

mgr inż. Magdalena Wąsowicz
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

dr inż. Radosław Mróz
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

dr hab. inż. Artur Łagosz
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

Wpływ warunków obróbki termicznej drobnej frakcji z recyklingu betonu na właściwości cementów CEM II/A-F

Effect of thermal treatment conditions of recycled concrete fines on properties of CEM II/A-F cements

Streszczenie

Rodzaj nieklinkierowych składników głównych został w ostatnim czasie poszerzony o składnik F wprowadzony w normie EN 197-6 dla nowej grupy cementów, stanowiący drobną frakcję powstającą m.in. w trakcie recyklingu betonu. Powstający w tym procesie drobnoziarnisty materiał charakteryzuje się znaczną zawartością stwardniałego zaczynu cementowego, przez co aktywność chemiczna składnika F jest niewielka, wynikająca ewentualnie z obecności niewielkiej ilości niezhydratyzowanych ziaren cementu. Metodą zwiększenia aktywności tego materiału jest m.in. obróbka termiczna poprzez prażenie, prowadząca do rozkładu produktów hydratacji, dając w ten sposób możliwość ich ponownego udziału w procesach hydratacji spoiw cementowych.

Zaprezentowana praca obejmuje badania wpływu warunków obróbki termicznej poprzez prażenie w warunkach laboratoryjnych (temp. 400, 600 i 700°C) drobnej frakcji pochodzącej z instalacji przeróbki gruzu betonowego, na właściwości cementów typu CEM II/A-F, porównane z cementami zawierającymi analogiczne ilości krzemionkowego popiołu lotnego lub zmielonego piasku, odpowiednio jako materiału o właściwościach pucolanowych lub potencjalnie inertnych.

Uzyskane wyniki badań spoiw cementowych w zakresie cech reologicznych, wytrzymałościowych i trwałości w wybranym zakresie wykazały, że składnik F przygotowany poprzez prażenie w temp. 600°C, pomimo stosunkowo niskiego udziału stwardniałego zaczynu, może stanowić alternatywę dla krzemionkowego popiołu lotnego lub być jego częściowym zamiennikiem w wyjściowym cemencie CEM II/B-V. Nieco mniejszą efektywność odnotowano po użyciu składnika F bez obróbki termicznej lub po obróbce w 400 lub 700°C. Uzyskany efekt, w związku z użyciem prażonego w temp. 600°C składnika F, ma pewne symboliczne poparcie w oszacowanych udziałach produktów hydratacji w zaczynach po 28 dniach twardnienia, charakteryzujących się większym udziałem składników odpowiadających za kształtowanie cech wytrzymałościowych w porównaniu z innymi wersjami tego materiału. Korzystniej kształtują się również wyniki badań ciepła hydratacji w początkowym okresie wiązania.

Badania mikrostruktury zaczynów uzyskanych z udziałem różnych wersji składnika F pozwalają obserwować efekt zmniejszonej porowatości przy zastosowaniu tego materiału po obróbce termicznej w temp. 600°C, co do pewnego stopnia może tłumaczyć również mniejszą szybkość karbonatyzacji oraz obniżoną, w ograniczonym zakresie, nasiąkliwość. Uzyskane efekty modyfikacji składnika F pozwalają rozważyć w przyszłości zasadność i opłacalność obróbki termicznej, podczas stosowania tego materiału jako składnika cementów.

Abstract

The constituent F introduced in EN 197-6, in the form of recycled fines, including concrete recycling, has broadened the spectrum of non-clinker main constituents in cement. This material contains significant amount of hardened cement paste, resulting in low residual reactivity, likely due to the presence of unhydrated cement. Enhancing its chemical activity can be achieved by calcination, which decomposes hydration products and could partially restore binding properties.

This study examines the effect of calcination of fine-grained material from concrete recycling plant, in laboratory conditions (at 400, 600, 700°C), on the properties of CEM II/A-F cements. The properties were compared with cements containing equivalent amount of siliceous fly or sand serving as a pozzolanic or virtually inert material, respectively.

The results obtained from tests on rheological properties, strength and durability of cements have shown that constituent F subjected to thermal treatment at 600°C can serve as an alternative or partial replacement of siliceous fly ash in CEM II/B-V, despite its relatively low content of hardened cement paste. Slightly lower effectiveness was observed when using non-treated constituent F calcined at 400°C or 700°C. The beneficial effect of constituent F calcined at 600°C is supported by estimated proportions of hydration products in pastes after 28 days of curing, demonstrating a higher share of compounds responsible for strength development compared to other types of the material. Additionally, more favourable results were obtained in measurements of heat of hydration during the early setting period. Microstructural observations of pastes obtained with some of the types of constituent F indicate reduced porosity when using the thermally treated material at 600°C, which may also partly explain the slower carbonation rate and the slightly lower water absorption. Thanks to the findings, the potential cost-effectiveness and feasibility of employing thermal treatment could be considered in the future, when utilizing this material in cement production.

1. Wprowadzenie

Recykling elementów betonowych oraz betonowego gruzu polega na przetworzeniu ich na kruszywo, które ponownie znajduje zastosowanie jako surowiec ziarnisty do produkcji mieszanek betonowych oraz materiał znacznie bogatszy w stwardniały zaczyn cementowy o ograniczonym, jak dotychczas, zastosowaniu. Materiał ten, najczęściej frakcji 0-4 mm, stanowi nawet do 50% wyjściowej masy przetwarzanych odpadów betonowych [1-3]. W dobie poszukiwań alternatywnych surowców do produkcji klinkierów cementowych oraz składników cementów, użycie w znaczącym stopniu pozbawionej kruszywa grubego drobnej frakcji z recyklingu wydaje się wartościowym kierunkiem, domykającym obieg betonu w obszarze produkcji materiałów budowlanych, z pominięciem składowania lub mało efektywnego wykorzystania. Realizacja tego założenia jest możliwa w efekcie wprowadzenia normy EN 197-6, która jako nowy składnik główny cementów przewiduje pyły z recyklingu betonów, oznaczając je symbolem F. Składnik F został określony w normie jako materiał o niskiej reaktywności, co można wiązać z obecnością stwardniałego zaczynu cementowego oraz pozostałości kruszyw. Biorąc pod uwagę możliwe źródła pozyskania i heterogeniczność składnika F, należy oczekiwać różnic pod kątem składu ziarnowego jak i chemicznego. Nawet w przypadku gruzu betonowego z tego samego źródła (obiekту), rodzaj metody separacji kruszyw od zaczynu/zaprawy powoduje powstawanie rozbieżności w składzie chemicznym [3] jak również mineralnym. W zależności od zawartości stwardniałego zaczynu, składnik F będzie różnił się potencjalną aktywnością jak również wpływem na właściwości uzyskanego z jego udziałem spoiwa cementowego, w tym również właściwości reologiczne.

