

XIII
KONFERENCJA

2025 DNI BETONU

TRADYCJA I NOWOCZESNOŚĆ

13-15 października 2025

MONOGRAFIE TECHNOLOGII BETONU - REFERATY



dnibetonu.com

Redakcja: **Jan Deja**
Bartosz Głowacz
Paulina Gos-Błaszczyk
Patryk Jóźwiak
Dariusz Konieczny
Grzegorz Krechowiecki
Zbigniew Pilch
Bożena Środa
Zespół SPC

Skład i łamanie tekstu,
opracowanie graficzne: **AD-LINE.PL**

Projekt: **Artur Darlak**

© Copyright by Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2025

ISBN: 978-83-61331-51-3

Wydawca:  **Stowarzyszenie Producentów Cementu**
ul. Lubelska 29, 30-003 Kraków
tel. +48 12 423-33-55
e-mail: wydawnictwo@polskicement.pl
www.polskicement.pl

XIII
KONFERENCJA

2025.

DNI BETONU

T R A D Y C J A I N O W O C Z E S N O Ś Ć

13-15 października 2025

**MONOGRAFIE
TECHNOLOGII
BETONU**

- REFERATY



dnibetonu.com

CEMENTY I BETONY Z DODATKAMI MINERALNYMI

CEMENTS AND CONCRETES WITH MINERAL ADDITIVES

Joanna Pośłowska

Radosław Mróz

Artur Łagosz

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Niskogatunkowe gliny illitowo-wapienne jako alternatywny dodatek do cementu

Low-grade illite-limestone clays as an alternative cement component

Streszczenie

Wysoka emisyjność przemysłu cementowego oraz perspektywa ograniczonej dostępności żużli wielkopieczowych, a szczególnie popiołów lotnych krzemionkowych, wymusza konieczność poszukiwania alternatywnych dodatków do spoiw. Jednym z opracowywanych w wielu ośrodkach badawczych rozwiązań jest stosowanie wypalonych minerałów ilastych zawartych w glinach. W literaturze dostępne są badania tzw. cementów LC³, uwzględniające możliwość wykorzystania wysokogatunkowych złóż kaolinitowych, których dostępność w Polsce jest ograniczona, a ich cena nawet trzykrotnie wyższa niż cementu portlandzkiego. Stąd konieczność podjęcia prób aktywacji termicznej innych surowców ilastych w kontekście oceny wykorzystania ich jako pucolan wypalanej, mogącej pełnić rolę składnika głównego cementów powszechnego użytku. Zaproponowany do przedstawienia eksperyment obejmował badania dotyczące możliwości stosowania tańszych i lokalnie dostępnych niskogatunkowych glin illitowo-wapiennych. Wypał w temperaturze 600-800°C powoduje zaburzenie struktury minerałów ilastych, a w konsekwencji wzrost ich reaktywności w środowisku bogatym w jony wapnia. W pracy dokonano sprawdzenia różnych warunków wypału, nie przekraczających jednak temperatury rozkładu węglanu wapnia obecnego w glinie (23%). Badania przeprowadzono w oparciu o wykonane w laboratorium cementy zawierające w swoim składzie sumarycznie 0-30% wypalanej gliny i/lub popiołu lotnego oraz żużla wielkopieczowego jako składników głównych w spoiwach referencyjnych. Zbadano wpływ wypalanej gliny na właściwości cementów, z których sporządzono zaprawy normowe, jak również dokonano oceny wpływu tego materiału na proces hydratacji, w tym rodzaj powstających produktów i mikrostrukturę stwardniałej matrycy cementowej. W badaniach wykazano ograniczony negatywny wpływ prażonej gliny na reologię

zapraw cementowych zawierających ten materiał oraz efekt wydłużenia czasu wiązania porównywalny z efektem wywołanym dodatkiem tożsamej ilości popiołu lotnego. Obecność wypalanej gliny wpłynęła na uzyskanie ciepła hydratacji zbliżonego do ciepła charakterystycznego dla cementu zawierającego tożsamą ilość żużla wielkopieczowego. Uzyskane wyniki wykazały wyższą wodożądność cementów zawierających dodatek wypalanej gliny w odniesieniu do cementów zawierających inne składniki nieklinkierowe, natomiast próbki po 28 dniach dojrzewania cechowała wyższa o około 22% wytrzymałość na ściskanie niż próbki z analogiczną ilością popiołu lotnego krzemionkowego. W oparciu o wyniki badań składu mineralnego hydratyzujących zaczynów po różnych czasie, efekt ten powiązano z synergicznym działaniem zawartego w glinie węglanu wapnia oraz reaktywnej formy metakallitu, których reakcja doprowadziła do powstania karboglinianów. Właściwości użytkowe wszystkich przygotowanych do badań cementów zawierających wypaloną glinę spełniły kryteria normy EN 197-1 dla cementów powszechnego użytku.

Abstract

The issue of high carbon dioxide emissions associated with cement production and limited availability of blast furnace slag and fly ash necessitates the search of alternative cement compounds. One of the already developed technologies is the use of calcined clay minerals, but in the current literature studies show the results of the use of mainly high-grade kaolinite deposits (LC₃ cements), the availability of which in Poland is limited and its price is up to three times higher than Portland cement. This has led to attempts at thermal activation of other clay raw materials to assess their use as calcined pozzolana that could be used as the main cement component. In this study, the proposed experiment includes research on the possibility of using cheaper, locally available low-grade illite-limestone clays. Calcination at 600-800°C alters the structure of clay minerals and, consequently, increases their reactivity in Ca²⁺ rich systems. In this study, the calcination parameters were tested and selected for further study, keeping it below the decomposition temperature of calcium carbonate due to its high content in raw clay (23%). The study was carried out with laboratory prepared cements containing a total of 0-30% of calcined clay and/or fly ash and blast furnace slag in their composition to compare the influence of these components. The effect of calcined clay on mortar properties and hydration process was studied, as well as on the composition and microstructure of hardened cement matrix. The research showed a limited negative effect on rheology and an effect of prolonging the setting time comparable to binders with the addition of the same amount of fly ash. The presence of calcined clay affected the hydration heat of the binders in a manner similar to that observed for cement containing blast furnace slag. The tests showed an increase in the heat of hydration with the addition of calcined clay, while the samples after 28 days of curing had approximately 22% higher compressive strength than those with an equivalent amount of fly ash. On the basis of the mineral composition of the hydrated cement pastes after various curing times, this effect was linked to the synergistic effect of the calcium carbonate contained in the clay and the reactive form of metakallite, whose reaction led to the formation of carboaluminates. The performance properties and durability of all studied binders containing calcined clay met the criteria of the EN 197-1 standard for general use cements. The study showed that calcined low-grade illite-limestone clays are a potential alternative to the currently used cement components.

1. Wstęp

W związku z ogólnosiwiatowym dążeniem do ograniczenia emisji dwutlenku węgla, przemysł cementowy, będąc jedną z gałęzi gospodarki o wysokim śladzie węglowym, od dekad poszukuje sposobów redukcji negatywnego wpływu swojej działalności na środowisko naturalne [1]. Jednym z głównych kierunków jest obniżanie zawartości klinkieru portlandzkiego w spoiwie, zastępując go dodatkami mineralnymi tzw. SCM (*ang. Supplementary Cementitious Materials*) [2–4], których stosowanie wiąże się z szeregiem korzyści ekologicznych, a także modyfikacją właściwości cementów, poszerzając tym samym ich możliwości aplikacyjne w wielu typach konstrukcji. Obecnie najpowszechniej stosowanymi w Polsce składnikami nieklinkierowymi spoiw cementowych są żużle wielkopiecowe oraz popioły lotne krzemionkowe, których dostępność stopniowo maleje, przez co ich stosowanie w najbliższych dekadach może zostać istotnie ograniczone [5]. W ostatnich latach znacząco rozwinięto badania nad otrzymywaniem reaktywnych pucolan poprzez wypał glin. Norma europejska PN-EN 197-1 przewiduje stosowanie naturalnych pucolan (P) oraz pucolan wypalanych (Q) do 35% masy składników głównych w masie cementów CEM II. Właściwości pucolanowe tych materiałów pozwalają, podobnie jak np. popioły lotne krzemionkowe, na uzyskiwanie przez zawierające je cementy właściwości specjalnych, tj. np. odporności na siarczany (HSR).

W szeroko dostępnych w literaturze wynikach badań skupiano się głównie na aktywacji termicznej przede wszystkim surowców kaolinitowych. Ich obecność w zaczynie cementowym prowadzi do powstawania fazy C-A-S-H a także karboglinianów jako produktu reakcji fazy glinokrzemianowej z węglanem wapnia w obecności wodorotlenku wapnia [6,7]. Synergiczne oddziaływanie tych składników skutkuje zagęszczeniem mikrostruktury dzięki krystalizacji karboglinianów wewnątrz porów w stwardniałym już zaczynie cementowym, a także poprzez efekt nukleacji oraz wypełniacza. Wypalone gliny stanowią alternatywę dla powszechnie stosowanych składników nieklinkierowych, jednak opłacalność ich użytkowania w Polsce może być ograniczona głównie ze względu na słabą dostępność odpowiednich złóż kaolinitowych, a także wysokie zapotrzebowanie innych gałęzi przemysłu na ten surowiec, m.in. przemysłu ceramicznego i papierniczego. Z tego względu istnieje potrzeba badania możliwości aktywacji termicznej lokalnie dostępnych niskogatunkowych złóż [8–13], zawierających w swoim składzie inne minerały ilaste, takie jak montmoryllonit, illit czy muskowit [14–17].

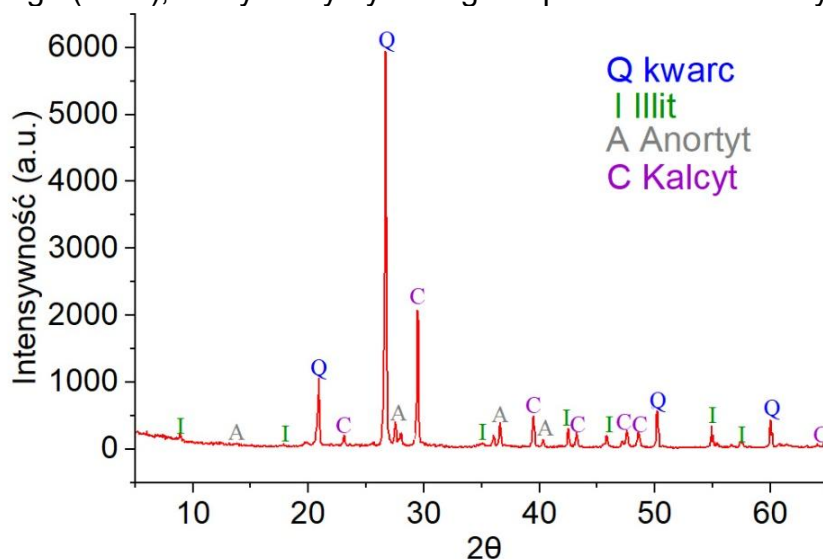
Minerały ilaste posiadają budowę pakietową, składającą się z naprzemiennie leżących warstw oktaedrycznych $[AlO_6]$ oraz tetraedrycznych $[SiO_4]^{4-}$. Fakt ten powoduje, że pomiędzy warstwy wnikają cząsteczki wody, odpowiadając na wysoką wodożądność, a także obce jony (m.in. Mg^{2+} , K^+ , Fe^{3+} , Ca^{2+}), które modyfikują właściwości użytkowe glin oraz warunki ich wypału. Obróbka termiczna minerałów ilastych przebiega czteroetapowo. Najpierw, w temperaturze poniżej $400^{\circ}C$ dochodzi do dehydratacji, czyli usunięcia cząsteczek wody z przestrzeni międzypakietowej, a następnie do dehydroksylacji, której skutkiem jest zerwanie wiązań między pakietami i zaburzenie struktury warstwowej. W temperaturze $600-800^{\circ}C$ następuje proces amorfizacji, czyli zaburzenia uporządkowania struktury bliskiego zasięgu. Jest to etap kluczowy podczas wypału, ponieważ prowadzi on do gwałtownego wzrostu reaktywności materiału. Temperatura amorfizacji różni się w zależności od typu

minerału ilastego zawartego w wypalonym surowcu [18]. Wypalanie minerałów ilastych powyżej temperatury amorfizacji powoduje rekrytalizację, a w konsekwencji osłabienie reaktywności [19].

Jednym z minerałów ilastych szeroko rozpowszechnionych w skorupie ziemskiej jest illit, którego temperatura amorfizacji rośnie wraz z zawartością jonów potasu w jego strukturze, wahając się w przedziale 700-850°C [20,21]. Mineral ten wykazuje umiarkowane zdolności do utraty krystaliczności, co skutkuje niższą reaktywnością niż w przypadku prażonego kaolinitu. W literaturze wpływ illitu najczęściej określany jest jako inertny [14], a wzrost wytrzymałości w przypadku spoiw z jego udziałem przypisany jest głównie efektowi wypełniacza i nukleacji produktów hydratacji na drobnych ziarnach tego minerału. W niniejszej pracy wykazano, że dobór odpowiednich warunków wypału pozwala na uzyskanie reaktywnej fazy metailitu, którego reakcja z węglanem wapnia doprowadziła do powstania karboglinitów.

2. Materiały badawcze, analiza i obróbka chemiczna surowców oraz składy badanych spoiw

Do badań użyto wyprodukowanego w warunkach przemysłowych cementu CEM I 42,5R, jako nośnika klinkieru cementowego, popiołu lotnego krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopiecowego oraz gliny w postaci urobku kopalnianego, którą poddano suszeniu w temperaturze 120°C, a następnie zmielono w młynie kulowym do powierzchni 5070 cm²/g wg Blaine'a. Skład chemiczny surowców określony zgodnie z normą PN-EN 196-2 przedstawiono w tabeli 1. Dla pozyskanej gliny wykonano analizę termiczną oraz analizę dyfraktograficzną promieniowania rentgenowskiego (XRD), a uzyskany dyfraktogram przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Dyfraktogram surowej gliny

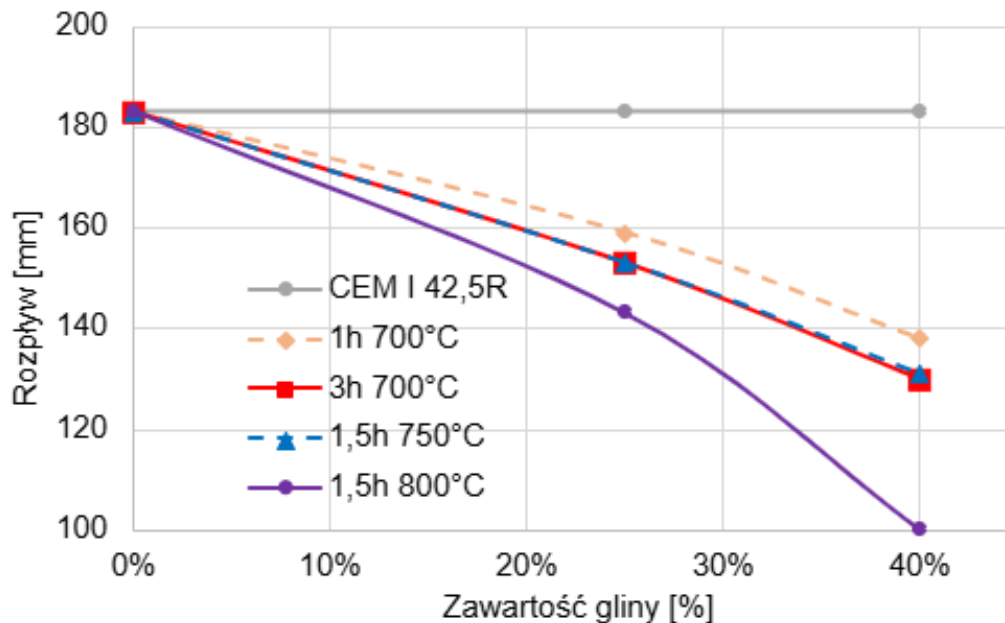
Tabela 1. Skład chemiczny surowców użytych do badań

Materiał	Zawartość składnika [% masy]						
	Straty prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
CEM I 42,5R	2,05	19,37	5,57	4,25	62,90	1,07	3,60
Gлина illitowo- wapienna	13,01	60,00	5,64	3,37	12,60	2,30	0,10
Popiół lotny krzemionkowy	2,69	51,31	30,44	5,94	3,59	1,14	0,29
Żużel wielkopieczowy	-	39,20	8,27	0,87	42,20	6,23	0,16

Analiza składu fazowego oraz chemicznego surowej gliny pokazała, że badany surowiec zawierał niską zawartość minerałów ilastych w postaci illitu (ok. 23%), wysoką zawartość krzemionki w postaci kwarcu (53%) oraz stosunkowo dużą ilość węglanu wapnia w glinie (23%), co ograniczyło warunki jej prażenia przy wstępnym założeniu uniknięcia rozkładu termicznego CaCO₃ w procesie obróbki termicznej. W związku z powyższym ostatecznie wykonano cztery próby prażenia gliny w zakresie temperatury 700-800°C. Warunki wypału surowca, jak również uzyskane wielkości aktywności pucolanowej oznaczonej zgodnie z normą PN-EN 450-1 (jak dla popiołów lotnych krzemionkowych przewidzianych jako dodatek do betonu) zanotowano w tabeli 2. Następnie przeprowadzono badanie konsystencji zapraw zawierających 25% i 40% wypalanej gliny w masie spoiwa przy pomocy stolika do badania rozplywu zgodnie z normą PN-EN1015-3, a wyniki przedstawiono na rysunku 2.

Tabela 2. Wyniki aktywności pucolanowej gliny po procesie wypału w zadanych warunkach

Oznaczenie próbki	Czas prażenia [min]	Temperatura prażenia [°C]	Wskaźnik aktywności pucolanowej [%]	
			Po 28 dniach	Po 90 dniach
1h700°C	60	700	75,24	73,25
3h700°C	180	700	78,24	83,12
1,5h750°C	90	750	84,26	83,56
1,5h800°C	90	800	89,38	82,63



Rys. 2. Wpływ warunków obróbki termicznej gliny oraz jej zawartości na rozptył zaprawy normowej

Uzyskane wyniki badań składu fazowego, aktywności pucolanowej oraz konsystencji pozwoliły na wybór gliny wyprażonej w temperaturze 750°C w czasie 90 minut (1,5h750) jako tej o najkorzystniejszych właściwościach. Próbkę tę wykazywała najwyższy współczynnik aktywności pucolanowej w długim okresie dojrzewania (po 90 dniach), a także jej użycie nie powodowało znaczącego pogorszenia konsystencji zaprawy normowej. Dodatkowo, proces wypału w temperaturze 750°C nie spowodował rozkładu termicznego węgla wapnia, co było dodatkowym czynnikiem mającym wpływ na wielkość śladu węglowego spoiwa z tym dodatkiem. Na tej podstawie wykonano spoiwa zawierające wypaloną glinę 1,5h750 (G). Uzyskiwane właściwości odnoszono do kilku spoiw: cementu referencyjnego CEM I 42,5R, który posłużył do przygotowania spoiw zawierających wypaloną glinę 1,5h750, a przede wszystkim cementów zawierających popiół lotny krzemionkowy (P) lub zmielony granulowany żużel wielkopiecowy (Z). Spoiwa przygotowano poprzez współmielenie w młynie kulowym (przez 20 minut) składników (w postaci drobnoziarnistych proszków) zgodnie ze składem przedstawionym w tabeli 3.

