., Pozostałość po ekstrakcji potasu i chloru z pyłu by-pass nowym surowcem do syntezy niskoemisyjnego klinkieru portlandzkiego, *Cement Wapno Beton*, 28(2) (2023), 120-131 doi: <https://doi.org/10.32047/CWB.2023.28.2.5>
- [8] Wieczorek M., Pichniarczyk P., Właściwości cementu o małej zawartości klinkieru portlandzkiego, o różnej zawartości popiołu lotnego krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopiecowego, *Cement Wapno Beton*, 27(4), (2022), 285-299 doi: <https://doi.org/10.32047/CWB.2022.27.4.5>
- [9] Baran T., Francuz P. Properties of cements with addition of granulated blastfurnace slag with different glass content. *Cement-Wapno-Beton*, 20(6), 2015, 375-82.
- [10] Baran T., Pichniarczyk P., Gawlicki M. Properties of fly ashes from co-combustion of hard coal and secondary fuel. *Cement-Wapno-Beton*, 20(5), 2015, 284-294.
- [11] Baran T., Drożdż W., Pichniarczyk P., The use of calcareous fly ash in cement and concrete manufacture. *Cement-Wapno-Beton*, 17(1), 2012, 50-56.
- [12] Gartner E., Sui T., Alternative cement clinkers, *Cement and Concrete Research* 114, 2018, 27–39 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002>
- [13] Sabbah A., Zhutovsky S., Effect of sulfate content and synthesis conditions on phase composition of belite-ye'elimite-ferrite (BYF) clinker, *Cement and Concrete Research* 155, 2022, 106745, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106745>
- [14] Małolepszy J., Hydratacja i własności spoiwa żużlowo-alkalicznego, *Zeszyty Naukowe AGH*, 53, 1989
- [15] Deja J., Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych, *Ceramika*, 83, 2004
- [16] Gołek Ł., Kapelusznia E., Porównanie właściwości szkła o składzie monticellitu i gehlenitu, aktywowanych dodatkiem NaOH, *Cement Wapno Beton*, 4, 2014, 416-421
- [17] Davidovits J., Properties of Geopolymer Cements, First International Conference Alkaline Cements and Concretes, Kijów 1994
- [18] Raza A., Glatz G., Gholami R., Mahmoud M., Alafnan S., Carbon mineralization and geological storage of CO₂ in basalt: Mechanisms and technical challenges, *Earth-Sci. Rev.*, 229, 2022, 104036
- [19] Kelemen P.B., McQueen N., Wilcox J., Renforth P., Dipple G., Vankeuren A.P., Engineered carbon mineralization in ultramafic rocks for CO₂ removal from air: Review and new insights, *Chem. Geol.*, 550, 2020, 119628
- [20] Koornneef J., Ramírez A., Turkenburg W., Faaij A., The environmental impact and risk assessment of CO₂ capture, transport and storage - An evaluation of the knowledge base, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38, 2012, 62-86
- [21] Zajac M., Maruyama I., Iizuka A., Skibsted J., Enforced carbonation of cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 174, 2023, <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107285>
- [22] Sanna A., Uibu M., Caramanna G., Kuusik R., Maroto-Valer M.M., A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 2014, 8049–8080, . <https://doi.org/10.1039/C4CS00035H>
- [23] Bobicki E.R., Liu Q., Xu Z., Zeng H., Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Prog. Energy Combust. Sci.* 38, 2012, 302–320, . <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.11.002>

- [24] Lee S., Kim J.-W., Chae S., Bang J.-H., Lee S.-W., CO₂ sequestration technology through mineral carbonation: An extraction and carbonation of blast slag, *Journal of CO₂ Utilization*, Volume 16, 2016, 336-345, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.09.003>
- [25] Deng G., Zhang N., Liao W., Ma H., He Y., Lu L., Chi L., Pozzolanic reactivity of carbonated high-calcium fly ash: A mechanism study, *Construction and Building Materials* 446, 2024, 138015, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138015>.
- [26] Zajac M., Skocek J., Ben Haha M., Deja J., CO₂ mineralization methods in cement and concrete industry. *Energies* 15(10), 2022, 3597. <https://doi.org/10.3390/en15103597>
- [27] Winnefeld F., Läng F., Leemann A., Pozzolanic Reaction of Carbonated Wollastonite Clinker, *ACT 21*, 2023, 631-642. <https://doi.org/10.3151/jact.21.631>
- [28] Veetil S.P., Hitch M., Recent developments and challenges of aqueous mineral carbonation: A review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17, 2020, 4359–4380. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02776-z>
- [29] Low N.M.P., Beaudoin J.J., The effect of wollastonite micro-fibre aspect ratio on reinforcement of Portland cement-based binders, *Cem Concr Res*, 23, 1993, 1467-1479
- [30] Lothenbach B., Le Saout G., Gallucci E., Scrivener K., Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cem Concr Res*, 38, 2008, 848-860.
- [31] Gao X.J., Zhang A.L., Li S.X., Sun B.C., Zhang L.C., The resistance to high temperature of magnesia phosphate cement paste containing wollastonite, *Materials and Structures*, 49, 2016, 3423-3434
- [32] Zareei S.A., Ameri F., Shoaee P., Bahrami N., Recycled ceramic waste high strength concrete containing wollastonite particles and micro-silica: A comprehensive experimental study, *Constr. Build. Mater.* 201, 2019, 11–32
- [33] Khan R.I., Ashraf W., Effects of ground wollastonite on cement hydration kinetics and strength development, *Constr. Build. Mater.* 218, 2019, 150–161.
- [34] Kalla P., Misra A., Gupta R.C., Csetenyi L., Gahlot V., Arora A., Mechanical and durability studies on concrete containing wollastonite–fly ash combination, *Constr. Build. Mater.* 40, 2013, 1142–1150
- [35] Yücel H.E., Özcan S., Strength characteristics and microstructural properties of cement mortars incorporating synthetic wollastonite produced with a new technique, *Constr. Build. Mater.* 223, 2019, 165–176
- [36] Ashraf W., Olek J., Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials, *J. Mater. Sci.* 51, 2016, 6173–6191, <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9909-4>.
- [37] Khan, R. I. and Ashraf, W., Effects of ground wollastonite on cement hydration kinetics and strength development, *Construction and Building Materials* 218, 2019, 150-161
- [38] Atakan V., Sahu S., Quinn S., Hu X., DeCristofaro N., Why CO₂ matters – advances in a new class of cement, *ZKG International* 3, 2014
- [39] Ashraf W., Olek J., Sahu S., Phase evolution and strength development during carbonation of low-lime calcium silicate cement (CSC), *Construction and Building Materials*, 210, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.038>
- [40] Leemann A., Winnefeld, F., Münch B., Lang F., Carbonated wollastonite - An effective supplementary cementitious material?. *J. Microsc.* 286(2), 2022, 120-125. <https://doi.org/10.1111/jmi.13067>

- [41] Polniaszek I., Winnefeld F., Pichniarczyk P., Ostrowski M., Możliwości otrzymywania niskoemisyjnego klinkieru wollastonitowego oraz właściwości otrzymanych spoiw cementowych. Cement Wapno Beton, 29(3), 2024, 160-170
doi: <https://doi.org/10.32047/CWB.2024.29.3.1>