Modyfikacja stwardniałego zaczynu cementowego, m.in. poprzez prażenie, pozwala na uzyskanie materiału wykazującego wyższą aktywność chemiczną w środowisku hydratyzującego klinkieru cementowego [4, 5]. Przesłanki literaturowe dotyczące wpływu obróbki termicznej stwardniałego zaczynu cementowego w określonych warunkach, zastosowanego ponownie jako składnik cementu, pozwalają przypuszczać o korzystnym wpływie tego procesu również na składnik F, będący nośnikiem znaczących ilości produktów hydratacji cementu. Głównym czynnikiem aktywującym stwardniały zaczyn cementowy w wyniku obróbki termicznej jest dehydratacja i stopniowa depolimeryzacja fazy C-S-H, rozpoczynająca się powyżej 400°C [6-9]. W przypadku portlandytu, prażenie w temperaturze jego dehydroksylacji prowadzi do powstania CaO, a przy dalszym wzroście temperatury - również do rozkładu węglanów, co zwiększa udział reaktywnych tlenków [4, 5, 6, 10, 11]. Powyżej 700°C dochodzi jednak do tworzenia niepożądanych faz krystalicznych o niskiej reaktywności [12], a sam materiał wykazuje skłonność do aglomeracji [4, 5, 6, 13]. Z uwagi na wysoką porowatość i rozwiniętą powierzchnię cząsteczek drobnych frakcji z recyklingu [4], szczególnie wykazujących wyższy udział stwardniałego zaczynu cementowego, zastąpienie części cementu portlandzkiego tego typu materiałami skutkuje na ogół pogorszeniem właściwości zapraw i betonów, zwłaszcza w zakresie cech reologicznych [6, 13, 14] jak również mechanicznych [4, 15, 16]. Efekt ten jest wyraźny głównie w przypadku materiałów nieprzetworzonych, i w mniejszym stopniu poddanych prażeniu. W przypadku niezdefiniowanego odpadu, optymalna temperatura obróbki jest trudna do jednoznacznego wskazania, choć właściwości spoiw uzyskanych w przytaczanych publikacjach wskazują, że na ogół korzystnym jest

przewodzenie procesu w temperaturach przekraczających zakres dehydroksylacji portlandytu. Jednocześnie wydaje się, że zjawisko rozkładu węglanów podczas prażenia składnika F powinno być ograniczane, zarówno ze względów ekologicznych, jak również na efekt gaszenia uzyskanego CaO w krótkim czasie po kontakcie z wodą. Biorąc pod uwagę przedstawione przesłanki, w pracy przedstawiono charakterystykę materiału, który może pełnić funkcję stosunkowo mało rozpoznanego w Polsce składnika głównego (F) oraz wyniki badań jego wpływu na właściwości uzyskanych cementów. W ten sposób poszerzono informacje obejmujące właściwości cementów CEM II/A-F oraz CEM II/B-M (F,V), które wprowadza stosunkowo nowa norma EN 197-6. Składnik F uzyskano z droбноziarnistego materiału pochodzącego z zakładu recyklingu betonu, który poddano obróbce termicznej z wykorzystaniem trzech temperatur. Cement zawierający składnik F niepoddany obróbce termicznej pełnił rolę próbki referencyjnej, podobnie jak cement z tożsamą zawartością popiołu lotnego krzemionkowego lub zmielonego piasku kwarcowego.