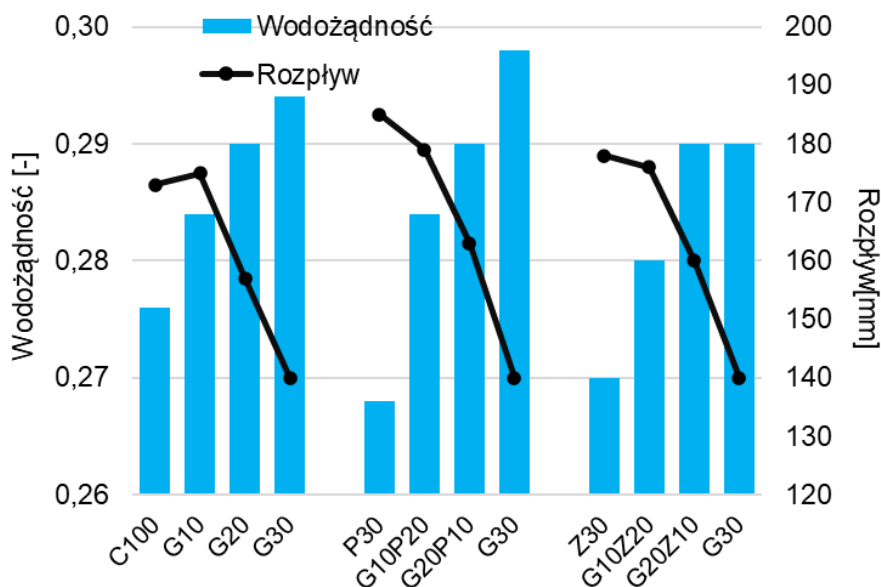
Tabela 3. Udziały poszczególnych składników w przygotowanych spoiwach cementowych

Oznaczenie spoiwa	CEM I 42,5R [%]	Wypalona glina [%]	Popiół lotny krzemionkowy [%]	Żużel wielkopiecowy [%]
C100	100%	-	-	-
G10	90%	10%	-	-
G20	80%	20%	-	-
G30	70%	30%	-	-
P10	90%	-	10%	-
P10	80%	-	20%	-
P30	70%	-	30%	-
G10P20	70%	10%	20%	-
G20P10	70%	20%	10%	-
Z30	70%	-	-	30%
G10Z20	70%	10%	-	20%
G20Z10	70%	20%	-	10%

3. Wyniki badań

3.1. Wodozłądności spoiw i konsystencje cementowych zapraw normowych

Oznaczenie wodozłądności cementów polegało na ustaleniu wielkość stosunku masy wody do masy badanego spoiwa dla uzyskania zaczynu o tzw. normowej konsystencji, wymaganej dla oceny czasu wiązania cementów wg EN 196-3. Konsystencje zapraw mierzono za pomocą stolika rozplýwu zgodnie z normą PN-EN 1015-3 bezpośrednio po zakończeniu mieszania składników. Wyniki obu tych badań zaprezentowano na rysunku 3.

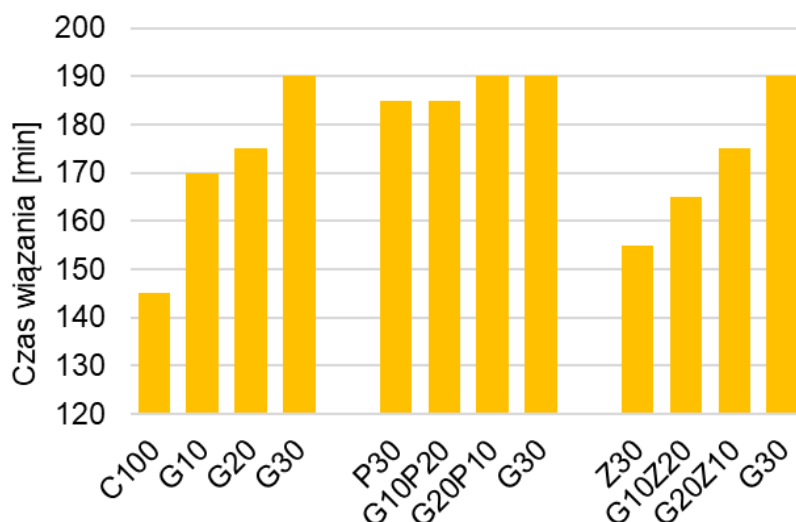


Rys. 3. Wpływ udziału składników spoiw na zapotrzebowanie na wodę oraz konsystencję zaprawy normowej

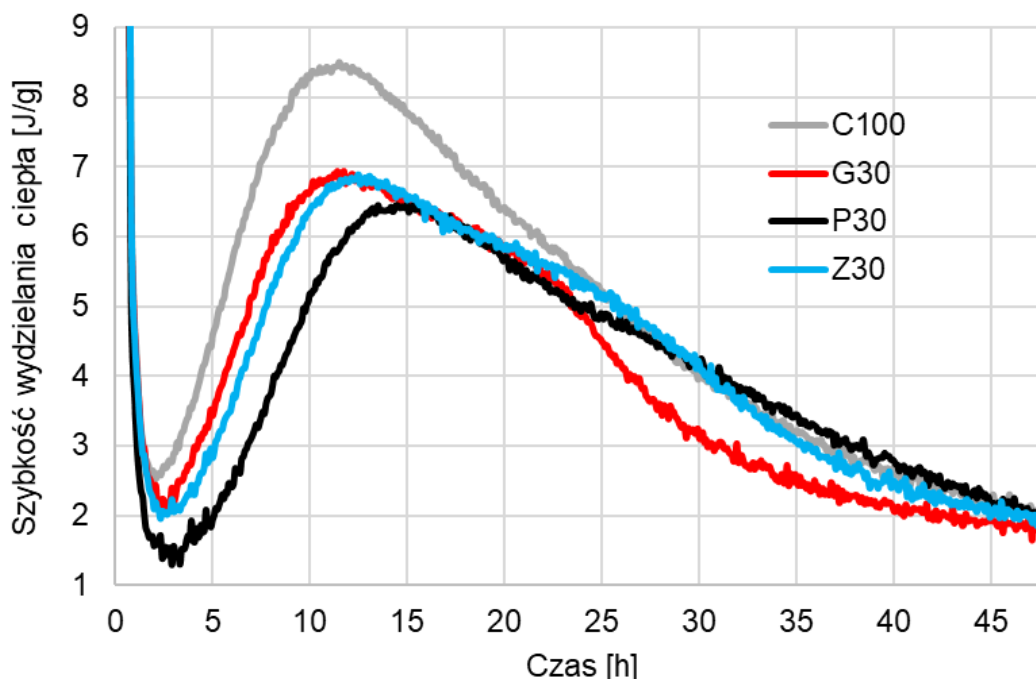
Zarówno zwiększone zapotrzebowanie na wodę, jak również ograniczenie rozptywu zapraw wraz ze wzrostem zawartości prażonej gliny w masie spoiwa wynika z wysokiej powierzchni właściwej gliny, co jest bezpośrednio związane w warstwową budową minerałów ilastych i występowaniem tzw. powierzchni wewnętrznej. Dodatkowo, efekt ten jest wzmożony dzięki wysokiej podatności składników gliny na mielenie, a zatem osiągnięcia drobniejszego rozkładu wielkości cząstek podczas współmielenia składników spoiwa. Wielkość wskaźnika w/c pomiędzy skrajnymi ilościami prażonej gliny w zakresie 0-30% zmienia się w dość ograniczonym zakresie z 0,276 do 0,294 (wzrost o 6,5%). W rozpatrywanym zakresie dozowania prażonej gliny jako składnika głównego cementów, obserwowane zmiany właściwości reologicznych (spadek rozptywu z 173mm do 140mm) nie eliminują możliwości praktycznego stosowania takich spoiw, choć mogą być mniej akceptowalne w wielu aplikacjach. Analiza wyników pokazuje, że do 10% zawartości prażonej gliny w masie spoiwa spadek konsystencji zaprawy nie jest obserwowany.

3.2. Szybkość hydratacji i czas wiązania cementów

Badanie początku czasu wiązania wykonanych cementów wykonano przy użyciu aparatu Vicata zgodnie z normą PN-EN 196-3+A1:2011, a wyniki zaprezentowano na rysunku 4. Oznaczenia wielkości ciepła hydratacji spoiw oraz szybkości jego wydzielania w pierwszych 72 godzinach wykonano z użyciem mikrokalorymetru semiadiabatycznego LIMES 2011. Próbkę stanowiły zaczyny cementowe o współczynniku w/c wynoszącym 0,5. Zestawienia wyników badań ciepła hydratacji zaprezentowano na rysunku 5.



Rys. 4. Czas początku wiązania spoiw w zależności od ich składu

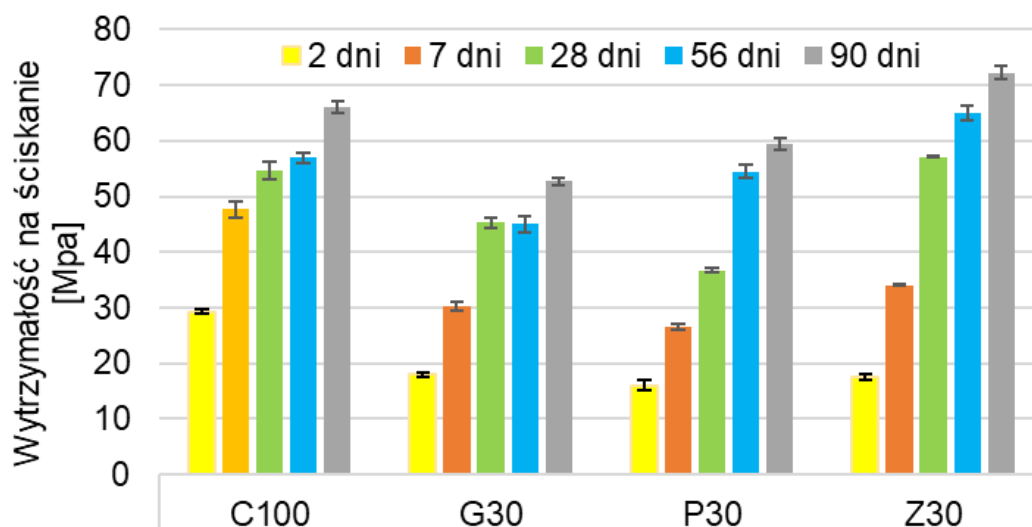


Rys. 5. Szybkość wydzielania ciepła w trakcie pierwszych 48 godzin hydratacji spoiw

Obecność wypalanej gliny w cemencie modyfikuje proces hydratacji spoiw. Powoduje wydłużenie czasu wiązania wraz ze wzrostem jej zawartości w masie spoiwa od 145 minut (C100 – cement referencyjny), do 190 minut w przypadku 30% udziału tego składnika. Efekt ten jest porównywalny do działania krzemionkowego popiołu lotnego. Pomimo tego, że spośród badanych dodatków to prażona glina w największym stopniu wpłynęła na opóźnienie czasu wiązania, szybkość wydzielania ciepła była największa, cechując się także najkrótszym czasem indukcji. Krzywa szybkości wydzielania ciepła spoiwa z dodatkiem wypalanej gliny w ciągu pierwszych 24 godzin hydratacji była zbliżona do krzywej reprezentującej taki sam dodatek żużla wielkopieczowego, natomiast w drugiej dobie hydratacji wydzielanie ciepła było najniższe spośród badanych spoiw.

3.3. Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie wykonanych cementów określono zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN 196-1:2016. Wyniki badania cementu referencyjnego CEM I 42,5R oraz spoiw z 30% udziałem dodatków po 2, 7, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania zaprezentowano na rysunku 6.

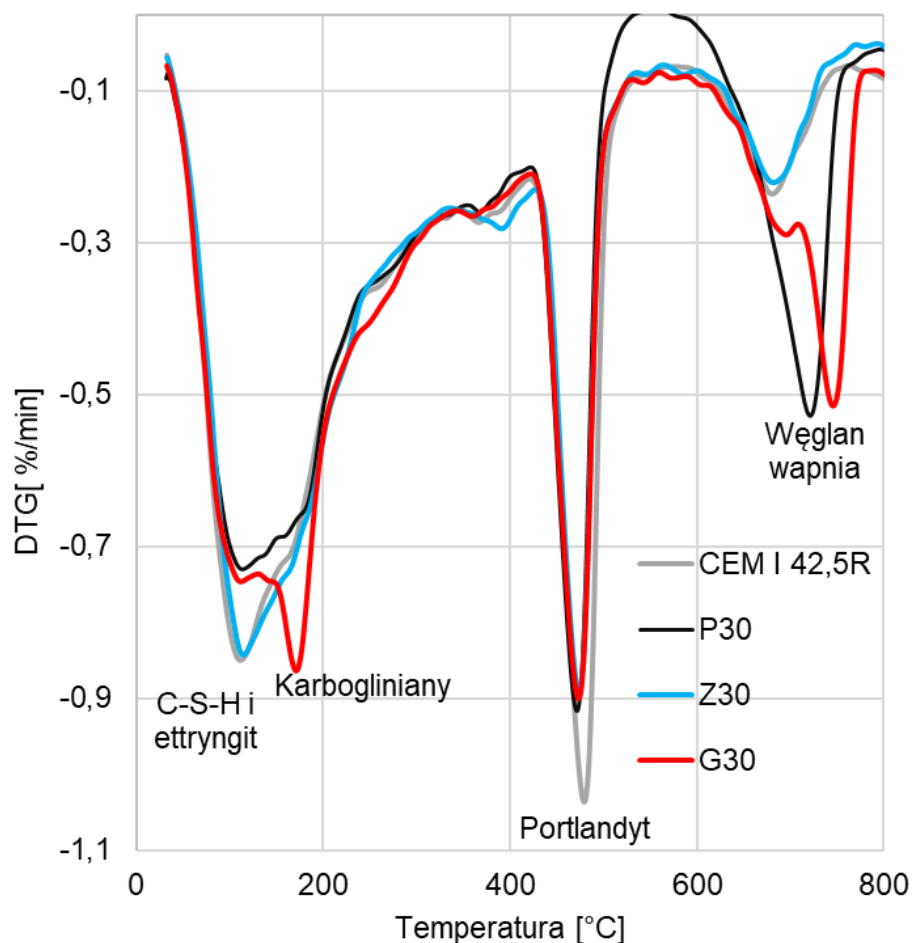


Rys. 6. Rozwój wytrzymałości na ściskanie cementu zawierającego 30% prażonej gliny na tle cementów referencyjnych zawierających tożsamy udział popiołu lotnego krzemionkowego lub żużla wielkopiecowego, jak również cementu wyjściowego.

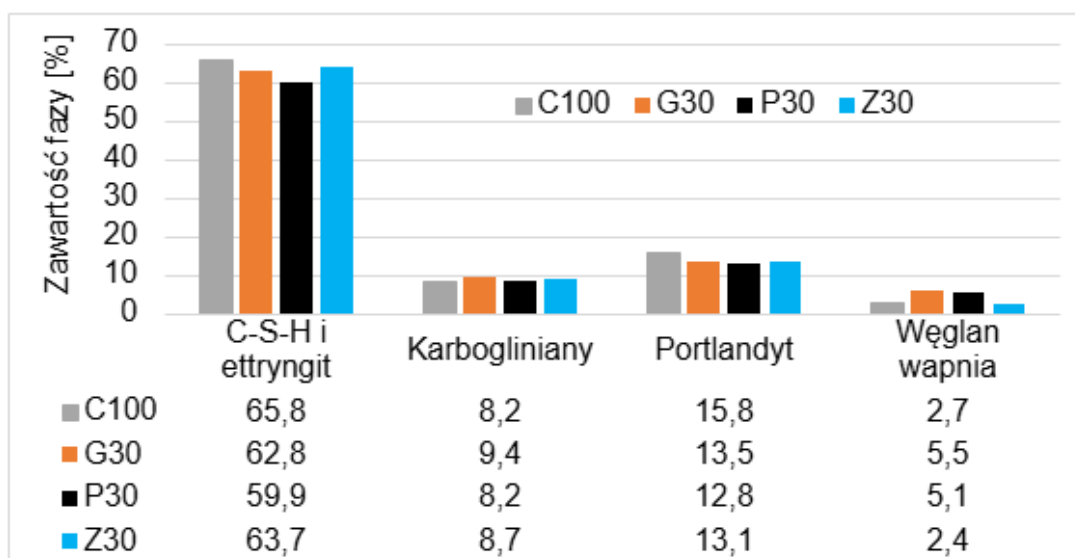
Obecność wypalanej gliny w cemencie spowodowała obniżenie jego wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z cementem referencyjnym CEM I 42,5R w każdym okresie dojrzewania. Równocześnie, cement ten wykazał wyższą wytrzymałość wczesną, tj. po 2 i 7 dniach, niż cementy zawierające tożsamą ilość popiołu lotnego lub żużla wielkopiecowego. Po dłuższych czasach dojrzewania szybkość narastania wytrzymałości cementu zawierającego wypaloną glinę okazała się jednak mniejsza niż w przypadku cementów zawierających pozostałe wymienione składniki. Należy jednak podkreślić, że po 28 dniach dojrzewania zaprawy z 30% zawartością wypalanej gliny osiągnęły o 23,4% wyższą tzw. wytrzymałość normową na ściskanie niż zaprawa z taką samą ilością popiołu lotnego krzemionkowego.

3.4. Charakterystyka stwardniałej matrycy cementowej

Składy stwardniałych matryc cementowych (rysunek 8) oszacowano na podstawie wielkości ubytków masy uzyskanych podczas analizy termicznej DTA/TG zaczynów po 28 dniach dojrzewania. Zestawienie krzywych DTG pokazujących w sposób pośredni różnice składu produktów hydratacji cementów przedstawia rysunek 7. Próbkę poddane analizie uzyskano na drodze zatrzymania procesów hydratacyjnych przy pomocy pompy próżniowej.