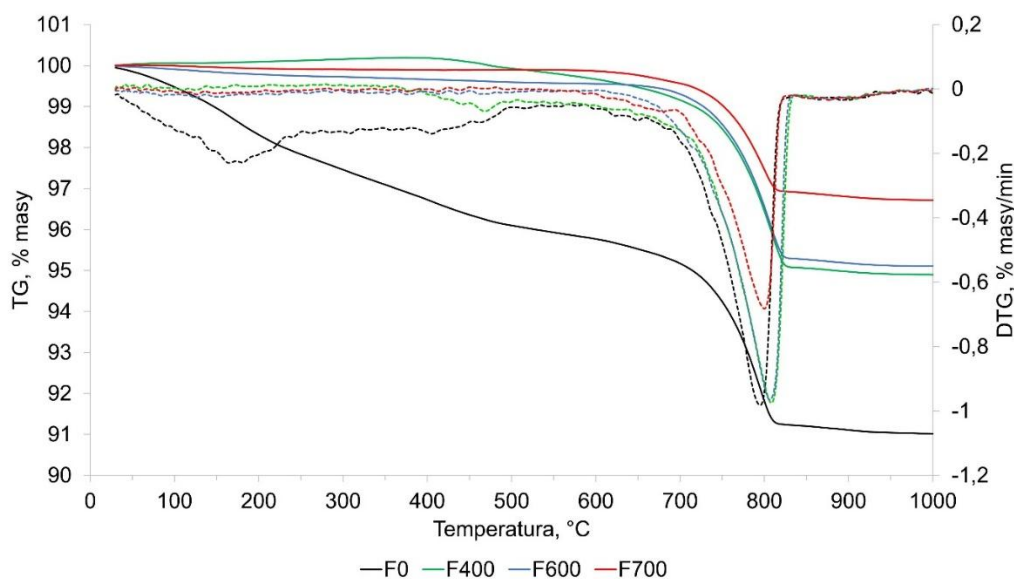
2. Program badań

Przewidziano badania właściwości cementów rodzaju CEM II/A skomponowane w drodze homogenizacji 83% CEM I 42,5 R jako źródła klinkieru i składnika siarczanowego oraz 17% wybranego składnika nieklinikerowego - piasku kwarcowego, krzemionkowego popiołu lotnego, składnika F lub jego odmian poddanych obróbce termicznej, po uprzednim rozmieleniu do powierzchni ok. 3840 cm²/g wg Blaine'a. Ponadto dwa cementy sklasyfikowane jako CEM II/B, zawierały 70% CEM I 42,5 R oraz 30% krzemionkowego popiołu lotnego w jednym przypadku i mieszankę składnika F600 (17%) oraz popiół (13%) w drugim. Składy skomponowanych cementów przedstawiono w tabeli 1. Cementy CEM II/A-V i CEM II/B-V miały charakter cementów referencyjnych, podobnie zresztą jak cement z oznaczeniem CEM II/A-q, zawierający domniemanie inertny składnik w postaci zmielonego piasku kwarcowego. Składniki, pomimo tego że były w formie pylistej, poddano homogenizacji poprzez krótkie współmielenie w laboratoryjnym młynie kulowym. Czas homogenizacji jak również sumaryczna masa składników wprowadzanych do młyna były stałe w przypadku wszystkich przygotowanych spoiw.

Tabela 1. Składy przygotowanych cementów

Cement	Składniki, % udział mas.							Uwagi
	CEM I 42,5 R	Składnik F				Popiół lotny krzemionkowy	Zmielony piasek kwarcowy	
Oznaczenie		F0	F400	F600	F700	V	q	
CEM II/A-q	83	-	-	-	-	-	17	Referencja 1
CEM II/A-F0	83	17	-	-	-	-	-	-
CEM II/A-F400	83	-	17	-	-	-	-	-
CEM II/A-F600	83	-	-	17	-	-	-	-
CEM II/A-F700	83	-	-	-	17	-	-	-
CEM II/A-V	83	-	-	-	-	17	-	Referencja 2
CEM II/B-V	70	-	-	-	-	30	-	Referencja 3
CEM II/B-M (V, F600)	70	-	-	17	-	13	-	-

Składnik F uzyskano w procesie mielenia frakcji < 1 mm, wydzielonej z pozyskanego materiału. Dzięki oddzieleniu frakcji > 1 mm, pozbyto się równocześnie większości zanieczyszczenia drewnem. Analiza w zakresie poziomu zawartości części nierozpuszczalnych pozwoliła na wykazanie znacznego udziału materiału nieaktywnego w procesie hydratacji cementu i równocześnie szacowania zawartości stwardniałego zaczynu na poziomie ok. 35% odpadu. Analiza składu chemicznego techniką XRF wykazała, że krzem, ilościowo wykazany w formie tlenkowej jako SiO₂, stanowił przeważającą część materiału, ok. 60%, i z dużym prawdopodobieństwem związany jest z obecnością fragmentów kruszywa, szczególnie frakcji drobnej. Analiza DTA/TG/DTG wykazała, że materiał w wydzielonej frakcji przeznaczony do dalszych badań, był w dużym stopniu skarbonatyzowany (rysunek 1 - ubytki masy powyżej 600°C dla składnika F, próbka z oznaczeniem F0).



Rysunek 1. Krzywe TG/DTG czterech odmian składnika F

Składnik F (w stanie zmielonym) poddano prażeniu w piecu laboratoryjnym w 400, 600 i 700°C zakładając czas przebywania materiału w danej temperaturze na 2 godziny lub 3 godziny, w przypadku najniższej temperatury. Materiałom nadano oznaczenia odpowiednio do temperatury prażenia: F400, F600, F700. Na rysunku 1 zestawiono krzywe TG/DTG składnika F przed i po prażeniu. Po obróbce w temp. 600 i 700°C efekty związane z rozkładem termicznym głównych produktów hydratacji cementu oraz z dehydroksylacją portlandytu nie były widoczne. Prażenie w 700°C doprowadziło do częściowego rozkładu węglanu wapnia. Obecność wspomnianych zanieczyszczeń najprawdopodobniej była powodem przyrostu masy, widocznym w przypadku analizy próbki materiału prażonego w 400°C (ok. 1% do ok. 415°C). Jest to możliwy efekt reakcji portlandytu z powstającym CO₂ podczas spalania zanieczyszczeń, które nie uległy spaleniowi w trakcie właściwej obróbki termicznej. Proces prażenia został zatem przeprowadzony z ograniczoną skutecznością, na co wskazuje niewielki wzrost masy próbek F400 oraz F600, będący efektem podnoszenia temperatury odpowiednio do 400 lub 600°C w ramach analizy termicznej. W przypadku próbki F700, przebieg krzywej TG wskazuje, że w warunkach badania do 700°C wciąż zachodziły reakcje rozkładu, czemu towarzyszył ubytek masy w wysokości 0,4%.

Jako jeden z materiałów referencyjnych względem składnika F użyto zmielonego do powierzchni właściwej ok. 4400 cm²/g piasku normowego, który można traktować prawie jak obojętny składnik cementu. Popiół lotny krzemionkowy pełnił funkcję drugiego składnika referencyjnego. Wskaźniki aktywności pucolanowej użytego popiołu (wg EN 450-1) po 28 i 90 dniach wyniosły odpowiednio 78% i 95% wielkości wytrzymałości zaprawy referencyjnej.

Zakres badań cementów o składach przedstawionych w tabeli 1:

1) Z użyciem zaczynów cementowych:

- ciepło hydratacji (mikrokalorymetr przewodzący) – oznaczono całkowitą ilość wydzielonego ciepła i szybkość wydzielania ciepła w czasie pierwszych 72 godzin hydratacji w warunkach temperatury 20°C (w/c 0,5),
- DTA/TG (analizator STA 449 F3 Jupiter Netzsch) próbek stwardniałych zaczynów (w/c 0,5) po 28 dniach hydratacji; stwardniałe zaczyny wysuszono do stałej masy w eksykatorze próżniowym z rozpuszczalnym anhydrytem jako czynnikiem suszącym; analizę termiczną wykonano w oparciu o próbki przekruszone i zmielone w młynku agatowym do uziarnienia poniżej 0,063 mm,
- obserwacje z użyciem SEM (mikroskop Apreo 2 Thermo Fisher Scientific) w oparciu o zgłady próbek zaczynów (w/c 0,5) po 28 dniach hydratacji.