Rys. 7. Analiza termiczna DTG stwardniałych zaczynów po 28 dniach dojrzewania



Rys. 8. Zawartość faz w stwardniałych zaczynach cementowych po 28 dniach dojrzewania [22]

Analiza termiczna DTA/TG wykazała, że ubytek masy w temperaturze 160-190°C odpowiadający rozkładowi termicznemu karboglinianów, w przypadku stosowania wypalanej gliny był najwyższy, co świadczy, że część tej fazy jest efektem reakcji węglanu wapnia z fazą glinokrzemianową pochodzącą z gliny. Nie mniejszy udział fazy C-S-H i ettringitu w porównaniu z cementem zawierającym pucolanę w postaci popiołu lotnego krzemionkowego potwierdza również, że obecność wypalanej gliny sprzyja tworzeniu się tych faz w stopniu nie mniejszym niż powszechnie stosowanego popiołu lotnego. Pozwala to stwierdzić, że zawarty w użytej do badań glinie illit uległ aktywacji termicznej. Poziom zawartości portlandytu (480°C) w stwardniałym cemencie zawierającym wypaloną glinę okazał się być zbliżony do udziału w zaczynach cementowych zawierających krzemionkowy popiół lotny lub żużel wielkopiecowy. Dodatkowo, zawartość gliny wiązała się ze wzrostem udziału nieprzereagowanego węglanu wapnia (700-800°C), którego źródłem była wprowadzona do spoiwa glina zawierająca aż 23% CaCO_3 . Jednak udział tego składnika był mniejszy niż wynika to z ilości wprowadzonej wraz z prażoną gliną, co świadczy o jego częściowym przereagowaniu z fazą glinokrzemianową.

4. Wnioski

Przeprowadzone badania spoiw zawierających wypaloną glinę miały na celu weryfikację możliwości stosowania niskogatunkowych złóż glin jako alternatywnych składników cementów powszechnego użytku. Analiza przedstawionych wyników pozwala na sformułowanie poniższych wniosków:

- ☐ niskogatunkowe złoża zawierające stosunkowo niską zawartość minerału ilastego jakim jest illit wykazują zdolność do termicznej aktywacji, skutkującej uzyskaniem aktywności pucolanowej składnika ilastego w spoiwach cementowych; przeprowadzone badania potwierdziły, że składnik ten wchodzi w reakcję z węglanem wapnia tworząc między innymi karbogliniany, a tym samym modyfikując skład i mikrostrukturę stwardniałej matrycy cementowej;
- ☐ obecność wypalanej gliny illitowej w cemencie sprzyja wyższej wodożądności, a w konsekwencji także mniej korzystnym właściwościom reologicznym zapraw normowych; wpływ prażonych glin na wydłużenie czasu wiązania jest porównywalny z efektem wywołanym stosowaniem popiołów lotnych krzemionkowych. Przebieg krzywej wydzielania ciepła spoiwa z dodatkiem wypalanej gliny podczas reakcji z wodą jest zbliżony do krzywej reprezentującej spoiwo z dodatkiem żużla wielkopiecowego, cechując się jedynie krótszym czasem indukcji; krzywa wydzielania ciepła odzwierciedla także tempo narastania wytrzymałości, gdyż cementy z tym dodatkiem osiągają wyższą wytrzymałość wczesną w porównaniu z cementem zawierającym popiół lotny krzemionkowy lub żużel wielkopiecowy, jednak po 28 dniach dojrzewania szybkość narastania wytrzymałości jest niższa;
- ☐ wszystkie badane cementy z dodatkiem niskogatunkowej gliny illitowo-wapiennej spełniły wymagania przewidziane w normie PN-EN 197 dla cementów

powszechnego użytku; pozwala to stwierdzić, że materiał ten stanowi alternatywę dla popiołów lotnych krzemionkowych, wpływając na utrzymanie ograniczonego śladu węglowego spoiw, a także możliwość wykorzystywania lokalnych surowców jako reaktywnych pucolan.

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.

5. Literatura

- [1] A. Marmier, Decarbonisation Options for the Cement Industry., 2023. <https://doi.org/10.2760/174037>.
- [2] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, S. Maity, Calcined clay limestone cements (LC3), Cem Concr Res 114 (2018) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>.
- [3] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, Cem Concr Res 42 (2012) 1579–1589. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>.
- [4] H. Wang, P. Hou, Q. Li, S. Adu-Amankwah, H. Chen, N. Xie, P. Zhao, Y. Huang, S. Wang, X. Cheng, Synergistic effects of supplementary cementitious materials in limestone and calcined clay-replaced slag cement, Constr Build Mater 282 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122648>.
- [5] G.A. Blengini, C.E.L. Latunussa, U. Eynard, C. Torres de Matos, D. Wittmer, K. Georgitzikis, C. Pavel, S. Carrara, L. Mancini, M. Unguru, D. Blagoeva, F. Mathieux, D. Pennington, Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) Final Report, 2020. <https://doi.org/10.2873/904613>.
- [6] G. Argin, B. Uzal, Enhancement of pozzolanic activity of calcined clays by limestone powder addition, Constr Build Mater 284 (2021) 122789. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.122789>.
- [7] T.R. Muzenda, P. Hou, S. Kawashima, T. Sui, X. Cheng, The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3, Cem Concr Compos 107 (2020) 103516. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2020.103516>.
- [8] N. Blouch, K. Rashid, I. Zafar, M. Ltifi, M. Ju, Prioritization of low-grade kaolinite and mixed clays for performance evaluation of Limestone Calcined Clay Cement (LC3): Multi-criteria assessment, Appl Clay Sci 243 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107080>.
- [9] A.H. Ahmed, S. Nune, M. Liebscher, T. Köberle, A. Willomitzer, I. Noack, M. Butler, V. Mechtcherine, Exploring the role of dilutive effects on microstructural development and hydration kinetics of limestone calcined clay cement (LC3) made of low-grade raw materials, J Clean Prod 428 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139438>.
- [10] D. Zhao, R. Khoshnazar, Microstructure of cement paste incorporating high volume of low-grade metakaolin, Cem Concr Compos 106 (2020) 103453. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103453>.
- [11] D. Zheng, X. Liang, H. Cui, W. Tang, W. Liu, D. Zhou, Study of performances and microstructures of mortar with calcined low-grade clay, Constr Build Mater 327 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126963>.

- [12] N. Blouch, K. Rashid, M. Ju, Exploring low-grade clay minerals diving into limestone calcined clay cement (LC3). Characterization-hydration-performance, *J Clean Prod* 426 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139065>.
- [13] A. Zolfagharnasab, A.A. Ramezaniapour, F. Bahman-Zadeh, Investigating the potential of low-grade calcined clays to produce durable LC3 binders against chloride ions attack, *Constr Build Mater* 303 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124541>.
- [14] R. Fernandez, F. Martirena, K.L. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, *Cem Concr Res* 41 (2011) 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>.
- [15] S. Hollanders, R. Adriaens, J. Skibsted, Ö. Cizer, J. Elsen, Pozzolanic reactivity of pure calcined clays, *Appl Clay Sci* 132–133 (2016) 552–560. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.003>.
- [16] A. Tironi, M.A. Trezza, A.N. Scian, E.F. Irassar, Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays, *Cem Concr Compos* 37 (2013) 319–327. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>.
- [17] C. He, B. Osbaeck, E. Makovicky, Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects, *Cem Concr Res* 25 (1995) 1691–1702. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00165-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00165-4).
- [18] A. Alujas, R. Fernández, R. Quintana, K.L. Scrivener, F. Martirena, Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration, *Appl Clay Sci* 108 (2015) 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.028>.
- [19] F. Zunino, K. Scrivener, Reactivity of kaolinitic clays calcined in the 650 °C–1050 °C temperature range: Towards a robust assessment of overcalcination, *Cem Concr Compos* 146 (2024) 105380. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105380>.
- [20] C. He, E. Makovicky, B. Øsbæck, Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite, *Appl Clay Sci* 9 (1995) 337–354. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)00033-M](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)00033-M).
- [21] V.L. Bonavetti, C.C. Castellano, E.F. Irassar, Designing general use cement with calcined illite and limestone filler, *Appl Clay Sci* 230 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106700>.
- [22] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, CRC Press (2016), ISBN: 9781498738651

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.

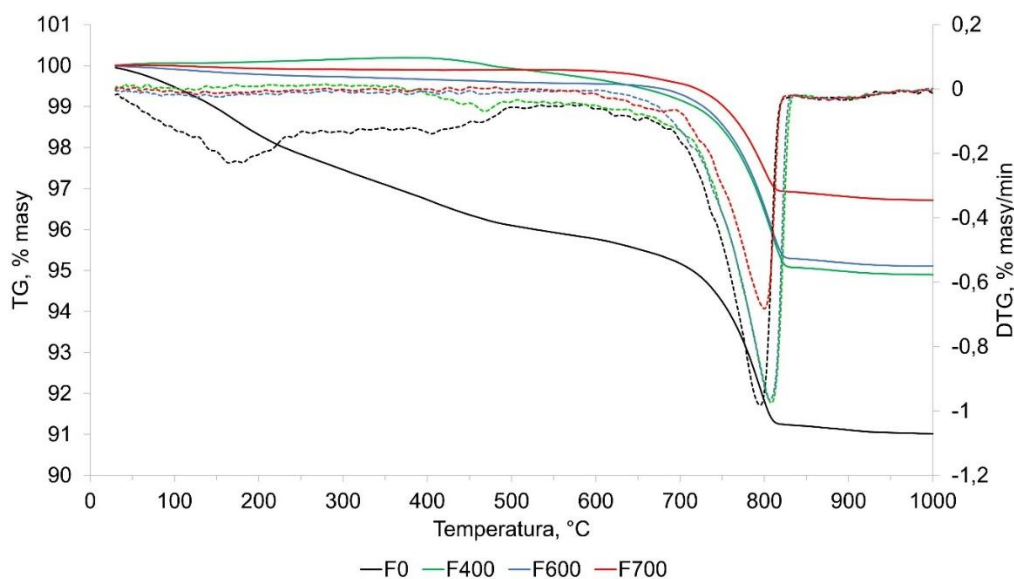
2. Program badań

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 mieszanek składnika F600 (17%) oraz popiołu (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:

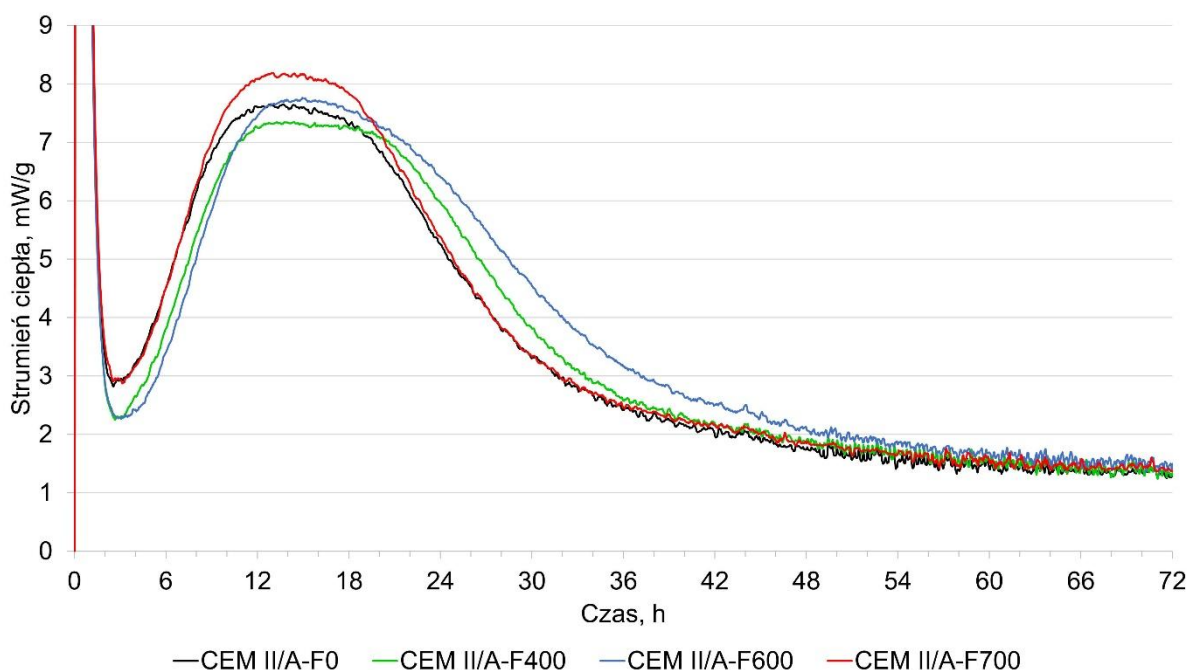
- wytrzymałość na ściskanie po 2, 28 i 56 dniach dojrzewania,
- nasiąkliwość po 56 dniach dojrzewania, według procedury opisanej w PN-B-04500,
- głębokość karbonatyzacji po 56 dniach dojrzewania oraz 14 dniach kondycjonowania w powietrzu o wilgotności względnej ok. 60%, pomiary głębokości strefy skarbonatyzowanej 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.

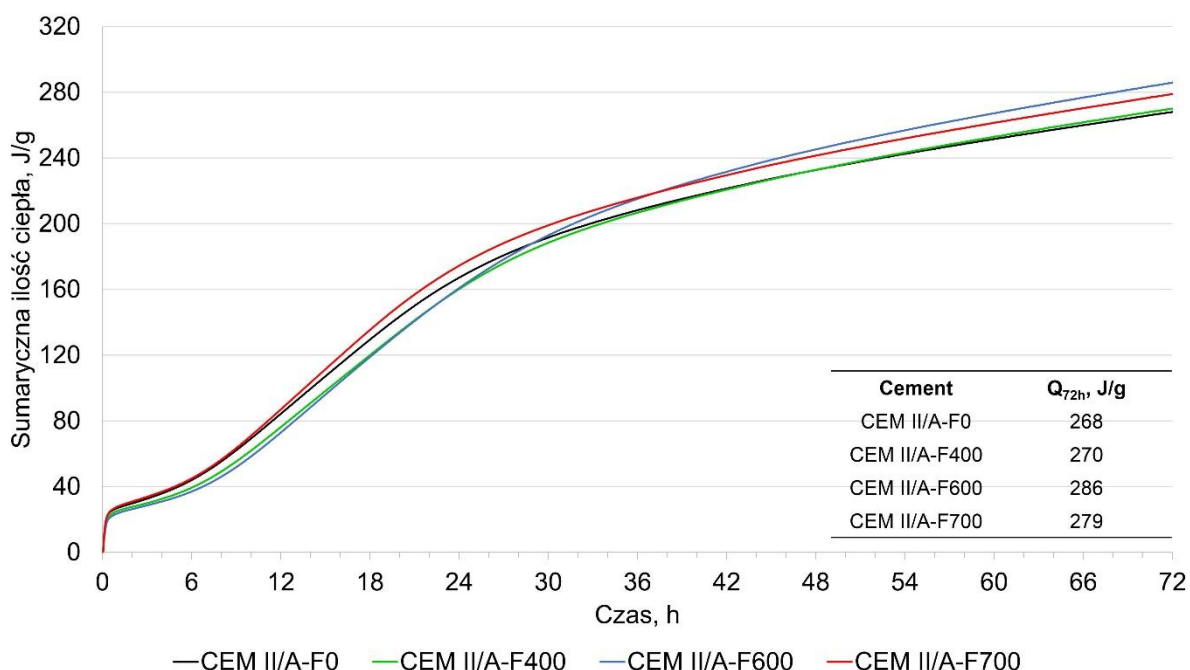
3. Wyniki

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

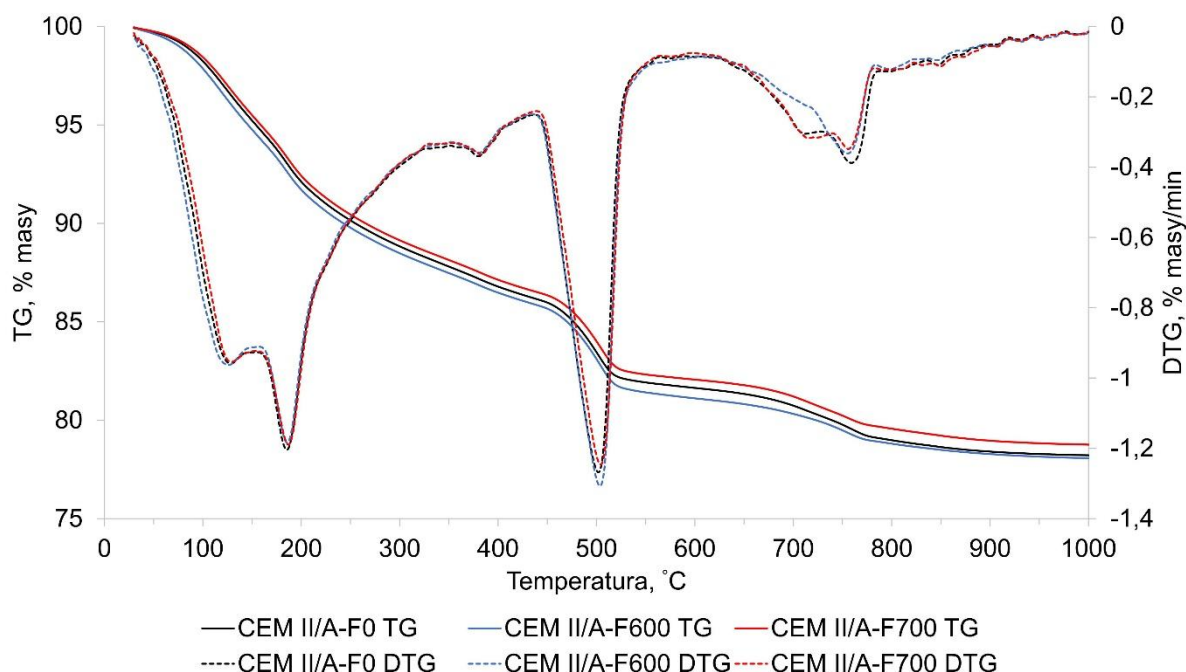
pozwała uzyskać pewne obniżenie szybkości karbonatyzacji w odniesieniu do cementów referencyjnych zawierających zmielony piasek lub popiół lotny krzemionkowy, tj. odpowiednio kilkanaście lub kilka procent. Różnice wielkości stałych szybkości karbonatyzacji w grupie cementów zawierających różne formy 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

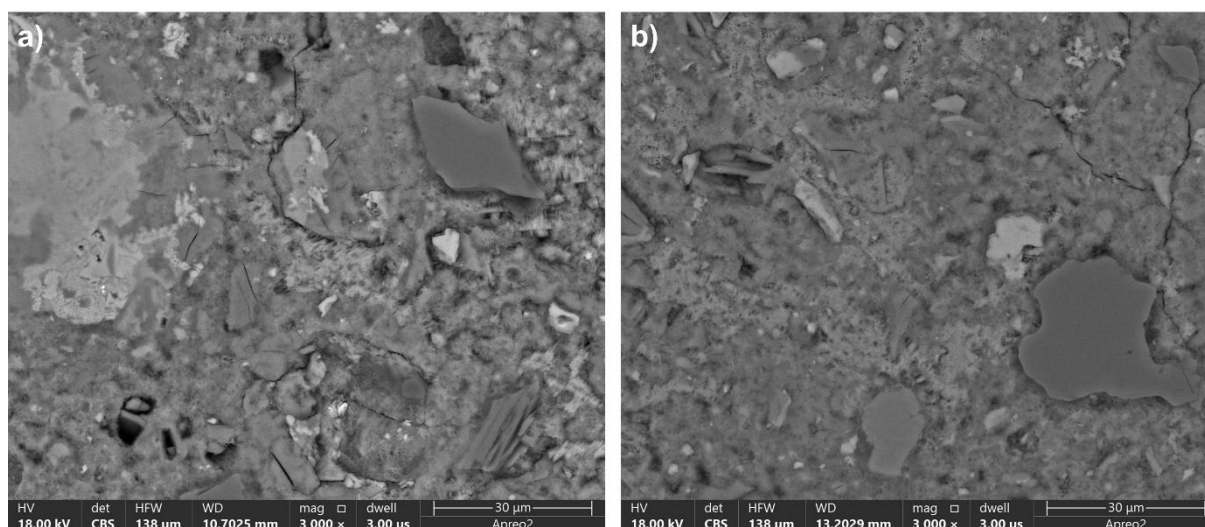
Na rysunku 4 przedstawiono krzywe TG/DTG uzyskane w wyniku analiz zaczynów cementowych po 28 dniach hydratacji. Uzyskane wyniki pozwalają częściowo wyjaśnić korzystne wyniki oznaczeń wytrzymałości normowej oraz niższą szybkość karbonatyzacji zapraw na bazie cementu ze składnikiem F prażonym w 600°C, 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>.

prof. dr hab. Stefania Grzeszczyk¹
dr inż. Aneta Matuszek-Chmurowska¹
dr inż. Alina Kaleta-Jurowska¹
dr inż. Krystian Jurowski¹
dr inż. Piotr Podkova²
mgr inż. Seweryn Stęplowski²

¹ Politechnika Opolska, Wydział Budownictwa i Architektury, ul. Katowicka 48, 45-061 Opole

² Cementownia Odra, ul Budowlanych 9, 45-005 Opole

Właściwości cementów z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego i żużla pomiedziowego

Properties of cements with ground granulated blast-furnace slag and copper slag additions

Streszczenie

Porównano właściwości żużla pomiedziowego i granulowanego żużla wielkopiecowego, oraz właściwości cementów zawierających 50% mas. tych żużli. Dokonano oceny aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego i aktywności hydraulicznej żużla wielkopiecowego. Wysoki wskaźnik aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego powiązano z wysokim stopniem zeszklenia tego żużla (około 100%). Natomiast niższe wartości wskaźnika aktywności hydraulicznej granulowanego żużla wielkopiecowego wyjaśniono mniejszą zawartością fazy szklistej w tym żużlu (około 90% mas.). Wykazano, że postęp hydratacji cementu we wczesnym okresie (2 dni) jest większy w zaczynach z cementu z dodatkiem żużla wielkopiecowego, a w późniejszym czasie (7-28 dni) w zaczynach z cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego. Stwierdzono, że mniejsze rozdrobnienie żużla pomiedziowego powoduje większe upłynnienie zaczynu (mniejsza granica płynięcia i lepkość plastyczna), w stosunku do zaczynu zawierającego żużel wielkopiecowy. Wykazano, że zaprawy z cementów zawierających żużel pomiedziowy i granulowany żużel wielkopiecowy osiągają porównywalne wytrzymałości na ściskanie i zginanie, a po 90 dniach osiągają wytrzymałość zaprawy referencyjnej.

Abstract

The properties of copper slag and granulated blast furnace slag, and the properties of cements containing 50% by mass of these slags, were compared. The pozzolanic activity of copper slag and hydraulic activity of blast furnace slag was assessed. The high pozzolanic activity index of copper slag was associated with the high degree of glassy state of this slag (approximately 100%). On the other hand, the lower values of the hydraulic activity index of granulated blast furnace slag were explained by the lower content of the glassy phase in this slag (approximately 90% by mass). It was shown that the progress of cement hydration in the early period (2 days) is greater in cement pastes with the addition of blast furnace slag and in the later period (7-28 days) in cement pastes with the addition of copper slag. It was found that lower fineness of copper slag causes greater fluidity of the cement paste (lower shear stress and plastic viscosity), in relation to the paste containing blast furnace slag. It was shown that

mortars with copper slag and granulated blast furnace slag achieve comparable compressive and flexural strengths, and after 90 days, they reach the strength of the reference mortar.

1. Wprowadzenie

Redukcja emisji CO₂ powstającego w produkcji klinkieru portlandzkiego jest obecnie ważnym wyzwaniem w przemyśle cementowym. System handlu emisjami (ETS) narzuca na przemysł cementowy bardzo duże obciążenia finansowe. Wg raportu KOBiZE [1] w styczniu 2025 roku ceny uprawnień do emisji dwutlenku węgla na rynku wtórnym wynosiły ponad 80 EUR/t. Ponadto prognozuje się wzrost cen emisji CO₂, nawet do 200 EUR/t w 2030 roku. Powyższe przekłada się na znaczny wzrost kosztów produkcji cementu portlandzkiego.

Jednym z rozwiązań zmniejszenia kosztów jest obniżenie wskaźnika klinkierowego, poprzez stosowanie alternatywnych dodatków mineralnych do cementu (popioły lotne, granulowane żużle wielkopiecowe). Należy jednak podkreślić, że obecna polityka klimatyczna zakłada stopniowe odchodzenie od spalania węgla w energetyce, tak więc dostępność tych dodatków mineralnych będzie maleć [2]. Stąd coraz to większe zainteresowanie wykorzystaniem żużli pomiedziowych, do produkcji cementu [3–5]. Globalna roczna produkcja tego rodzaju żużli na świecie może wynosić nawet 60 milionów ton [6].

Próby wykorzystania żużli pomiedziowych jako dodatku do cementu podjęto w Polsce już w latach 70-tych. Prace prowadzone wówczas w Akademii Górniczo-Hutniczej, wykazały w pełni przydatność żużla pomiedziowego jako dodatku do cementu [7,8]. W latach 1974–1975 w kraju, podejmowano próby produkcji cementów z dodatkiem żużli pomiedziowych w kilku cementowniach, w tym w Cementowni Odra. W Cementowni Odra produkowano cement portlandzki 350 z dodatkiem 15% żużla, cement hutniczy 350 z dodatkiem 30% żużla oraz cementy hutnicze 250, które zawierały 45% żużla pomiedziowego [8].

W bieżącym roku Cementownia Odra rozpoczęła produkcję cementu CEM II/C-M (CS-LL) 32,5 R, zawierającego w swoim składzie 25% żużla pomiedziowego i 12% kamienia wapiennego. Cement został wprowadzony do sprzedaży na podstawie Krajowej Oceny Technicznej, ze względu na problem sklasyfikowania żużla pomiedziowego jako składnika głównego cementu powszechnego użytku, w oparciu o kryteria normy PN-EN 197-1:2012 [9].

Cementownia Odra od lat jest także znaczącym w kraju producentem cementu hutniczego CEM III/A z dodatkiem do 60% granulowanego żużla wielkopiecowego.

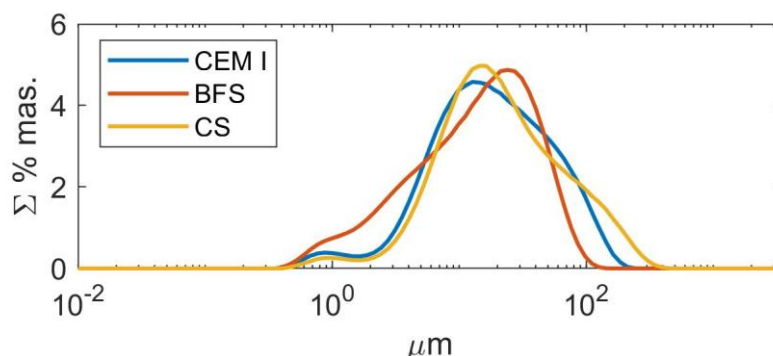
W pracy, we współpracy z Cementownią Odra, przeprowadzono badania właściwości cementów żużlowych zawierających 50% mas. granulowanego żużla wielkopiecowego i 50% mas. żużla pomiedziowego. Dokonano oceny aktywności hydraulicznej, puculanowej i hydratacyjnej stosowanych żużli. Porównano wpływ żużli (pomiedziowego i wielkopiecowego) na właściwości cementów żużlowych i wytrzymałość zapraw.

2. Charakterystyka badanych żużli

2.1. Skład ziarnowy

Do badań przygotowano żużel pomiedziowy rozmielony w laboratoryjnym młynku kulowym do powierzchni właściwej zbliżonej do powierzchni właściwej granulowanego żużla wielkopiecowego (Tab. 1), który pochodził z rozmielenia w przemysłowym młynie

rolowo-misowym w Cementowni Odra. Wyniki badań składu ziarnowego cementu użytego do badań (CEM I 42,5 R z Cementowni Odra, oznaczenie - CEM I), granulowanego żużla wielkopieczowego (BFS) i żużla pomiedziowego (CS), przedstawiono na Rys. 1 i w Tab.1. Skład ziarnowy oznaczono za pomocą laserowego analizatora uziarnienia Malvern Mastersizer 3000.



Rys. 1. Różniczkowa krzywa uziarnienia CEM I, BFS, CS.

Tabela 1. Powierzchnia właściwa wg Blaine'a i wyznaczone wartości $D_v(10)$, $D_v(50)$, $D_v(90)$ dla CEM I, BFS, CS.

Materiał	Powierzchnia Blaine'a (m^2/kg)	$D_v(10)$ (μm)	$D_v(50)$ (μm)	$D_v(90)$ (μm)
CEM I	448,0	5,1	18,4	74,4
BFS	410,0	2,6	15,9	47,9
CS	400,0	6,2	20,4	103,0

Analiza przedstawionych wyników badań wskazuje na nieco większy stopień rozdrobnienia granulowanego żużla wielkopieczowego w porównaniu z żużlem pomiedziowym. Żużel BFS charakteryzuje się nieco większą powierzchnią właściwą w porównaniu do żużla CS i największym udziałem cząstek drobnych spośród badanych materiałów (Tab.1). W tym żużlu 10% cząstek charakteryzuje się średnicą poniżej 2,6 μm , a 50% cząstek ma średnicę mniejszą niż 15,9 μm .

Wyniki badań gęstości właściwej żużli wykazały, że wartość tego parametru dla żużla pomiedziowego wynosi 3,09 g/cm^3 i jest nieznacznie większa od gęstości granulowanego żużla wielkopieczowego (2,99 g/cm^3). Gęstość właściwa żużli pomiedziowych może być znacznie większa i wynosić nawet 3,9 g/cm^3 [5]. Autorzy pracy [10] gęstość żużla pomiedziowego wiążą z zawartością żelaza, która może być znacznie większa, rzędu 30-60% mas. [5,11].

2.2. Skład chemiczny i fazowy

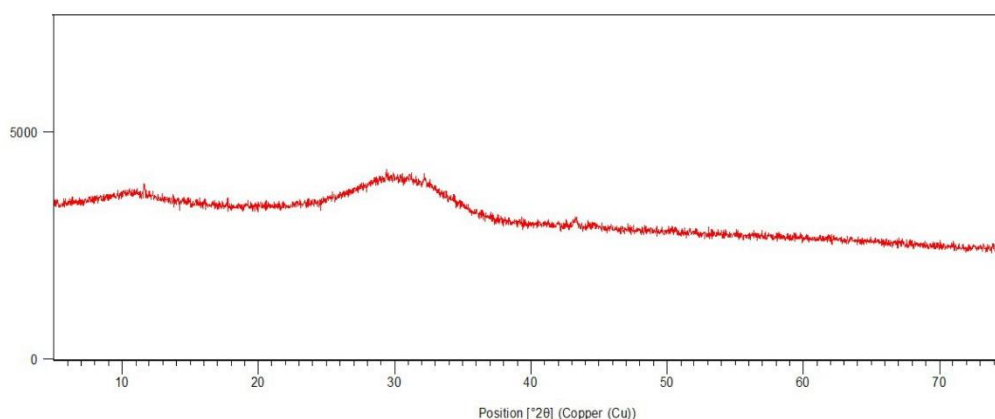
Wyniki badań składu chemicznego CEM I, BFS i CS przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład chemiczny CEM I, BFS, CS (% mas.)

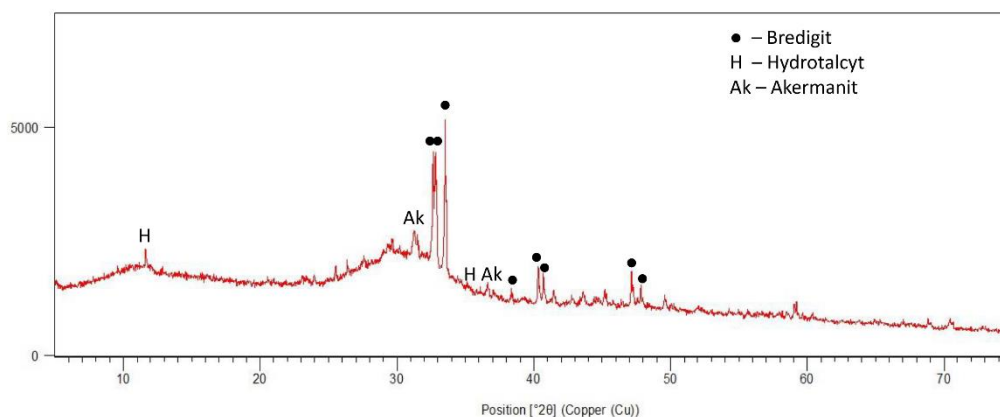
Materiał	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
CEM I	19,6	6,4	2,7	63,5	4,1	1,1	0,2	2,4
BFS	39,3	7,9	0,5	43,8	5,1	0,4	0,7	0,2
CS	33,5	12,2	17,4	24,1	5,5	3,0	3,5	0,1

Porównanie składu chemicznego żużli (Tab. 2) pozwala stwierdzić, że żużel pomiedziowy zawiera znacznie mniej CaO niż granulowany żużel wielkopiecowy (odpowiednio 24,1 i 43,8% mas.) oraz zdecydowanie większą ilość Fe_2O_3 wynoszącą 17,4%, podczas gdy w żużlu wielkopiecowym ilość żelaza jest znikoma (0,5%). Biorąc pod uwagę skład chemiczny, żużle pomiedziowe należą do żużli kwaśnych i na ogół zaliczane są do nieaktywnych hydraulicznie. Granulowane żużle wielkopiecowe należą do grupy żużli słabo zasadowych i mało aktywnych hydraulicznie, natomiast jeśli zawierają bardzo dużą ilość fazy szklistej, powyżej 80%, wykazują dobrą aktywność hydrauliczną [12,13].

Skład fazowy żużli określono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PANalytical X'Pert Pro. Na dyfraktogramie żużla pomiedziowego (Rys. 2) nie obserwuje się refleksów pochodzących od faz krystalicznych, natomiast charakterystyczne podwyższenie tła w zakresie kąta 2θ od 26 do 38°, wskazuje na wysoki stopień zeszklenia żużla pomiedziowego. Potwierdza to oznaczona zawartość fazy szklistej, wynosząca ponad 95% masy. Z kolei na dyfraktogramie granulowanego żużla wielkopiecowego (Rys. 3), obserwuje się dość intensywne linie dyfrakcyjne należące do obecnych w żużlu faz krystalicznych, akermanitu, hydrotalcytu i bredigitu. Powyższe wskazuje na mniejszy stopień zeszklenia żużla. Oznaczona zawartość fazy szklistej w granulowanym żużlu wielkopiecowym wynosi około 90% mas. i jest mniejsza od zawartości fazy szklistej w żużlu pomiedziowym.



Rys. 2. Dyfraktogram żużla pomiedziowego.



Rys. 3. Dyfraktogram granulowanego żużla wielkopiecowego.

2.3. Aktywność hydrauliczna i pucolanowa żużli

Aktywność żużla zależy od wielu czynników, przede wszystkim od jego składu chemicznego i mineralnego, ilości fazy szklistej oraz stopnia rozdrobnienia żużla [14–16]. Powiązanie cech chemicznych i fizycznych granulowanego żużla wielkopieczowego z jego aktywnością hydrauliczną było przedmiotem licznych dyskusji [13,17]. Niezależnie od wątpliwości stosuje się cały szereg równań (modułów), które wiążą aktywność hydrauliczną ze składem chemicznym, biorąc pod uwagę proporcje zasadowo-kwasowe tlenków. Ostatecznie w Polsce, Japonii i Niemczech przyjął się współczynnik aktywności $Z = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$. Wartości współczynnika Z polskich żużli wahają się od 1,35 do 1,55 [14]. Wartość współczynnika Z dla stosowanego żużla wielkopieczowego wynosi 1,45.

Złożony wpływ składu chemicznego i fazowego żużla wielkopieczowego na jego aktywność hydrauliczną powoduje, że do określenia tego parametru stosuje się także bezpośredni pomiar wpływu granulowanego żużla wielkopieczowego na wytrzymałość zaprawy zawierającej mieszaninę cementu portlandzkiego i mielonego, granulowanego żużla wielkopieczowego [18]. Wartości oznaczonego w ten sposób wskaźnika aktywności granulowanego żużla wielkopieczowego podano w tabeli. 3.

Tabela 3. Wskaźnik aktywności hydraulicznej żużla BFS i wskaźnik aktywności pucolanowej żużla CS.

Rodzaj żużla	Wskaźnik aktywności hydraulicznej, po czasie [%]			
	7 dni	Wymagania	28 dni	Wymagania
BFS	55,0	≥ 45,0	88,2	≥ 70,0
	Wskaźnik aktywności pucolanowej, po czasie [%]			
	28 dni	Wymagania	90 dni	Wymagania
CS	99,0	≥ 75,0	110,5	≥ 85,0

Wyniki badań wykazały, że wskaźnik aktywności hydraulicznej granulowanego żużla wielkopieczowego po 28 dniach wynosi 88,2% i spełnia wymagania normy.

Szerokie badania wpływu zawartości fazy szklistej w granulowanym żużlu wielkopieczowym na właściwości cementów żużlowych przeprowadzili Baran i inni [19]. Autorzy wykazali, że największy wpływ na aktywność hydrauliczną ma stopień zeszklenia żużla. Stwierdzili, że przy zawartości fazy szklistej sięgającej prawie 100%, wskaźnik aktywności hydraulicznej jest bardzo wysoki (108,4% po 28 dniach), a przy zawartości około 90% fazy szklistej wynosi 88,8%, co w ostatnim przypadku przekłada się na mniejszą wytrzymałość na ściskanie zaprawy o około 10 MPa, po 28 i 90 dniach twardnienia. Badany żużel wielkopieczowy zawiera około 90% fazy szklistej i charakteryzuje się wskaźnikiem aktywności hydraulicznej (po 28 dniach) 88,2%. Są to wartości bliskie do uzyskanych przez autorów pracy [19]. Niewątpliwie zwiększenie zawartości fazy szklistej w granulowanym żużlu wielkopieczowym, stosowanym w Cementowni Odra, może przyczynić się do wzrostu aktywności hydraulicznej tego żużla.