2) Z użyciem zapraw normowych przygotowanych zgodnie z EN 196-1:

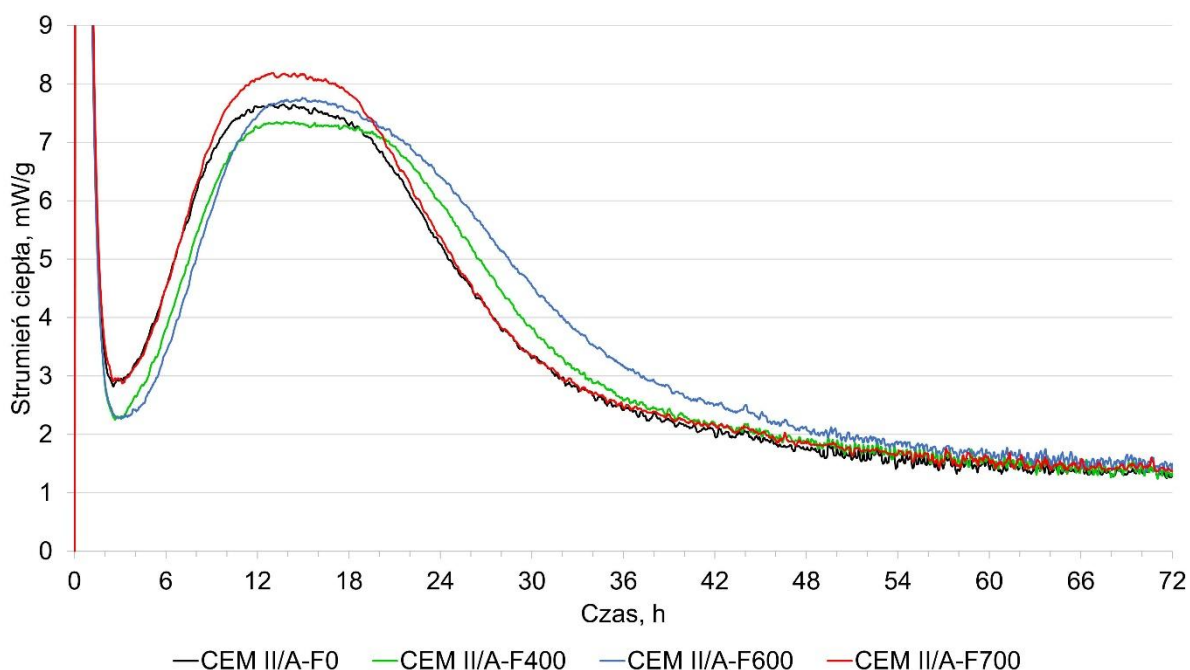
- wytrzymałość na ściskanie po 2, 28 i 56 dniach dojrzewania,
- nasiąkliwość po 56 dniach dojrzewania, według procedury opisanej w PN-B-04500,
- głębokość karbonatyzacji po 56 dniach dojrzewania oraz 14 dniach kondycjonowania w powietrzu o wilgotności względnej ok. 60%, pomiary głębokości strefy skarbonatyzowanej przeprowadzono po 7, 28 i 56 dniach ekspozycji próbek w komorze klimatycznej - w atmosferze zawierającej 3% CO₂, przy wilgotności względnej 60%, w 20°C; do oznaczenia głębokości strefy

skarbonatyzowanej użyto roztworu fenoloftaleiny, według procedury w EN 12390-12.