Żużle pomiedziowe ze względu na skład chemiczny i znaczny stopień zeszklenia mogą stanowić dodatek pucolanowy do produkcji cementu [7,8]. Uważa się, że są one

nieaktywne hydraulicznie [15]. Warto jednak zwrócić uwagę, że rozróżnienie pucolan i składnika hydraulicznego niekiedy bywa kłopotliwe. Wesche [20] podaje, że w tym przypadku pomocna jest klasyfikacja materiałów według stosunku CaO/SiO_2 . Jeśli stosunek ten jest mniejszy od 0,5, materiał wykazuje aktywność pucolanową, natomiast po jego przekroczeniu wykazuje aktywność hydrauliczną, tym większą im większa jest wartość stosunku CaO/SiO_2 . Oznaczona ilość reaktywnej krzemionki w żużlu pomiedziowym wynosi 33,5% mas. i spełnia wymagania normy PN-EN 197-1 [9], odnośnie zawartości tego składnika w materiale pucolanowym (powyżej 25%).

W tabeli 3 podano oznaczony wskaźnik aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego wg normy [21] poprzez bezpośredni pomiar wpływu żużla pomiedziowego na wytrzymałość zaprawy zawierającej mieszaninę cementu portlandzkiego i żużla pomiedziowego.

Wskaźnik aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego (Tab. 3), osiąga wysokie wartości, wynoszące 99% po 28 dniach i 110,5% po 90 dniach, co znacznie przekracza wymagania normy [21]. Powyższe wskazuje na wysoką aktywność pucolanową żużla pomiedziowego. Dla porównania wskaźniki aktywności pucolanowej popiołów lotnych krzemionkowych, stosowanych w produkcji cementów w Polsce, mieszczą się w zakresie 80÷90%, po 28 dniach, a po 90 dniach w zakresie 90÷100% [22].

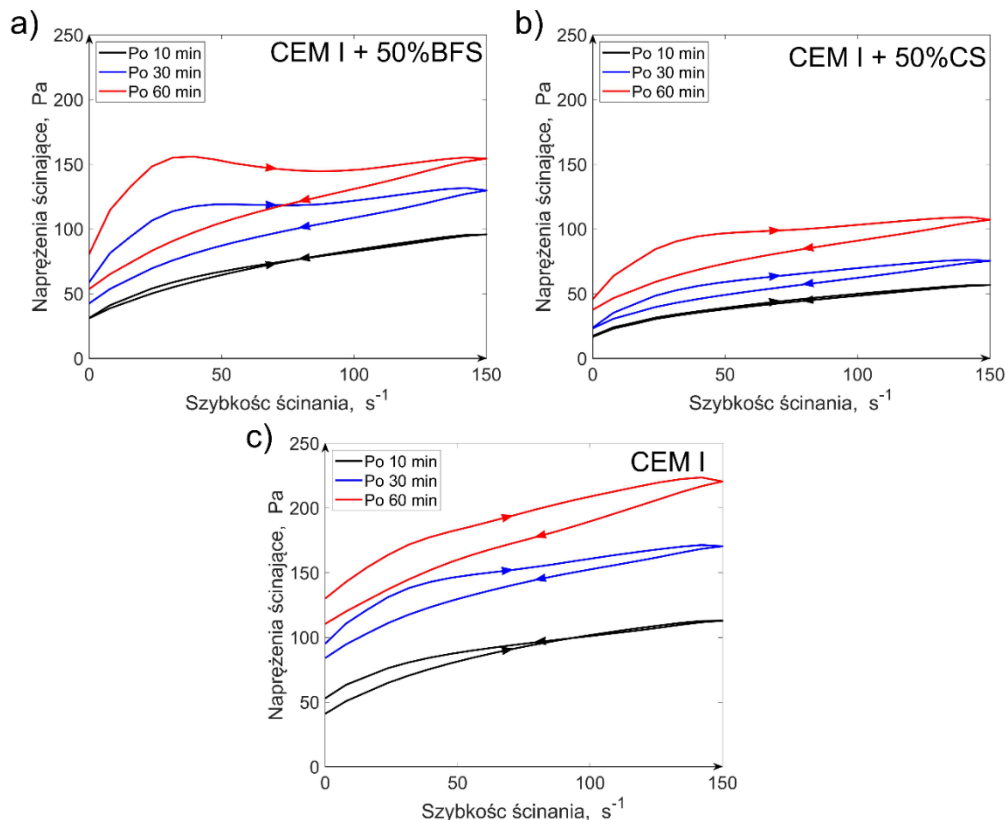
4. Właściwości cementów żużlowych

4.1. Właściwości reologiczne

Cementy żużlowe zostały otrzymane przez homogenizację cementu CEM I 42,5 R z Cementowni Odra z granulowanym żużlem wielkopiecowym (CEM I + 50%BFS) oraz żużlem pomiedziowym (CEM I + 50%CS) w ilości 50% mas. każdego składnika w cemencie.

Badania reologiczne zaczynów z cementów żużlowych wykonano w reometrze rotacyjnym o współosiowych cylindrach (HAKE MARS III) według procedury podanej w pracy [23].

Na podstawie przedstawionych wyników badań (Rys. 4), można stwierdzić, że wprowadzenie żużli do cementu, zarówno wielkopiecowego, jak i pomiedziowego powoduje zmniejszenie parametrów reologicznych (granicy płynięcia i lepkości plastycznej) w porównaniu do wartości tych parametrów w zaczynie referencyjnym, w badanym czasie. Stwierdzono ponadto, że żużel pomiedziowy w cemencie powoduje większe zmniejszenie parametrów reologicznych niż granulowany żużel wielkopiecowy. Po 60 minutach wartość lepkości plastycznej dla CEM I wynosi 0,65 Pa·s, dla CEM I + 50%BFS 0,56 Pa·s i CEM I + 50CS 0,38 Pa·s, natomiast wartości granicy płynięcia wynoszą odpowiednio: 126 Pa, 75 Pa, 54 Pa. Ponadto wartości parametrów reologicznych wzrastają wraz z upływem czasu dla wszystkich badanych cementów, co wiąże się z wpływem procesu hydratacji spoiwa.

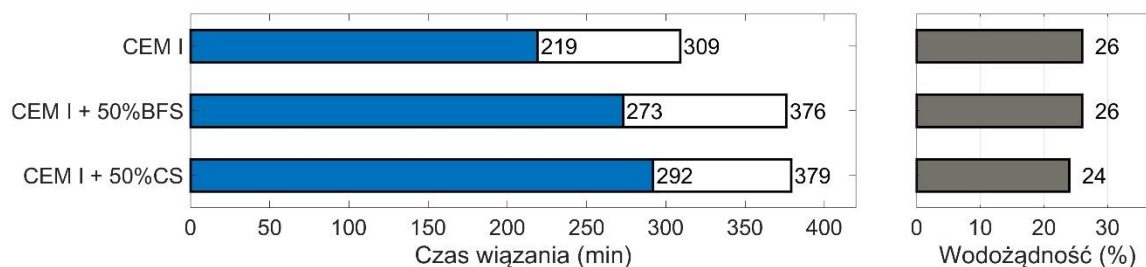


Rys. 4. Krzywe płynięcia zaczynów z cementu: a) CEM I; b) CEM I + 50%BFS; b) CEM I + 50%CS, po czasie 10, 30 i 60 minut.

Wyniki badań reologicznych jednoznacznie wskazują, że wprowadzenie żużla do cementu powoduje upłynnienie zaczynów cementowych, przy czym większe upłynnienie w przypadku żużla pomiedziowego można tłumaczyć mniejszym stopniem rozdrobnienia tego żużla (mniejsza powierzchnia właściwa i zawartość cząstek drobnych) [24,25]. Upłynnienie zaczynów cementowych pod wpływem dodatku żużla pomiedziowych zaobserwowali również autorzy pracy [26]. Trzeba jednak podkreślić, że właściwości reologiczne badanych zaczynów mogą zasadniczo się różnić w obecności superplastyfikatora, gdzie znaczącą rolę pełnią cząstki drobne [27,28].

4.2. Wodożądność i czas wiązania

Wyniki badań konsystencji normowej cementów żużlowych wykazały, że cement z dodatkiem żużla pomiedziowego charakteryzuje się nieco mniejszą wodożądnością (24%), niż cement zawierający żużel wielkopiecowy (26%). Natomiast wodożądność cementu referencyjnego wynosi 26% i jest zbliżona do wodożądności cementu z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego (Rys. 5). Mniejsza wodożądność cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego jest związana z mniejszą powierzchnią właściwą i mniejszym udziałem drobnych cząstek w żużlu pomiedziowym (Tab. 1). Autorzy pracy [29] mniejszą wodożądność cementów z dodatkiem żużla pomiedziowych tłumaczą tym, że żużle pomiedziowe na ogół charakteryzują się większą gęstością niż żużle wielkopiecowe, co wynika z mniejszej porowatości otwartej.

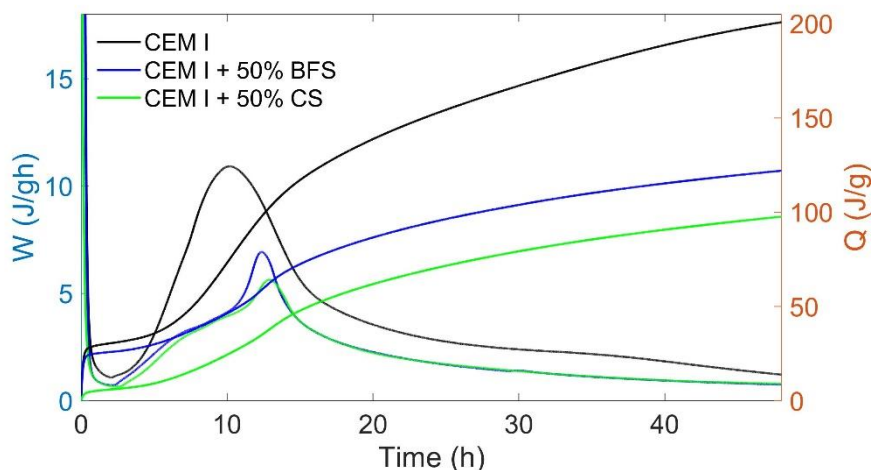


Rys. 5. Wodożądność i czasy wiązania CEM I, CEM I + 50%BFS i CEM I + 50%CS.

Wyniki badań czasów wiązania cementów z dodatkiem żużli przedstawiono na Rys. 5. Widać wyraźnie, że zarówno żużel wielkopiecowy, jak i żużel pomiedziowy wydłużają czas wiązania (początek i koniec) w stosunku do cementu referencyjnego. Wydłużenie to jest nieco większe dla cementu z żużlem pomiedziowym. Wydłużenie czasu wiązania cementu z dodatkiem żużla wielkopiecowego jest powszechnie znanym zjawiskiem [14]. Takie zjawisko obserwowano również przypadku żużli pomiedziowych [5,30].

4.3. Ciepło hydratacji

Zmianę kinetyki hydratacji cementu pod wpływem dodatku 50% mas. żużla wielkopiecowego oraz żużla pomiedziowego, we wczesnym okresie hydratacji określono za pomocą mikrokalorymetru izotermicznego C-80, firmy SETARAM. Badania ciepła hydratacji przeprowadzono przy $w/c=0,4$. Na Rys. 6. przedstawiono krzywe szybkości wydzielania ciepła i ilość wydzielonego ciepła w czasie hydratacji cementu bez dodatku żużla (CEM I), z dodatkiem żużla wielkopiecowego (CEM I + 50%BFS) i pomiedziowego (CEM I + 50%CS).



Rys. 6. Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji i całkowita ilość wydzielonego ciepła w czasie dla: CEM I, CEM I + 50%BFS, CEM I + 50%CS.

Tabela 4. Całkowita ilość wydzielonego ciepła hydratacji cementów: CEM I, CEM I + 50%BFS, CEM I + 50%CS

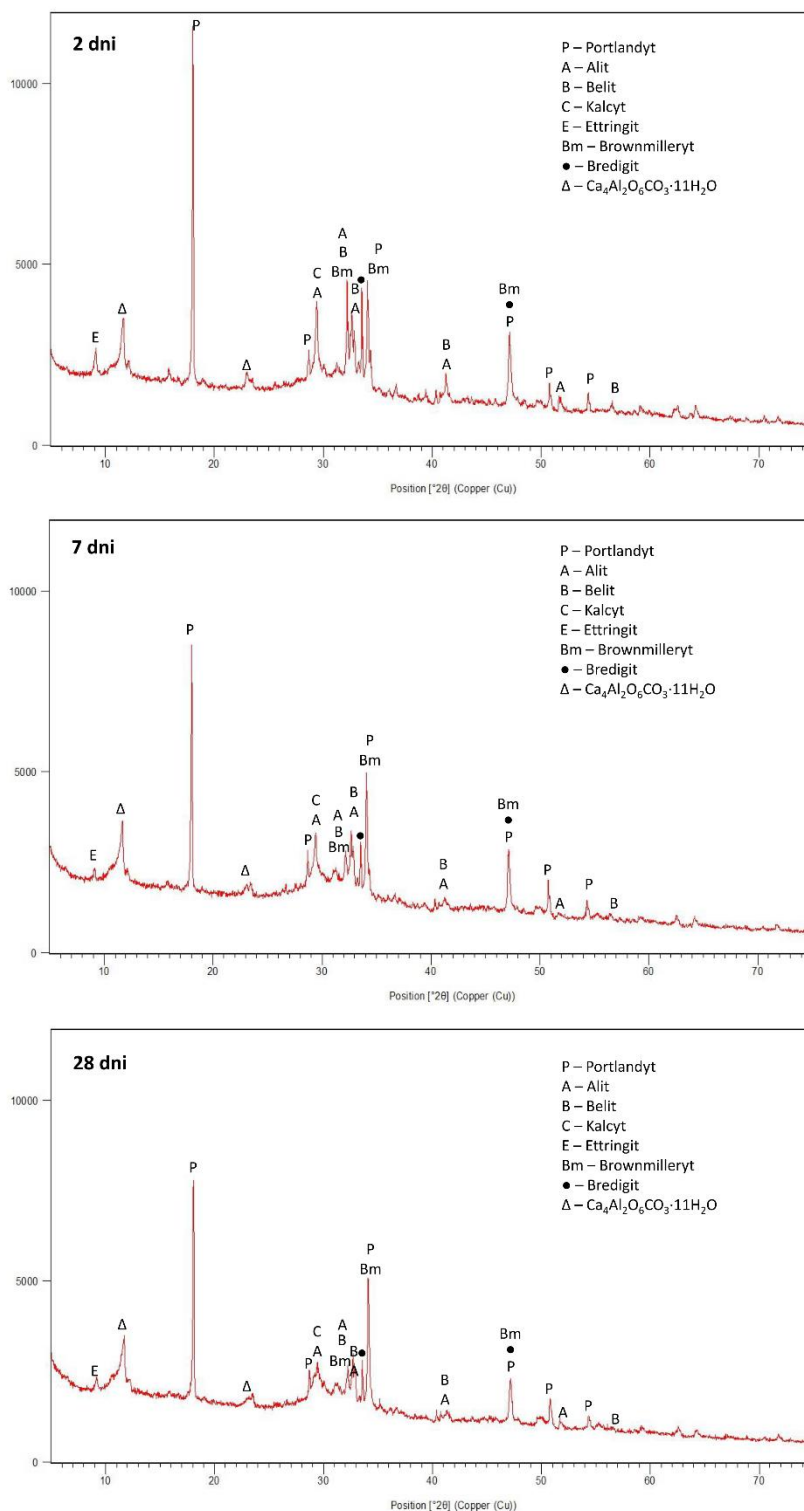
Rodzaj cementu	Ciepło hydratacji spoiw po czasie J/g					
	5 h	10 h	15 h	20 h	25 h	48 h
CEM I	36,2	73,4	117,5	138,9	154,3	200,6
CEM I + 50%BFS	30,0	46,3	72,5	86,6	96,4	121,9
CEM I + 50%CS	9,3	24,4	47,9	61,9	72,0	97,6

Jak widać (Rys. 6) dodatek żużla do cementu powoduje opóźnienie wystąpienia maksimum efektu związanego z hydratacją krzemianu trójwapniowego o około 2 godziny w przypadku żużla wielkopieczowego i około 3 godziny dla żużla pomiedziowego, w stosunku do cementu bez dodatku żużla. Stwierdzono mniejszą całkowitą ilość wydzielonego ciepła hydratacji cementów z dodatkiem żużli, w stosunku do cementu bez tego dodatku o około 80-100 J/g po dwóch dniach (Tab. 4). Nieco mniejsza ilość wydzielonego ciepła hydratacji (o około 25 J/g) w zaczynie z dodatkiem żużla pomiedziowego, w stosunku do zaczynu z dodatkiem żużla wielkopieczowego, wskazuje na mniejszy stopień przereagowania tego cementu.

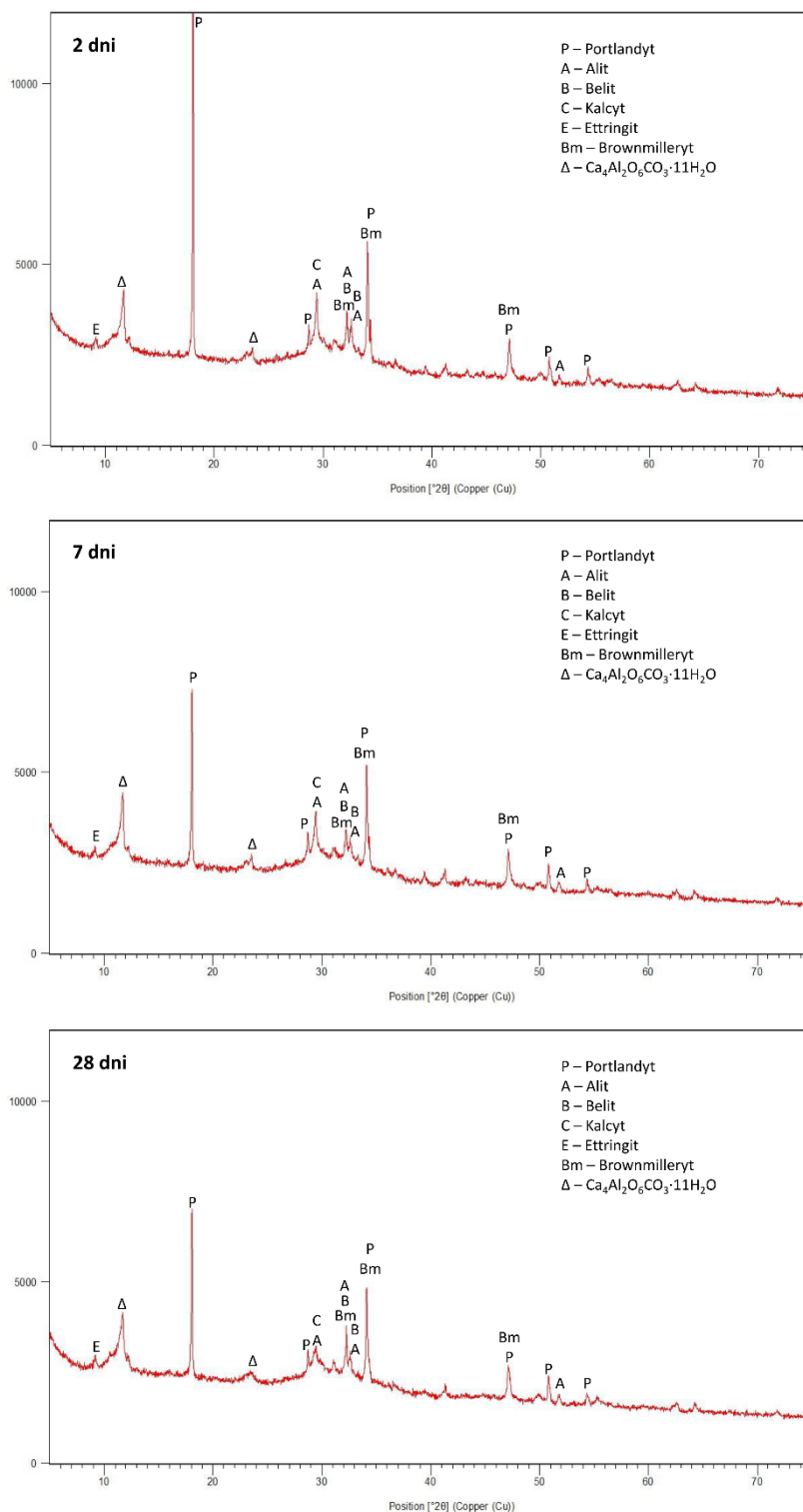
4.4. Skład fazowy hydratyzowanych zaczynów

Dyfraktogramy zaczynów z cementu CEM I + 50% BFS i CEM I + 50% CS po 2, 7 i 28 dniach hydratacji przedstawiono na kolejnych rysunkach (Rys. 7 i 8). Na dyfraktogramach wszystkich próbek obecne są linie dyfrakcyjne należące do faz klinkierowych, alitu, belitu i browmillerytu oraz faz, które powstały w wyniku hydratacji cementu, tj. portlandytu i ettringitu. Ponadto na dyfraktogramach zaczynów z CEM I + 50% BFS obecne są linie dyfrakcyjne pochodzące od fazy krystalicznej, bredigitu, obecnej w żużlu wielkopieczowym.

Z upływem czasu, po 7 i 28 dniach zmniejsza się intensywność linii dyfrakcyjnych należących do alitu i belitu oraz zmniejsza się intensywność linii dyfrakcyjnych należących do portlandytu. Analiza intensywności głównej linii dyfrakcyjnej należącej do portlandytu ($d = 2,628 \text{ \AA}$) na dyfraktogramach CEM I + 50% BFS i CEM I + 50% CS pozwala stwierdzić, że zmniejszenie intensywności tej linii w większym stopniu jest widoczne na dyfraktogramach zaczynów z cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego (CEM I + 50% CS). Powyższe może być związane z wysoką aktywnością pucolanową żużla pomiedziowego i jego reakcją w zaczynie o dużej zasadowości z jonami wapnia, z utworzeniem uwodnionych krzemianów i glinianów wapnia. Następstwem wysokiej aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego jest obserwowane większe zużycie Ca(OH)_2 w zaczynie z dodatkiem tego żużla, potwierdzone rentgenograficznie (Rys. 8).



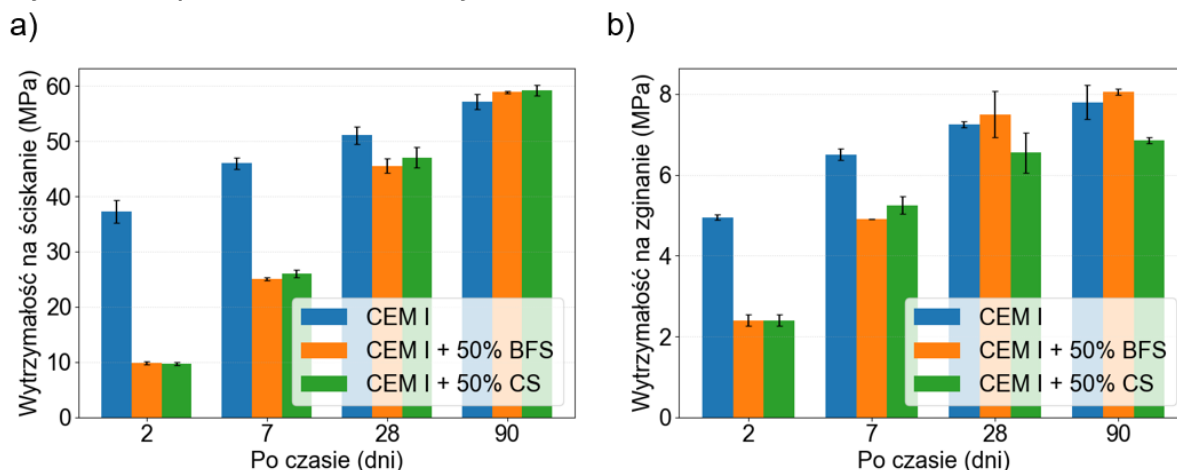
Rys. 7. Dyfraktogramy zaczynów z cementu z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego (CEM I + 50% BFS) po 2, 7 i 28 dniach hydratacji



Rys. 8. Dyfraktogramy zaczynów z cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego (CEM I + 50% CS) po 2, 7 i 28 dniach hydratacji

4.3. Wytrzymałość zapraw

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i zginanie zapraw z cementu bez dodatku mineralnego oraz z cementów zawierających w swoim składzie 50% mas. żużła pomiedziowego lub granulowanego żużła wielkopiecowego po 2, 7, 28 i 90 dniach dojrzewania przedstawiono na Rys. 9.



Rys. 9. Wytrzymałość zapraw na: a) ściskanie; b) zginanie.

Jak należało się spodziewać cementy z dodatkiem żużla charakteryzują się mniejszą dynamiką narastania wytrzymałości w początkowym okresie twardnienia, szczególnie w czasie do 7 dni. Po 28 dniach przyrost wytrzymałości zapraw z dodatkiem żużla jest znacznie większy. Po 90 dniach twardnienia wytrzymałość na ściskanie zapraw z żużlami, pomiedziowym i wielkopiecowym, osiąga wytrzymałość zaprawy referencyjnej, tj. około 59 MPa. Analiza wytrzymałości badanych zapraw z żużlami BFS i CS pozwoliła stwierdzić, że charakteryzują się one porównywalną wytrzymałością zarówno w zakresie zginania, jak i ściskania, w badanym czasie do 90 dni. Chociaż można zauważyć, że zaprawy z cementu z żużlem pomiedziowym wykazują nieznacznie większą wytrzymałość na ściskanie (w zakresie do 1,5 MPa). Uzyskanie wysokich wytrzymałości badanych zapraw z dodatkiem żużla pomiedziowego jest niewątpliwie wynikiem dużej aktywności pucolanowej tych żużli.

5. Wnioski

Przeprowadzone w pracy badania skupiły się przede wszystkim na porównaniu potencjału pucolanowego żużla pomiedziowego zastosowanego jako substytut cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z Cementowni Odra. w ilości 50 % mas., z aktywnością granulowanego żużla wielkopiecowego w tej samej ilości w cemencie. Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski.

Aktywność pucolanowa żużla pomiedziowego określona na podstawie bezpośredniego pomiaru wpływu żużla na wytrzymałość zaprawy jest wysoka. Wskaźnik aktywności pucolanowej osiąga 99% po 28 dniach oraz 110% po 90 dniach i jest nawet nieco wyższy od wskaźników aktywności pucolanowej krzemionkowych popiołów lotnych w Polsce. Wysoką aktywność pucolanową żużla pomiedziowego należy przypisać znacznej ilości fazy szklistej, wynoszącej ponad 95%.

Wyniki badań mikrokalorymetrycznych we wczesnym okresie hydratacji cementów żużlowych, wykazały większe opóźnienie wystąpienia efektu cieplnego związanego z hydratacją C_3S na krzywej szybkości wydzielania ciepła, jak również

mniejszą całkowitą ilość wydzielonego ciepła w czasie (po 2 dniach o 24,3 J/g), dla cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego, co wskazuje na mniejszy stopień przereagowania tego cementu.

Natomiast analiza postępu hydratacji cementów żużlowych w późniejszym czasie (7÷28 dni), wykonana za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej wykazała nieco większą aktywność hydratacyjną cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego. Wskazuje na to większe zmniejszenie się intensywności linii dyfrakcyjnych należących do faz klinkierowych (alitu, belitu i braunmilerytu), a przede wszystkim zmniejszenie intensywności głównej linii dyfrakcyjnej należącej do portlandytu 2,628 Å. Jest to wynikiem wysokiej aktywności pucolanowej żużla pomiedziowego.

Właściwości cementów z dodatkiem tej samej ilości żużla pomiedziowego i granulowanego żużla wielkopiecowego wykazują szereg zbliżonych cech. Charakteryzują się zbliżoną gęstością odpowiednio 3,09 i 2,99 g/cm³, zbliżoną wodożądnością odpowiednio 24 i 26% oraz wydłużonym czasem wiązania, koniec wiązania następuje odpowiednio po czasie 379 i 376 min. Nieco mniejsza wodożądność cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego jest związana z mniejszą powierzchnią właściwą i mniejszym udziałem cząstek drobnych w żużlu pomiedziowym.

Wykazano, że mniejszy stopień rozdrobnienia żużla pomiedziowego, w porównaniu do żużla wielkopiecowego, powoduje zmniejszenie granicy płynięcia i lepkości plastycznej zaczynów w większym stopniu, a więc większe upłynnienie.

Porównanie wytrzymałości zapraw z żużłami, pomiedziowym i wielkopiecowym, pozwoliło stwierdzić, że osiągają one porównywalne wytrzymałości na ściskanie i zginanie w czasie do 90 dni. Po tym czasie mają one wytrzymałość na ściskanie zaprawy referencyjnej bez dodatku żużla (ok. 59 MPa).

6. Literatura

- [1] KOBiZE, Raport z rynku CO₂ Nr 154, 2025.
- [2] B. Środa, Cement i jego skład w erze dekarbonizacji, *Technologie*. 7–8 (2024) 58–62.
- [3] E. Klaffenbach, V. Montenegro, M. Guo, B. Blanpain, Sustainable and Comprehensive Utilization of Copper Slag: A Review and Critical Analysis, *J. Sustain. Metall.* 9 (2023) 468–496. <https://doi.org/10.1007/s40831-023-00683-4>.
- [4] B.K. Chaitanya, I.S. Kumar, Effect of waste copper slag as a substitute in cement and concrete-a review, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 982 (2022) 012029. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/982/1/012029>.
- [5] C. Shi, C. Meyer, A. Behnood, Utilization of copper slag in cement and concrete, *Resour. Conserv. Recycl.* 52 (2008) 1115–1120. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.06.008>.
- [6] Q. Jin, L. Chen, A Review of the Influence of Copper Slag on the Properties of Cement-Based Materials, *Materials* (Basel). 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15238594>.
- [7] A. Dradecka, E. Paluch, M. Gawlicki, Żużel pomiedziowy jako dodatek do cementu, *CWG*. 8–9 (1975) 229–235.
- [8] A. Dradecka, E. Paluch, J. Małolepszy, Produkcja i właściwości cementu z dodatkiem żużla pomiedziowego, *CWG*. 10 (1977) 273–279.
- [9] PN-EN 197-1:2012 Cement -- Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku, 2012.

- [10] S.P. Pigarev, L.B. Tsymbulov, E.N. Selivanov, V.M. Chumarev, S.A. Krasikov, Structure and properties of the slags of continuous converting of copper nickel-containing mattes and concentrates: III. Influence of the slag composition on the surface tension and density of slag melts, *Russ. Metall.* 2012 (2012) 919–923. <https://doi.org/10.1134/S0036029512110122>.
- [11] B. Gorai, R.K. Jana, Premchand, Characteristics and utilisation of copper slag - A review, *Resour. Conserv. Recycl.* 39 (2003) 299–313. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00171-4).
- [12] Małolepszy J., Hydratacja i własności spoiwa żużlowo alkalicznego, *Zesz. Nauk. AGH. Ceramika* (1989).
- [13] J. Deja, Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych, *Polskie Tow. Ceramiczne, Prace Komisji Nauk Ceramicznych - Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie: Ceramika*, vol. 83, Kraków, 2003.
- [14] W. Kurdowski, *Cement and concrete chemistry*, Springer Dordrecht, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7>.
- [15] Małolepszy J., Gołek Ł., Wpływ mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego na właściwości mieszanki betonu komórkowego, in: *Dni Betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła*, 2004.
- [16] M. Oleśków, Wpływ uziarnienia granulowanego żużla wielkopiecowego na hydratację cementu hutniczego i jego właściwości, in: *Konf. Dni Betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła*, 2018: pp. 651–664.
- [17] Ł. Kotwica, J. Deja, W. Pichór, A. Różycka, Ł. Gołek, A. Mokrzycka-Nowak, Zastosowanie produktów ubocznych z termicznego przetwarzania odpadów jako aktywatora hydratacji mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego, *Dni Betonu*. (2016) 1–13.
- [18] PN-EN 15167-1:2007 „Mielony granulowany żużel wielkopiecowy do stosowania w betonie, zaprawie i zaczynie. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”, 2007.
- [19] T. Baran, P. Francuz, P. Pichniarczyk, M. Najduchowska, Wpływ zawartości fazy szklistej w granulowanym żużlu wielkopiecowym na właściwości cementów żużlowych, in: *Monogr. Technol. Betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła*, 2014.
- [20] K. Wesche, *Baustoffe für tragende Bauteile, Band 2: Beton, Mauerwerk (nichtmetallisch-anorganische Stoffe)-Herstellung, Eigenschaften, Verwendung, Dauerhaft, Bauverlag, Wiesbaden*, 1993.
- [21] PN-EN 450-1:2012 „Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”, 2012.
- [22] T. Baran, The activity indexes of siliceous flyashes tested with standard Portland cements CEM I 42.5R, with different phase composition, *CWB.* 6 (2019) 506–514.
- [23] S. Grzeszczyk, A. Kaleta-Jurowska, K. Jurowski, The influence of eggshell powder and limestone on the rheological properties of cement pastes, *CWG.* 27 (2023) 403–411. <https://doi.org/10.32047/CWB.2022.27.6.3>.
- [24] S. Grzeszczyk, E. Janowska-Renkas, The influence of small particle on the fluidity of blast furnace slag cement paste containing superplasticizers, *Constr. Build. Mater.* 26 (2012) 411–415. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.040>.
- [25] Q.Q. Zhang, J.Z. Liu, J.P. Liu, Influence of Ground Slag on the Rheology of Mortar, *Appl. Mech. Mater.* 438–439 (2013) 67–71. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.438-439.67>.

- [26] Y. Zhou, W. Liu, Application of granulated copper slag in massive concrete under saline soil environment, *Constr. Build. Mater.* 266 (2021) 121165. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121165>.
- [27] S. Grzeszczyk, G. Lipowski, Effect of content and particle size distribution of high-calcium fly ash on the rheological properties of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 907–916. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00073-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00073-2).
- [28] S. Grzeszczyk, Rheology of reactive powder concrete – a review, *CWB.* 29 (2024) 302–323. <https://doi.org/10.32047/CWB.2024.29.4.4>.
- [29] M. Velumani, K.N. Kumar, Effect of copper slag on mechanical and durability aspects for different strength concretes, *CWG.* 2021 (2021) 156–166.
- [30] M.F.M. Zain, M.N. Islam, S.S. Radin, S.G. Yap, Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag, *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 845–851. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2003.08.002>.

Przemysław Pudlik
Cement Ożarów S.A.

Maciej Nowak
Cement Ożarów S.A.

Zastosowanie cementu portlandzkiego i cementów z nieklinkierowymi składnikami głównymi w mostowych betonach sprężanych.

Streszczenie

Wpisując się w ideę zrównoważonego rozwoju i redukcji emisji gazów cieplarnianych zasadnym jest stosowanie cementów z dodatkami nieklinkierowymi w obiektach inwestycji drogowo-mostowych. Wzrost inwestycji infrastrukturalnych w Polsce wpływa bezpośrednio na zwiększone zapotrzebowanie na betony mostowe, które charakteryzują się wysokimi zużyciem cementu, a stosowanie cementów z dodatkami realnie wpływa na ograniczenie emisji CO₂.

Proces sprężania w inżynierii lądowej rozumiany jest jako wprowadzenie do elementu wstępnego układu sił wewnętrznych, który przeciwdziała niebezpiecznemu układowi sił od obciążeń zewnętrznych powodujący odkształcenia i rysy. Prościej rzecz ujmując, dzięki wyeliminowaniu naprężeń rozciągających w żelbetowym przekroju, jesteśmy w stanie osiągnąć wyższą nośność bez zmiany geometrii elementu. Warunkiem koniecznym przeprowadzenia procesu sprężenia jest osiągnięcie odpowiednio wysokiej wartości wytrzymałości na ściskanie konstrukcji betonowej. Z m.in. tego też powodu jedynym zalecanym do tego typu zastosowań cementem był cement portlandzki, który charakteryzuje się bardzo dynamicznym przyrostem wytrzymałości na ściskanie w czasie. Rozwój w ostatniej dekadzie technologii produkcji cementu, a także chemii budowlanej umożliwił w tego typu zastosowaniach wykorzystanie cementów z nieklinkierowymi składnikami głównymi. Zastosowanie tych cementów pozwala nie tylko na produkcję betonów o tożsamy lub lepszych parametrach, jak w przypadku cementów z grupy CEM I, ale pozwala na znaczne zmniejszenie śladu węglowego konstrukcji betonowej.

Zagadnieniem referatu jest analiza możliwości zastąpienia cementu portlandzkiego, cementami zawierającymi nieklinkierowe składniki główne w mostowych betonach sprężanych. W badaniu poddano analizie parametry mieszanek betonowych, a także wyniki wytrzymałościowe oraz trwałościowe betonów, porównując je z dotychczas stosowanymi rozwiązaniami na cementach z grupy CEM I. Projekt ponadto zawiera badania modułu sprężystości, ocenę rozkładu porów w mieszance betonowej (AVA, SAM) oraz charakterystyki napowietrzenia w stwardniałym betonie wg. PN-EN 480-11.