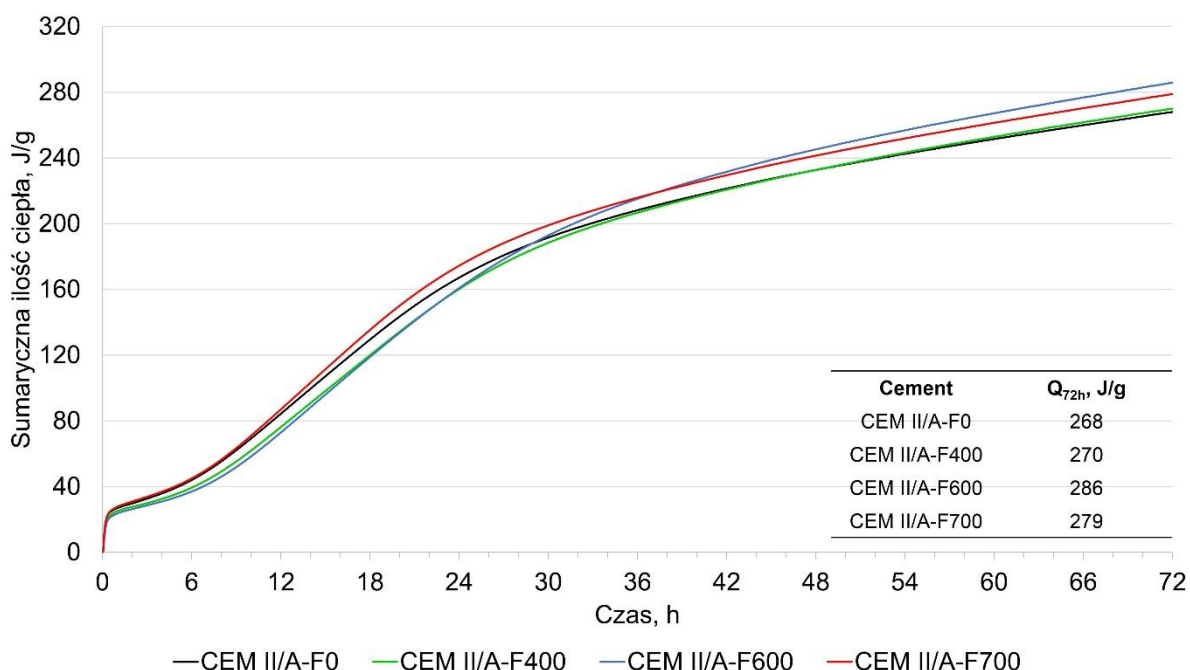
3. Wyniki

3.1 Ciepło hydratacji

Na rysunku 3 przedstawiono krzywe sumacyjne wydzielonego ciepła podczas hydratacji wykonanych cementów w pierwszych 72 godzinach reakcji z wodą. Ze wzrostem temperatury prażenia składnika F, ilość całkowitego ciepła wydzielonego w badanym okresie hydratacji rośnie. Prażenie w 700°C poskutkowało zmianą tej tendencji, choć uzyskana wielkość pozostała większa od cementu zawierającego składnik F0 lub F400. W przypadku cementu zawierającego składnik F600 zaobserwowano wydłużony okres indukcji w odniesieniu do pozostałych odmian składnika F (rysunek 2). Cementy zawierające składniki F400 lub F600 wykazują dłuższy czas trwania głównego etapu wydzielania ciepła, jest to szczególnie wyraźne w przypadku cementu zawierającego składnik F600. Skutkuje to różnicami w sumarycznej ilości ciepła wydzielonego po 72 godzinach. Cement zawierający składnik F700 już od początku pomiaru charakteryzuje się najwyższą ilością wydzielonego ciepła, co w znacznym stopniu można łączyć z efektem uwodnienia powstałego w procesie prażenia CaO. Po około 38 godzinach największą wartość wydzielonego ciepła osiąga jednak cement zawierający składnik F600. Co istotne, do około 30 godziny ten cement generował najniższą ilość ciepła, lub bliską CEM II/A-F400. Widoczny wpływ składnika F600 w późniejszym okresie hydratacji można w pewnym stopniu wiązać z reakcją pozostałych produktów termicznego rozkładu w 600°C z wodą i ich prawdopodobnym wpływem na szybkość hydratacji klinkieru cementowego.



Rysunek 2. Krzywe szybkości wydzielania ciepła w czasie do 72 h reakcji dla cementów zawierających cztery odmiany składnika F



Rysunek 3. Krzywe sumacyjne wydzielonego ciepła w czasie do 72 h dla cementów zawierających cztery odmiany składnika F

3.2 Właściwości mechaniczne

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości zapraw normowych na ściskanie po 2, 28 i 56 dniach dojrzewania. Po pierwszych dwóch dniach wytrzymałość cementu referencyjnego zawierającego zmielony piasek normowy jako składnik spoiwa, jest wyraźnie wyższa od cementu z dodatkiem F0, o 18%. Po 28 dniach różnica wielkości uzyskiwanych przez te cementy wyniosła 5%, na korzyść wskazanego cementu referencyjnego. Po dłuższych okresach twardnienia, zaprawa na bazie cementu z nieprażonym składnikiem F uzyskuje wytrzymałość porównywalną z referencją (różnica 1%). Podobny efekt miało użycie w cemencie składnika F400, wskazując na ograniczony wpływ prażenia materiału F w 400°C na wytrzymałość. Dopiero prażenie w wyższych temperaturach pozwala na poprawę wytrzymałości, co jest szczególnie widoczne w pierwszych dniach dojrzewania. Cementy zawierające materiały prażone w 600 i 700°C uzyskały wytrzymałości o ok. 25% wyższe względem cementu zawierającego nieprażony składnik F. Korzystny efekt zastosowania w cemencie składnika F600 lub F700 jest obserwowany również po 28 jak i 56 dniach. Względem drugiego cementu referencyjnego, o analogicznej zawartości popiołu lotnego krzemionkowego, cementy zawierające składnik F600 lub F700 uzyskały wyższą wytrzymałość po 2 dobach o ok. 15%. Z kolei wytrzymałości po 28 i 56 twardnienia tych cementów są niższe o kilka procent.

Zastąpienie części popiołu lotnego składnikiem F600 wpłynęło pozytywnie na rozwój wytrzymałości na ściskanie w początkowym okresie twardnienia w odniesieniu do cementu referencyjnego zawierającego jedynie popiół lotny (CEM II/B-V). Obecność składnika F600 w CEM II/B-M powoduje jednak uzyskiwanie niższych wielkości po 28 i 56 dniach.

Tabela 2. Zestawienie wyników badań wytrzymałości na ściskanie cementów po 2, 28 i 56 dniach dojrzewania

Cement	Wytrzymałość na ściskanie, MPa		
	2d	28d	56d
CEM II/A-q (ref. 1)	20,4 ± 0,78	53 ± 0,95	55,6 ± 1,06
CEM II/A-F0	16,6 ± 0,49	50,6 ± 1,25	55,9 ± 1,20
CEM II/A-F400	17,1 ± 0,26	52,9 ± 0,68	55,4 ± 1,19
CEM II/A-F600	20,9 ± 0,22	54,4 ± 1,34	57,1 ± 1,54
CEM II/A-F700	21,2 ± 0,21	53,3 ± 0,77	57,1 ± 1,38
CEM II/A-V (ref. 2)	18,1 ± 0,30	55,1 ± 1,07	59,1 ± 1,58
CEM II/B-V (ref. 3)	13,8 ± 0,15	47,4 ± 0,84	53,8 ± 0,55
CEM II/B-M (V, F600)	15,1 ± 0,15	45,5 ± 0,60	51 ± 1,45

3.3 Trwałość

Wyniki oznaczeń nasiąkliwości zapraw normowych po 56 dniach twardnienia przedstawiono w drugiej kolumnie tabeli 3. Normowa zaprawa na bazie cementu CEM II/A-F0 wykazuje nieco wyższą nasiąkliwość w odniesieniu do cementu referencyjnego zawierającej zmielony piasek normowy. Obróbka termiczna składnika F pozwala jedynie na niewielkie obniżenie nasiąkliwości w przypadku wprowadzenia do cementu materiału prażonego w 600°C. Biorąc pod uwagę, że nasiąkliwość jest w znacznym stopniu związana ze strukturą porów otwartych, w celu dodatkowej weryfikacji wpływu prażenia, próbki zapraw wykonanych z CEM II/A-F0 lub CEM II/A-F600 po 56 dniach dojrzewania poddano badaniu porowatości metodą porozymetrii rtęciowej. Porowatość całkowita wyniosła odpowiednio 7,3% i 6,9%, potwierdzając tym samym wyniki oznaczeń nasiąkliwości. Nasiąkliwość zaprawy opartej na CEM II/A-F600 była także niższa w stosunku do cementu referencyjnego CEM II/A-V. Z drugiej strony, zastosowanie składnika F600 w połączeniu z popiołem lotnym nie pozwoliło na zmniejszenie nasiąkliwości w odniesieniu do CEM II/B-V.