Eksperyment zawiera ocenę wpływu rodzaju cementu i występującego w nim nieklinkierowego składnika głównego (wapień, mielony granulowany żużel

wielkopiecowy) na osiągnięte parametry reologiczne mieszanki betonowej oraz parametry wytrzymałościowe, trwałościowe betonu.

Abstract

In line with the idea of sustainable development and reduction of greenhouse gas emissions, it is reasonable to use cements with non-clinker additives in the objects of road and bridge investments. The increase in infrastructure investments in Poland has a direct impact on the increased demand for bridge concretes, which are characterized by high cement consumption, and the use of cement with additives has a real impact on the reduction of CO₂ emissions.

In civil engineering, the process of compression is understood as the introduction of an initial internal force system to an element that counteracts a dangerous force system from external loads, causing deformation and cracks. Simply put, by eliminating tensile stress in the reinforced concrete section, we can achieve higher load-bearing capacity without changing the element's geometry. A necessary condition for the compression process is to achieve a sufficiently high value of compressive strength of the concrete structure. For this reason, among others, the only cement recommended for this type of application was Portland cement, which is characterized by a very dynamic increase in compressive strength over time. The development of cement production technology and construction chemistry over the last decade has enabled the use of cements with non-clinker main components in such applications. Using these cements allows not only for the production of concrete with identical or better parameters than those of CEM I group cements, but also for a significant reduction in the carbon footprint of the concrete structure.

The topic of the paper is an analysis of the possibility of replacing Portland cement with cements containing non-clinker main components in prestressed concrete bridges. The study analyzed the parameters of concrete mixtures, as well as the strength and durability results of concrete, comparing them with the previously used solutions on CEM I group cements. The project also includes studies of the elasticity module, evaluation of the distribution of pores in the concrete mixture (AVA, SAM), and the characteristics of aeration in hardened concrete according to PN-EN 480-11.

The experiment assesses the impact of the type of cement and the non-clinker main component (limestone, ground granulated blast furnace slag) on the rheological parameters of the concrete mixture and the strength and durability parameters of the concrete.

Wstęp

Zgodnie Rozporządzeniem Ministra Infrastruktury z dnia 1 sierpnia 2019 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać drogowe obiekty inżynierskie i ich usytuowanie, czytamy w § 164., że „Do wykonania betonu sprężonego w elementach obiektu inżynierskiego stosuje się CEM I”. Zapis uniemożliwiał stosowanie cementów z innych grup niż cement portlandzki, co nie wpisuje się politykę zielonego ładu Unii Europejskiej. 24 czerwca 2022 r. zostało wydane nowe Rozporządzenie Ministra Infrastruktury w sprawie przepisów techniczno-budowlanych dotyczących dróg publicznych, w § 3. jest napisane „Jeżeli w przepisach rozporządzenia nie określono warunku lub określono go w sposób ogólny, drogę projektuje się, buduje, przebudowuje lub użytkuje zgodnie z zasadami wiedzy technicznej zawartej w szczególności:

- 1) we wzorcach i standardach rekomendowanych przez ministra właściwego do spraw transportu na podstawie przepisów o drogach publicznych;
- 2) w Polskich Normach.”.

Oraz § 105. „Drogowy obiekt inżynierski projektuje się w taki sposób, aby w przewidywanym okresie użytkowania była zapewniona trwałość elementów jego konstrukcji.”

Następstwem zmian w Rozporządzeniu były rozpoczęcie prac, konsultacji środowisk budowlanych nad aktualizacją dokumentów Wzorcowych Warunków Wykonania i Odbioru Robót Budowlanych M-13.01.00 v04 Beton Konstrukcyjny w Drogowych Obiektach Inżynierskich, w których widniał zapis „Do wykonania betonu sprężonego w elementach drogowego obiektu inżynierskiego stosuje się CEM I”. Konsekwencją prac było wydanie aktualizacji dokumentu M-13.01.00 v05 dnia 02.01.2025, w którym zapis został zamieniony na „Do wykonania betonu sprężonego w elementach drogowego obiektu inżynierskiego stosuje się cement CEM I lub CEM II/A. Za zgodą Inżyniera/ Inspektora Nadzoru możliwe jest również zastosowanie cementu CEM II/B lub CEM III pod warunkiem udokumentowania przez Wykonawcę wcześniejszych, krajowych pozytywnych zastosowań. Cementy należy stosować zgodnie z zakresem dopuszczenia wg. tab. F2 normy PN-B-06265, uwzględniającym klasy ekspozycji zawarte w wymaganiach Zamawiającego.”.

Tempo prac związanych z wykonaniem elementów sprężanych jest zależne od czasu, w którym dokonamy sprężenia betonu, tak więc zasadnym jest wymaganie w tego typu betonach stosowania cementów o wysokiej klasie wytrzymałości i wysokiej dynamice narastania wytrzymałości wczesnej. Aktualny stan wiedzy oraz praktyka inżynierska pokazują, że możliwe jest stosowanie z powodzeniem cementów z dodatkami mineralnymi, a takie rozwiązanie nie dość, że nie będzie odbiegać od wymaganych standardów, to będzie je przewyższać w innych aspektach, które do tej pory często nie były rozpatrywane podczas specyfikowania wymagań odnośnie składu i właściwości betonów sprężanych.

Na rozwój wytrzymałości wczesnych betonów, wpływ ma szereg różnych czynników, a do kluczowych z nich należą, rodzaj i klasa cementu, stosunek wodno-cementowy, rodzaj stosowanych domieszek chemicznych, temperatura i warunki dojrzewania betonu. Ponadto wykorzystanie cementów powszechnego użytku oraz cementów

specjalnych, w których składzie znajdują się inne niż klinkier portlandzki składniki główne, powoduje w różnym stopniu obniżenie ciepła hydratacji i zmianę dynamiki narastania wytrzymałości betonu. Wszystko to prowadzi do ograniczenia mikrospektań struktury wynikających z procesów termicznych betonu wpływających na wieloletnią trwałość konstrukcji. Opisane zjawisko nabiera znaczenia w przypadku betonów masywnych oraz prac prowadzonych w okresach wiosenno-letnich przy panujących względnie wysokich temperaturach otoczenia.

Tabela 1. Parametry cementów

	CEM I 42,5	CEM I 52,5	CEM I 42,5 NA	CEM I 52,5 NA	CEM II/A-S 52,5	CEM II/A-V 42,5	CEM II/A-S 42,5	CEM II/B-V 42,5	CEM II/B-S 42,5	CEM III/A 42,5N- LH/HSR/NA
Wytrzymałość 2 dniowa [MPa]	27,10	38,60	24,20	33,20	29,70	25,10	22,80	25,40	20,10	14,10
Wytrzymałość 28 dniowa [MPa]	55,90	67,10	56,40	64,00	63,90	54,40	55,90	55,50	54,90	53,50

Tabela 1. przedstawia uśrednione parametry właściwości mechanicznych cementów dostępnych na Polski rynku. Analizując cementy należących do danych klas wytrzymałości, w przypadku tych z grupy portlandzkich wieloskładnikowych jednoznacznie można stwierdzić, że różnice względem portlandzkich są nieznaczne. Jedynie swoimi parametrami odbiegają cementy hutnicze, szczególnie jeśli chodzi o dynamikę narastania wytrzymałości w pierwszych dobach dojrzewania betonu.

Rozszerzenie możliwości stosowania o cementy z dodatkami mineralnymi wpisuje się w długofalową strategię Unii Europejskiej dotyczącej głębokiej przebudowy gospodarki państw członkowskich, celem osiągnięcia pełnej neutralności klimatycznej do 2050 r., poprzez działania na rzecz zrównoważonego rozwoju (ograniczenie zużycia nieodnawialnych surowców naturalnych), gospodarki w obiegu zamkniętym (rozwój przemysłu bezodpadowego) oraz przede wszystkim ochrony środowiska (ograniczenie emisji CO₂).

Plan badań

W ramach programu badawczego zbadano parametry mieszanek betonowych i wartości wytrzymałościowe, trwałościowe betonów wykonanych na cementach CEM II/A-LL 42,5 R, CEM II/B-S 42,5 R-NA, CEM II/A-S 52,5 R oraz porównano je z wynikami badań na cemencie referencyjnym CEM I 42,5 R. Klasa projektowana betonu to C50/60. Badania zostały przeprowadzone w identycznych warunkach w laboratorium działu Doradztwa Technicznego, a producentem cementów wykorzystanym w projekcie był Cement Ożarów S.A..

W tabeli 2 przedstawiono parametry mechaniczne i fizyczne cementów wykorzystanych w projekcie.

Tabela 2 Parametry mechaniczne i fizyczne cementów

Parametry Fizyczne Cementu	CEM I 42,5 R	CEM II/A-LL 42,5 R	CEM II/B-S 42,5 R-NA	CEM II/A-S 52,5R
Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach [MPa]	24,3	24,2	23,5	32,2
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [MPa]	55,2	58,0	58,1	63,6
Początek czasu wiązania [min]	245	160	265	225
Koniec czasu wiązania [min]	280	210	305	255
Właściwa ilość wody [%]	26,3	28,4	30,5	30,0
Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	3705	5352	4505	4688

W tabeli 3 przedstawiono skład receptury. Zawartość domieszek chemicznych zostały tak dobrane, aby parametry mieszanki betonowej (zawartość powietrza) znacząco nie odbiegały między sobą.

Tabela 3 Skład recepturowy

Składnik	Ilość [kg/m ³]
Cement	430
Piasek 0/2	630
Grys wapienny 2/8	479
Grys wapienny 8/16	665
Woda	145
Superplastifikator	3,44
Plastyfikator	1,29
Napowietrzacz	1,2-1,33

Wyniki badań

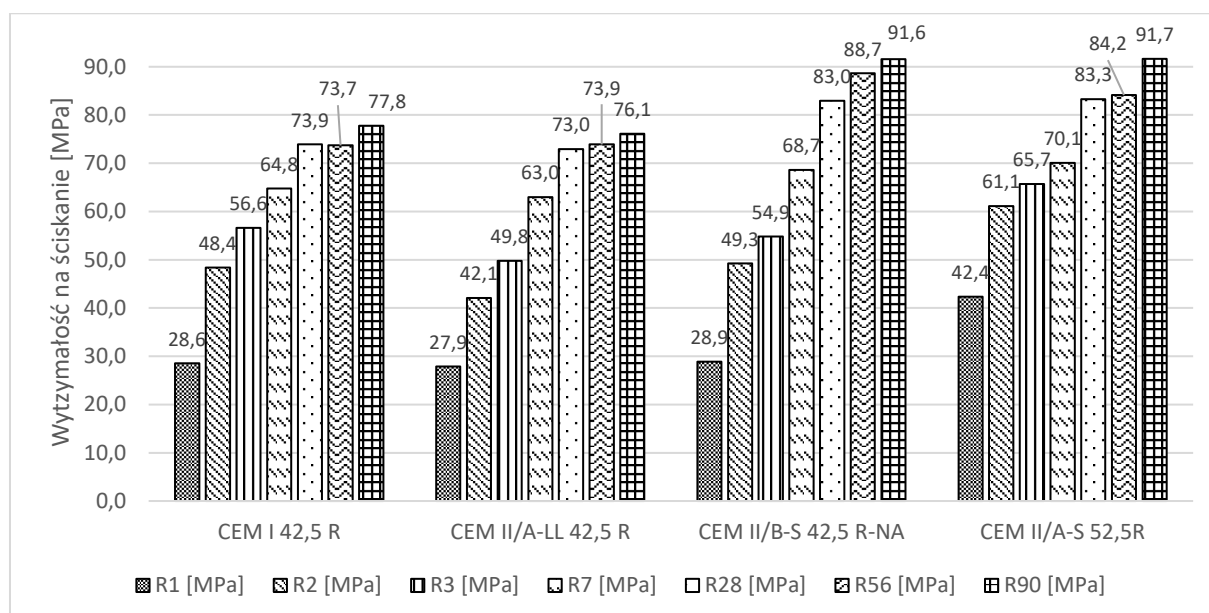
Badanie konsystencji mieszanki betonowej wykonano zgodnie z [5], natomiast zawartość powietrza na podstawie [4]. Parametry przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4 Parametry mieszanki betonowej

Rodzaj cementu	Konsystencja – opad stożka [mm]	Zawartość powietrza [%]
CEM I 42,5 R - referencja	190	5,7
CEM II/A-S 52,5 R	200	6,3
CEM II/A-LL 42,5 R	210	5,7
CEM II/B-S 42,5 R-NA	190	5,3

Konsystencja wszystkich mieszanek była na bardzo podobnym poziomie. Nieznacznie wyższą konsystencją w stosunku do mieszanki wykonanej na cemencie referencyjnym odznaczyły się cementy CEM II/A-LL 42,5 R oraz CEM II/A-S 52,5 R. Zawartość powietrza w badanych mieszankach przewyższała minimalną wartość podaną w normie [1] wynoszącą minimum 4,5% dla podanego układu kruszywowego. W przypadku mieszanki z wykorzystaniem cementu CEM II/A-LL 42,5 R nie zauważono problemów z nadmiernym napowietrzaniem mieszanki spowodowaniem użycia wapienia, który to problem poruszany jest często w ogólnodostępnych badaniach.

Dla każdego rozwiązania cementowego wykonano badanie wytrzymałości na ściskanie według [7]. Badanie przeprowadzono po 1, 2, 3, 7, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania [8]. Wyniki zobrazowano na rysunku 1.



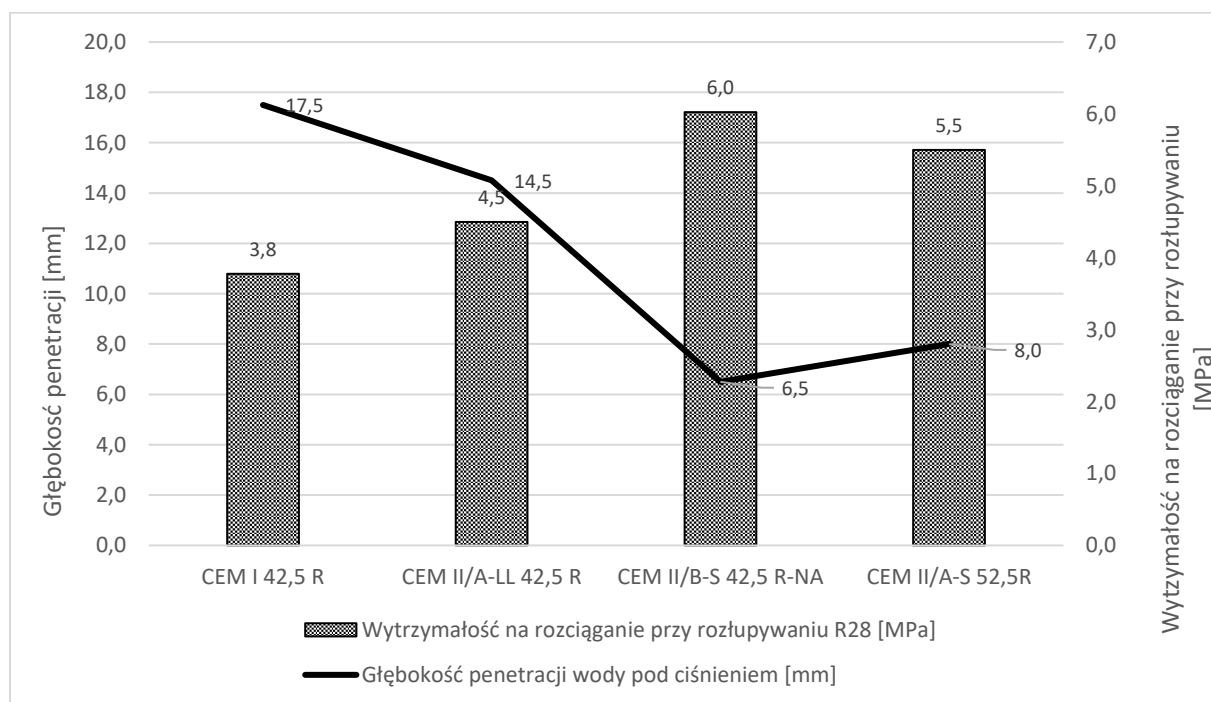
Rysunek 1 Wytrzymałość na ściskanie.

Wytrzymałości 1-dniowe dla betonów wykonanych na cementach klas 42,5 były na bardzo zbliżonym poziomie. Odminną sytuację można zauważyć w przypadku próbek 2-dniowych, gdzie próbki wykonane na CEM II/A-LL 42,5 R odznaczyły się najniższą wytrzymałością w tej klasie cementów (różnica w stosunku do referencji to 6,3 MPa). Próbką 2-dniową dla CEM II/B-S 42,5 R-NA posiadała kolejny raz bardzo zbliżoną wytrzymałość w stosunku do referencji. Zgnioty wykonane po trzech dniach dojrzewania wykazały najwyższą wytrzymałość na CEM I 42,5 R, nieznacznie gorszy wynik posiadały próbki z wykorzystaniem CEM II/B-S 42,5 R-NA, natomiast próbki wykonane na CEM II/A-LL 42,5 R wykazały najniższą wytrzymałość (różnica w stosunku do referencji to 6,8 MPa). W przypadku próbek 7-dniowych i cementów klas 42,5 prym wiedzie CEM II/B-S 42,5 R-NA i wytrzymałością wynoszącą 68,7 MPa, nieznacznie gorszy wynik w stosunku do referencji posiadały próbki z wykorzystaniem CEM II/A-LL 42,5 R. Wyniki 28-dniowe pokazały bezkonkurencyjność cementu CEM II/B-S 42,5 R-NA w klasie cementów 42,5. Próbkę wykonaną na CEM I 42,5 R posiadały 9,1 MPa niższą wytrzymałość w stosunku do cementu portlandzkiego żużlowego.

Próbki wykonane na CEM II/A-LL 42,5 R posiadały nieznacznie niższą wytrzymałość w stosunku do betonu referencyjnego. Wytrzymałości długoterminowe 56 i 90-dniowe pokazują atuty cementów z nieklinkierowymi składnikami głównymi o charakterze hydraulicznym lub pucolanowym. Wzrost wytrzymałości próbek wykonanych na cemencie CEM II/B-S 42,5 R-NA w stosunku do referencji to 15 MPa po 56-dniach oraz 13,8 MPa po 90-dniach dojrzewania. Długoterminowe próbki betonowe na cemencie CEM II/A-LL 42,5 R wykazały bardzo zbliżone wytrzymałości w stosunku do betonu referencyjnego.