Uzyskane w toku badań oznaczenia głębokości karbonatyzacji w zaprawach normowych wstępnie dojrzewających 56 dni, po 7, 28 i 56 dniach ekspozycji w komorze klimatycznej posłużyły do obliczenia stałych szybkości karbonatyzacji K_{AC} (z pominięciem wielkości startowej przy $t=0$), których wartości przedstawiono w ostatniej kolumnie tabeli 3. Stwierdzono, że zastosowanie składnika F w dowolnej formie

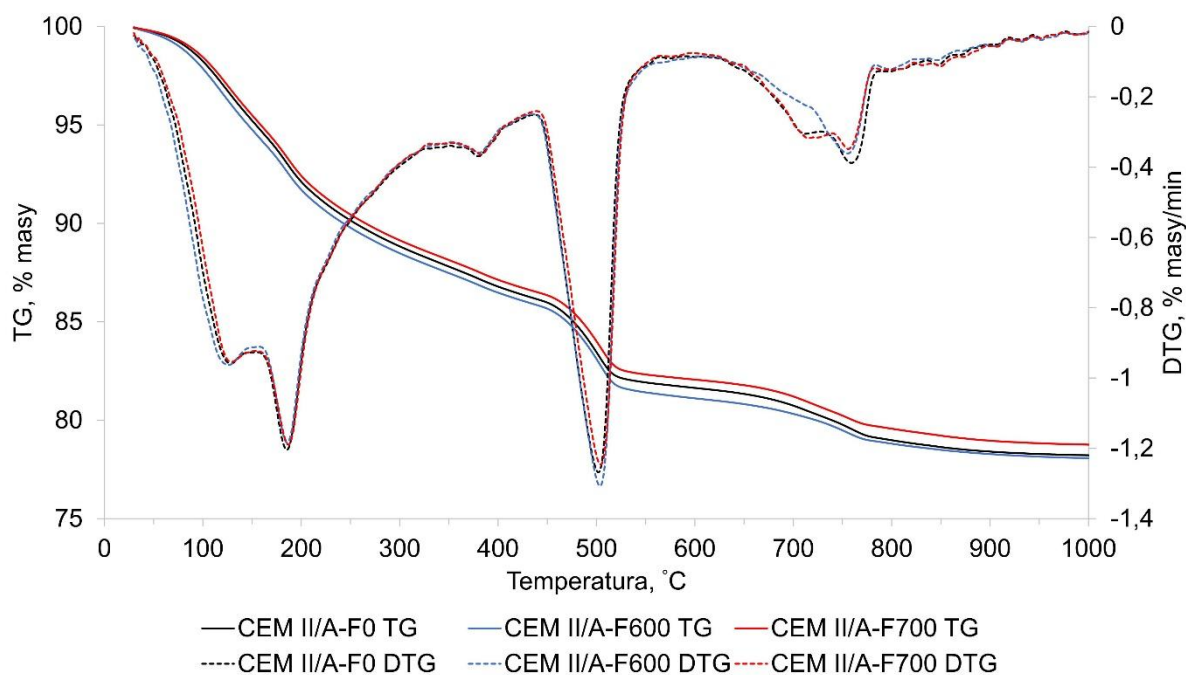
pozwała uzyskać pewne obniżenie szybkości karbonatyzacji w odniesieniu do cementów referencyjnych zawierających zmielony piasek lub popiół lotny krzemionkowy, tj. odpowiednio kilkanaście lub kilka procent. Różnice wielkości stałych szybkości karbonatyzacji w grupie cementów zawierających różne formy składnika F można uznać za mieszczące się w zakresie błędu pomiarowego, a zatem nieistotne. Korzystny efekt zmniejszenia szybkości karbonatyzacji zaobserwowano również po częściowym zastąpieniu części popiołu lotnego składnikiem F600 w odniesieniu do cementu referencyjnego CEM II/B-V. Szybszy przebieg karbonatyzacji w próbkach wykonanych z cementu z dodatkiem popiołu lotnego można wiązać z jego pozytywnie zweryfikowaną aktywnością pucolanową.

Tabela 3. Zestawienie oznaczeń wykonanych na zaprawach po 56 dniach dojrzewania - średniej nasiąkliwości i głębokości karbonatyzacji w czasie, wraz z wyznaczonymi stałymi szybkości karbonatyzacji

Cement	Nasiąkliwość, % masy	Głębokość karbonatyzacji, mm			Stała szybkości karbonatyzacji, K_{AC} , mm/dni ^{-1/2}
		2d	7d	56d	
CEM II/A-q	8,0	2,6	6,0	8,2	1,16
CEM II/A-F0	8,1	3,1	5,8	7,7	0,95
CEM II/A-F400	8,1	2,9	6,5	7,6	0,98
CEM II/A-F600	7,9	2,9	5,8	7,5	0,97
CEM II/A-F700	8,3	3,1	5,5	7,9	1,00
CEM II/A-V	8,2	3,3	6,3	8,4	1,06
CEM II/B-V	8,4	3,9	8,2	12,0	1,67
CEM II/B-M	8,6	4,2	7,8	10,8	1,37

3.4 Skład stwardniałych zaczynów cementowych

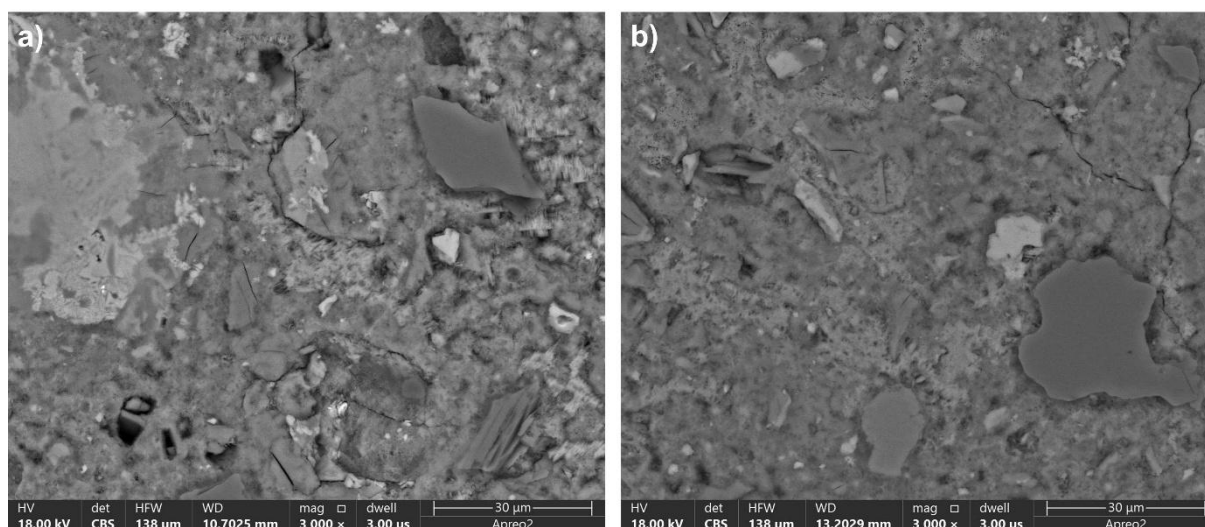
Na rysunku 4 przedstawiono krzywe TG/DTG uzyskane w wyniku analiz zaczynów cementowych po 28 dniach hydratacji. Uzyskane wyniki pozwalają częściowo wyjaśnić korzystne wyniki oznaczeń wytrzymałości normowej oraz niższą szybkość karbonatyzacji zapraw na bazie cementu ze składnikiem F prażonym w 600°C, w porównaniu do cementu zawierającego składnik F prażony w 700°C. Efekty te można wiązać z prawdopodobnie większym udziałem składników odpowiedzialnych za właściwości mechaniczne i trwałość w analizowanym zaczynie na bazie cementu CEM II/A-F600, dla którego odnotowano największe ubytki masy do 200°C, odpowiadające dehydratacji faz C-S-H, ettringitu oraz karboglinianów.



Rysunek 4. Krzywe TG/DTG zaczynów na bazie cementów zawierających trzy wybrane odmiany składnika F

3.5 Mikrostruktura stwardniałych zaczynów cementowych

Obserwacje mikrostruktury przedstawione na rysunku 5 ukazują niewielkie różnice między zaczynem na bazie cementu ze składnikiem F bez obróbki (5a) a ze składnikiem F prażonym w 600°C (5b), po 28 dniach hydratacji. W badanych obszarach próbek widoczne były nieregularne fragmenty kruszywa o zróżnicowanych wymiarach – maksymalnie do ok. 200 μm . Widoczna w obu próbkach wyraźna granica między kruszywem pochodzącym z odpadu a C-S-H świadczy o braku jego aktywnego udziału w hydratacji cementu. Zaczyn na bazie CEM II/A-F0 charakteryzuje się nieco bardziej porowatą mikrostrukturą niż CEM II/A-F600, co może wskazywać na korzystny wpływ prażenia w tych warunkach na zmniejszenie porowatości matrycy cementowej. Spostrzeżenia te są spójne z omówionymi wcześniej wynikami porowatości zapraw.



Rysunek 5. Mikrostruktura zaczynów cementowych po 28 dniach hydratacji (a) CEM II/A-F0, (b) CEM II/A-F600

4. Aspekty ekologiczne

W odniesieniu do uzyskanych wyników przeprowadzono analizę korzyści ekologicznych wynikających ze stosowania w cemencie składnika F poddanego obróbce termicznej w 600°C. Analizowano zapotrzebowanie energetyczne na ogrzanie i wysuszenie odpadu betonowego, dehydratację oraz rozkład obecnego w nim zaczynu cementowego. Nakłady energetyczne związane z obróbką mechaniczną odpadów betonowych zostały pominięte z uwagi na szereg możliwych czynników wpływających na proces pozyskania składnika F. Wielkości te będą uzależnione m.in. od charakterystyki urządzeń i/w efekcie docelowych właściwości materiału (np. rozdrobnienie), dlatego powinny być wyznaczone jako elementy charakterystyczne dla danej instalacji recyklingu. Do obliczeń emisji wynikającej z wytworzenia energii w celu ogrzania, wysuszenia materiału wraz z rozkładem obecnego w nim zaczynu użyto danych KOBiZE (za rok 2022 dla wyrobów z pozostałych mineralnych surowców niemetalicznych, przy założeniu użycia węgla kamiennego jako jedynego paliwa do wytworzenia energii). Przyjęto 50% sprawność każdego z procesów - ogrzewania wilgotnego materiału, odparowania wody oraz dehydratacji, a także uwzględniono 70% sprawność kotła opalanego węglem.

Szacowanie wykonano dla materiału o wilgotności 7,3%, o stratach prażenia do temp. 600°C, związanych z wydzielaniem pary wodnej 4,2% (rys. 1, składnik F0). Ponadto przyjęto, że przetworzony materiał opuszczający instalację posiada temp. 100°C, podobnie jak opuszczająca instalację para wodna. Przyjęto, że składnik F zawiera ok 35% stwardniałego zaczynu cementowego, a ciepło termicznego rozkładu hydratów jest porównywalne z ciepłem hydratacji cementu portlandzkiego. Przy założonej sprawności procesów, oszacowane zapotrzebowanie energetyczne na przetworzenie odpadu, w rozpatrywanym scenariuszu, wynosi sumarycznie 1028 kJ/kg składnika F w stanie suchym. Przekłada się to na emisję 139 kg CO₂/t składnika F w stanie suchym. Poziom emisji CO₂ jest ściśle związany z rodzajem użytego paliwa, zatem częściowe lub całkowite zastąpienie węgla odnawialnymi źródłami energii, np.

biomasą, daje możliwość istotnego ograniczenia wielkości emisji związanej z procesem przygotowania składnika F.

Przy założeniu emisji 850 kg CO₂/t wyprodukowanego klinkieru, zastąpienie go w ilości 1% składnikiem F przetworzonym w 600°C pozwala ograniczyć emisję CO₂ o 7 kg. Choć uzyskany efekt jest niższy niż w przypadku użycia popiołu lotnego (redukcja emisji o 8,5 kg na każdy 1% zastąpionego klinkieru, przy założeniu zerowego śladu węglowego), wstępne szacunki wskazują, że składnik F, również po przetworzeniu termicznym, może przyczynić się do ograniczenia emisji.

5. Podsumowanie

Prażenie składnika F w 600°C pozwoliło uzyskać materiał o optymalnych właściwościach jako składnika głównego cementu rodzaju CEM II/A, a ponadto korzystniejszych niż w przypadku zastosowania w cemencie analogicznej ilości krzemionkowego popiołu lotnego, w zakresie wytrzymałości na ściskanie po 2 dniach, przy jednoczesnym zmniejszeniu nasiąkliwości i szybkości karbonatyzacji. Co istotne, efekt ten był zauważalny pomimo stwierdzonego stosunkowo wysokiego udziału materiału nieaktywnego z punktu widzenia procesów hydratacji cementu.

Obróbka termiczna w 400°C wpłynęła na właściwości składnika F w ograniczonym stopniu, a uzyskane efekty były zbliżone do stosowania nieprzetworzonego materiału. Z kolei prażenie w 700°C dało efekt bliższy składnikowi F prażonemu w temp. 600°C, jako najbardziej korzystnego. Cement zawierający składnik F prażony w 600°C wykazywał spośród cementów zawierających materiały F większy udział produktów hydratacji w zaczynie po 28 dniach hydratacji, a ponadto charakteryzował się największym ciepłem hydratacji w okresie do 72 godzin.

Zastąpienie części popiołu lotnego składnikiem F600 w cemencie CEM II/B-V wpłynęło pozytywnie na wytrzymałość wczesną, która uległa wzrostowi po 2 dniach w stosunku do wyniku dla spoiwa wyjściowego o około 10%, choć niższymi wielkościami wytrzymałości po 28 i 56 dniach (o około 5%) oraz poprawę odporności na karbonatyzację. Uzyskane wyniki wskazują, że składnik F zmodyfikowany w 600°C stanowi pewną alternatywę dla powszechnie stosowanego krzemionkowego popiołu lotnego, szczególnie w okresie jego ograniczonej podaży.

Prace związane z realizacją badań i przygotowaniem artykułu były finansowane z subwencji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie – Projekt nr 16.16.160.557.

Literatura

- [1] M. Contreras, S.R. Teixeira, M.C. Lucas, L.C.N. Lima, D.S.L. Cardoso, G.A.C. da Silva, G.C. Gregório, A.E. de Souza, A. dos Santos, Recycling of construction and demolition waste for producing new construction material (Brazil case-study), Constr. Build. Mat., 123, 594-600, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.044>.
- [2] T.C.F. Oliveira, B.G.S. Dezen, E. Possan, Use of concrete fine fraction waste as a replacement of Portland cement, J. Clean. Prod., 273, 123126, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123126>

- [3] J. Schoon, K. De Buysser, I. Van Driessche, N. De Belie, Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production, *Cem. Concr. Compos.*, 58, 70-80, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.01.003>
- [4] S. Real, J.A. Bogas, M. Guedes, Influence of the treatment temperature on the microstructure and hydration behavior of thermoactivated recycled cement, *Materials*, 13(18), 3937, (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13183937>
- [5] A. Carriço, S. Real, J. Bogas, M. Costa Pereira, Mortars with thermo activated recycled cement: Fresh and mechanical characterisation, *Constr. Build. Mat.*, 256, 119502, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119502>
- [6] Z. Shui, D. Xuan, W. Chen, R. Yu, R. Zhang, Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures, *Constr. Build. Mat.*, 23, 531-537, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.016>
- [7] E.T. Stepkowska, J. M. Blanes, F. Franco, C. Real, J. L Pérez-Rodríguez, Phase transformation on heating of an aged cement paste, *Termochim. Acta*, 420, 79-87, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.11.057>
- [8] C. Alonso, L. Fernandez, Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments, *J. Mater. Sci.*, 39, 3015-3024, (2004). <https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000025827.65956.18>
- [9] M. Castellote, C. Alonso, C. Andrade, X. M. Turrillas, J. Campo, Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction, *Cem. Concr. Res.*, 34, 1633-1644, (2004). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00229-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00229-1)
- [10] R. Serpell, M. Lopez, Properties of mortars produced with reactivated cementitious materials, *Cem. Concr. Compos.*, 64, 16-26, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.08.003>
- [11] J. Wang, M. Mu, Y. Liu, Recycled cement, *Constr. Build. Mat.*, 190, 1124-1132, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.181>
- [12] G. Semugaza, T. Mielke, M. E. Castillo, Reactivation of hydrated cement powder by thermal treatment for partial replacement of ordinary portland cement, *Mater. Struct.*, 56, 48, (2023). <https://doi.org/10.1617/s11527-023-02133-9>
- [13] E. Geachew, B. Worku, W. Taffese, M. Yehualaw, Enhancing mortar properties through thermoactivated recycled concrete cement, *Buildings*, 13(9), 2209, (2023). <https://doi.org/10.3390/buildings13092209>
- [14] S. Li, J. Gao, Q. Li, X. Zhao, Investigation of using recycled powder from the preparation of recycled aggregate as a supplementary cementitious material, *Constr. Build. Mat.*, 267, 120976, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120976>
- [15] Z. Li, Y. Bian, J. Zhao, Y. Wang, Z. Yuan, Recycled concrete fine powder (RFP) as cement partial replacement: Influences on the physical properties, hydration characteristics, and microstructure of blended cement, *J. Build. Eng.*, 62, 105326, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.job.2022.105326>
- [16] M.V.A. Florea, Z. Ning, H. J. H. Brouwers, Activation of liberated concrete fines and their application in mortars, *Constr. Build. Mater.*, 50, 1-12, (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.012>

- [17] L. Xu, J. Wang, K. Li, S. Lin, M. Li, T. Hao, Z. Ling, D. Xiang, T. Wang, A systematic review of factors affecting properties of thermal-activated recycled cement, *Resour. Conserv. Recycl.*, 185, 106432, (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106432>
- [18] A. Carriço, J.A. Bogas, M. Guedes, Thermoactivated cementitious materials – A review, 250, 118873, (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118873>.