Wytrzymałości próbek wykonanych na cemencie CEM II/A-S 52,5 R w stopniu znacznym przewyższyły wytrzymałości uzyskane na pozostałych cementach, szczególnie jeśli chodzi o wytrzymałości początkowe 1,2 i 3 dniowe. Różnica względem betonu referencyjnego to 13,8 MPa po 1 dniu, 12,7 MPa po 2-dniach oraz 9,1 MPa po 3-dniach dojrzewania betonu.

Dla każdego rozwiązania cementowego wykonano badanie wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu według [10] oraz głębokość penetracji wody pod ciśnieniem według [11]. Wyniki zobrazowano na rysunku 2.



Rysunek 2 Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu oraz głębokość penetracji wody pod ciśnieniem

Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu pokazują znaczną przewagę wszystkich testowanych cementów w porównaniu do referencji. Wzrost w porównaniu do CEM I 42,5 R dla CEM II/B-S 42,5 R-NA to ponad 57%, dla CEM II/A-S 52,5 R to ponad 44% natomiast dla CEM II/A-LL 42,5 R to ponad 18%.

Niższą głębokość penetracji wody pod ciśnieniem osiągnięto dla cementów, w których składzie znajdują się nie klinkierowe składniki główne.

Dla każdego rozwiązania cementowego wykonano badanie modułów siecznych sprężystości przy ściskaniu betonów według [9]. Badania zostało wykonane po 3, 7 i 28 dniach dojrzewania próbek. Parametry przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5 Moduły sieczne sprężystości przy ściskaniu betonu

Badanie modułu sprężystości	CEM I 42,5 R	CEM II/A-LL 42,5 R	CEM II/B-S 42,5 R-NA	CEM II/A-S 52,5R
Moduł Sprężystości 3 dni				
Początkowy sieczny moduł sprężystości przy ściskaniu $E_{c,0}$ [GPa]	38,2	37,3	40,9	44,8
Stabilizowany sieczny moduł sprężystości przy ściskaniu $E_{c,s}$ [GPa]	43,1	44,1	46,0	50,6
Wytrzymałość betonu na ściskanie oznaczona po badaniu siecznego modułu sprężystości przy ściskaniu [MPa]	37,1	53,3	43,3	51,1
Wytrzymałość próbki towarzyszącej [MPa]	39,1	55,6	43,5	53,0
Moduł Sprężystości 7 dni				
Początkowy sieczny moduł sprężystości przy ściskaniu $E_{c,0}$ [GPa]	43,7	44,5	45,6	47,5
Stabilizowany sieczny moduł sprężystości przy ściskaniu $E_{c,s}$ [GPa]	45,1	47,9	50,0	51,7
Wytrzymałość betonu na ściskanie oznaczona po badaniu siecznego modułu sprężystości przy ściskaniu [MPa]	43,2	59,3	52,2	54,0
Wytrzymałość próbki towarzyszącej [MPa]	46,0	58,0	53,1	59,0
Moduł Sprężystości 28 dni				
Początkowy sieczny moduł sprężystości przy ściskaniu $E_{c,0}$ [GPa]	45,0	47,8	48,0	48,7
	47,2	50,4	51,8	53,1

Stabilizowany sieczny moduł sprężystości przy ściskaniu $E_{c,s}$ [GPa]				
Wytrzymałość betonu na ściskanie oznaczona po badaniu siecznego modułu sprężystości przy ściskaniu [MPa]	51,8	65,9	63,1	65,5
Wytrzymałość próbki towarzyszącej [MPa]	56,4	64,6	62,4	69,9
Powietrze przy module sprężystości [%]	6,2	5,8	6,2	5,4

Zgodnie z tablicą 3.1 zawartą w normie PN-EN 1992-1-1 przyjmowana przez projektantów wartość modułu sprężystości dla klasy betonu C50/60 wykonanego na kruszywie kwarcytowym wynosi 37 GPa. Dla kruszyw wapiennych wartość modułu jest niższa względem kwarcytowych o 10%. Powyższe kryterium 37 GPa dla betonu klasy C50/60 zostało osiągnięte w przedstawionych badaniach już po 3 dniach dojrzewania chociaż receptura opierała się na kruszywie wapiennym.

Wyniki zawartości powietrza w mieszance betonowej i parametry pozwalające ocenić strukturę napowietrzenia w zależności od metody, przedstawiono w tabeli 6

Tabela 6 Struktura napowietrzenia - metody badań

Parametry napowietrzenia		CEM I 42,5 R	CEM II/A-LL 42,5 R	CEM II/B-S 42,5 R-NA	CEM II/A-S 52,5R
Porozymetr	Zawartość Powietrza [%]	5,7%	5,7%	5,3%	6,3%
Super Air Meter	Liczba SAM	0,52	0,41	0,56	0,54
Air Void Analyzer	Całkowita zawartość powietrza [%]	3,8%	4,3%	4,5%	3,9%
	Rozmieszczenie porów L [mm]	0,231	0,243	0,217	0,205
	Zawartość powietrza A300 [%]	2,0%	2,1%	2,5%	2,3%
PN-EN 480-11	Całkowita zawartość powietrza [%]	4,9%	6,0%	4,6%	4,9%
	Rozmieszczenie porów L [mm]	0,140	0,145	0,155	0,130
	Zawartość powietrza A300 [%]	2,3%	2,2%	2,5%	2,4%

Wynik liczny SAM oraz wskaźnik rozmieszczenia porów ze zglądów w naszych badaniach nie potwierdziły zależności uzyskanych w badaniach [12] i [13].

Porównując strukturę rozmieszczenia pomiędzy badaniem AVA, a oznaczeniem charakterystyki porów powietrznych w stwardniałym betonie zauważalna jest różnica w parametrach. Badanie przeprowadzone metodą AVA pokazuje niższe wartości powietrza całkowitego, natomiast zbliżone wartości powietrza poniżej 300µm i wyższy wskaźnika rozmieszczenia porów L w porównaniu do metody według PN-EN 480-11.

Dla każdego rozwiązania cementowego wykonano badanie odporności betonu na działanie mrozu według [1]. Wyniki przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7 Mrozoodporność zwykła F200

Badanie mrozoodporności	CEM I 42,5 R	CEM II/A-LL 42,5 R	CEM II/B-S 42,5 R-NA	CEM II/A-S 52,5R
Ocena wizualna próbki po zamrażaniu-odmrażaniu	nie wykazuje pęknięć	nie wykazuje pęknięć	nie wykazuje pęknięć	nie wykazuje pęknięć
Średni spadek wytrzymałości [%]	2,17%	-2,59%	2,78%	-2,57%
Średni ubytek masy [%]	0,06%	0,06%	0,03%	0,03%
Średnia wytrzymałość na ściskanie próbek mrożonych [MPa]	79,47	76,23	90,88	90,90
Średnia wytrzymałość na ściskanie próbek porównawczych [MPa]	81,23	74,30	93,48	88,63
Masa próbek przed mrożeniem średnia [kg]	2,396	2,381	2,392	2,391
Masa próbek po mrożeniu średnia [kg]	2,395	2,379	2,391	2,390

Zgodnie z wytycznymi normy [1] stopień mrozoodporności betonu określony jest prawidłowo, jeżeli nie wykazuje pęknięć, łączny ubytek masy betonu nie przekracza 5% oraz spadek wytrzymałości na ściskanie, w stosunku do próbek porównawczych nie przekracza 20%.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

Wytrzymałość na ściskanie

- 1-dniowa wytrzymałość na ściskanie betonów, w których wykorzystano cementy z nieklinkierowymi składnikami głównymi posiadały wyższą lub bardzo zbliżoną wartość w porównaniu do betonu z użyciem CEM I 42,5 R.

Wyniki 2 i 3-dniowe dla betonów z cementem CEM II/A-LL 42,5 R były niższe od betonów z cementem CEM I 42,5 R odpowiednio o 13,1% i 12,1%

Wyniki 2 i 3-dniowe dla betonów z cementem CEM II/B-S 42,5 R-NA były na bardzo zbliżonym poziomie względem betonu referencyjnego.

Wyniki 2 i 3-dniowe dla betonów z cementem CEM II/A-S 52,5 R znacznie przewyższały betony z cementem referencyjnym odpowiednio o 26,2% i 16,1%.

Wyniki 7-dniowe dla betonów z cementem CEM II/A-LL 42,5 R były na bardzo zbliżonym poziomie względem betonu referencyjnego.

Wyniki 7-dniowe dla betonów z cementem CEM II/B-S 42,5 R-NA były wyższe od betonu z cementem referencyjnym o 6,0%

Wyniki 7-dniowe dla betonów z cementem CEM II/A-S 52,5 R były wyższe od betonu z cementem referencyjnym o 8,2%

Wyniki 28-dniowe dla betonów z cementem CEM II/A-LL 42,5 R były na bardzo zbliżonym poziomie względem betonu referencyjnego.

Wyniki 28-dniowe dla betonów z cementem CEM II/B-S 42,5 R-NA były wyższe od betonu z cementem referencyjnym o 12,3%

Wyniki 28-dniowe dla betonów z cementem CEM II/A-S 52,5 R były wyższe od betonu z cementem referencyjnym o 12,7%

Wyniki 56 i 90-dniowe dla betonów z cementem CEM II/A-LL 42,5 R były na bardzo zbliżonym poziomie względem betonu referencyjnego.

Wyniki 56 i 90-dniowe dla betonów z cementem CEM II/B-S 42,5 R-NA znacznie przewyższały betony z cementem referencyjnym odpowiednio o 20,3% i 17,7%.

Wyniki 56 i 90-dniowe dla betonów z cementem CEM II/A-S 52,5 R znacznie przewyższały betony z cementem referencyjnym odpowiednio o 14,2% i 17,8%.

Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu

- Badanie pokazało wyższość betonów z zastosowaniem cementów z nieklinkierowymi składnikami głównymi. Wynik dla cementu CEM II/A-LL 42,5 o 18,4%, CEM II/B-S 42,5 R-NA o 57,9% i CEM II/A-S 52,5 R o 44,7% wyżej względem betonu referencyjnego.

Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem

- Wyniki pokazują niższe wartości dla CEM II/A-LL 42,5 R o 17,1%, CEM II/B-S 42,5 R-NA o 62,9%, CEM II/A-S 52,5 R o 54,3% względem betonu referencyjnego.

Sieczne moduły sprężystości przy ściskaniu betonów

- W przypadku badań wykonanych po 3 dniach dojrzewania, najwyższe wartości modułów zostały osiągnięte dla cementu CEM II/A-S 52,5 R. Różnica względem betonu na CEM I 42,5 R wynosi 17,3% dla początkowego oraz 17,4% dla stabilizowanego siecznego modułu sprężystości. Natomiast dla betonu na cemencie CEM II/B-S 42,5 R-NA różnica ta wynosiła już tylko 7,1% dla początkowego oraz 6,7% dla stabilizowanego siecznego modułu sprężystości. Beton wykonany na CEM II/A-LL 42,5 R wykazał bardzo zbliżone wartości modułów do wykonanego na cemencie CEM I 42,5 R.

W przypadku badań wykonanych po 7 dniach dojrzewania, najwyższe wartości modułów zostały osiągnięte dla cementu CEM II/A-S 52,5 R. Różnica względem betonu na CEM I 42,5 R wynosi 8,7% dla początkowego oraz 14,6% dla stabilizowanego siecznego modułu sprężystości. Natomiast dla betonu na cemencie CEM II/B-S 42,5 R-NA różnica ta wynosiła 4,3% dla początkowego oraz 10,9% dla stabilizowanego siecznego modułu sprężystości. Różnica dla beton wykonanego na CEM II/A-LL 42,5 R wynosiła 0,8 % dla początkowego oraz 6,2% dla stabilizowanego siecznego modułu sprężystości.

W przypadku badań wykonanych po 28 dniach dojrzewania, najwyższe wartości modułów zostały osiągnięte dla cementu CEM II/A-S 52,5 R. Różnica względem betonu na CEM I 42,5 R wynosi 8,2% dla początkowego oraz 12,5% dla stabilizowanego siecznego modułu sprężystości. Natomiast dla betonu na cemencie CEM II/B-S 42,5 R-NA różnica ta wynosiła 6,7% dla początkowego oraz 9,7% dla stabilizowanego siecznego modułu sprężystości. Różnica dla beton wykonanego na CEM II/A-LL 42,5 R wynosiła 6,2 % dla początkowego oraz 6,8% dla stabilizowanego siecznego modułu sprężystości.

Struktura napowietrzenia

- uzyskane parametry liczby SAM oraz rozmieszczenia porów z badania zglądów, nie potwierdziły zależności przedstawionej w [12] i [13],
- lepszym rozkładem porów charakteryzowały się próbki w badaniu przeprowadzonym na stwardniałym betonie,
- zawartość mikroporów poniżej 300 μm w badaniu AVA oraz wg. PN-EN 480-11 w badanych betonach była na zbliżonym poziomie,
- wskaźnik rozmieszczenia porów L w badaniu AVA oraz wg. PN-EN 480-11 w badanych betonach była na zbliżonym poziomie,

Mrozoodporność zwykła

W otrzymanych wynikach w każdym z przypadków zaobserwowano minimalny ubytek masy wartości te nie przekraczały wartości 0,06%. Średni spadek wytrzymałości zaobserwowano na cementach CEM I 42,5 R i CEM II/B-S 42,5 R-NA

wynosząco odpowiednio 2,17 % i 2,78 % , a na cementach CEM II/A-LL 42,5 R i CEM II/A-S 52,5 R zaobserwowana przyrost wytrzymałości odpowiednio 2,59 % i 2,57 %.

Podsumowanie

Otrzymane wyniki wytrzymałościowe betonów z cementami zawierającymi w swoim składzie inne składniki główne niż klinkier, nie odbiegają od betonu na cemencie portlandzkim, a nawet je przewyższają. Częstym wymogiem specyfikacji technicznych jest osiągnięcie 80% wytrzymałości charakterystycznej betonu podczas procesu sprężania. Przedstawiony eksperyment wskazuje iż warunek ten został spełniony po trzech dniach dojrzewania w warunkach laboratoryjnych.

Otrzymane wyniki siecznych modułów sprężystości betonu dla porównywanych cementów z nieklinkierowymi składnikami głównymi przewyższyły wyniki dla betonu z cementem CEM I 42,5 R. Bezpośrednią tego przyczyną m.in. były wyższe powierzchnie właściwe cementów, obecność granulowanego żużla wielkopieczowego oraz popiołu lotnego krzemionkowego, które dzięki swoim korzystnym właściwościom pucolanowym oraz hydraulicznym wpłynęły na ilościowy wzrost fazy C-S-H w betonach. Składniki te wraz z drobno zmieloną skałą wapienną pełnią także rolę mikrokruszywa, który przyczynia się do poprawy parametrów matrycy. Synergia tych dwóch zależności wpłynęła pozytywnie na strefę kontaktową kruszywo zaczyn powodując wzrost parametrów wytrzymałościowych. Zależność ta potwierdzona została w [15]

Stopień mrozoodporności zwykłej wykonany po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania został spełniony dla wszystkich z badanych betonów i nie odbiegał od referencji.

Przedstawione wyniki badań jednoznacznie wskazują słuszność wprowadzonych w styczniu 2025 r. zmian w Wzorcowych Warunków Wykonania i Odbioru Robót Budowlanych M-13.01.00 v05. dopuszczających cementy z grup CEM II/A, CEM II/B lub CEM III w betonie sprężonym w elementach drogowego obiektu inżynierskiego. Archaiczne wymaganie dotyczące stosowania tylko i wyłącznie cementu CEM I wprowadza niepotrzebne ograniczenia w projektowaniu i wykonywaniu betonu, które wpływają negatywnie na aspekty środowiskowe i ekonomiczne, ale również w wielu przypadkach na aspekty techniczne i technologiczne w wykonywaniu i użytkowaniu tych obiektów.

Aktualny poziom wiedzy technologicznej oraz dostępne narzędzia pozwalające modyfikować właściwości betonu, w połączeniu z obecnie dostępnymi metodami badań i urządzeniami pomiarowymi, umożliwiają projektowanie składu, w taki sposób, aby uzyskać oczekiwaną odpowiedź parametrów reologicznych mieszanki betonowej oraz wytrzymałości i trwałości samego betonu. Wszystko to oraz doświadczenia branży budowlanej, w przypadku omawianych betonów sprężanych, pozwalają na znaczne rozszerzenie możliwości stosowania o cementy portlandzkie wieloskładnikowe oraz cementy hutnicze i wskazują, że odpowiedni dobór rodzaju cementu jest dostosowany do Warunków Wykonania Robót.

Literatura:

- [1] PN-B-06265:2022-08 Beton. Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność. Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A2:2021-08
- [2] PN-EN 206+A2:2021-08 Beton. Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność
- [3] PN-EN 480-11:2008 Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Metody badań. Część 11: Oznaczenie charakterystyki porów powietrznych w stwardniałym betonie
- [4] PN-EN 12350-7:2019-08 Badania mieszanki betonowej. Część 7: Zawartość powietrza. Metody ciśnieniowe
- [5] PN-EN 12350-2:2019-07 Badania mieszanki betonowej. Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka
- [6] Procedura badawcza GDDKiA PB/0/18 Pory
- [7] PN-EN 12390-3:2019-07 Badania betonu. Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań
- [8] PN-EN 12390-2:2019-07 Badania betonu. Część 2: Wykonanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych
- [9] PN-EN 12390-13:2021-12 Badania betonu. Część 13: Wyznaczanie siecznego modułu sprężystości przy ściskaniu (metoda A)
- [10] PN-EN 12390-6:2024-04 Badania betonu. Część 6: Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu próbek do badań
- [11] PN-EN 12390-8:2019-08 Badania betonu. Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem
- [12] M. T. Ley , D.Welchel, J. Peery, J. LeFlore: „Determining the air-void distribution in fresh concrete with the Sequential Air Method“. Construction and Building Materials, 150, 2017, 723-737
- [13] H. Hall ,” Implementation of the sequential air method in laboratory and field studies“ Bachelor of Science in Architectural Engineering, Oklahoma State University, Stillwater, OK 2015
- [14] PN-EN 1992-1-1 Eurokod 2 - Projektowanie konstrukcji z betonu. Część 1-1: Reguły ogólne oraz reguły dla budynków, mostów i konstrukcji inżynierskich
- [15] W. Kurdowski, B. Trybalska: „Skład fazowy zaczynu cementowego, a właściwości betonu”. W: Dni Betonu: tradycja i nowoczesność, Wisła 11–13 października 2004
- [16] A. Ajdukiewicz, J. Mames „Konstrukcje z betonu sprężonego” Wyd. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2008
- [17] M. Knauff, M. Niedośpiał „Betonowe konstrukcje sprężone w budownictwie ogólnym” Wyd. PWN 2021,

mgr inż., Barbara Batog

Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o., Politechnika Opolska

dr hab. inż. Anna Król

Politechnika Opolska

dr inż. Damian Dziuk

Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o

dr inż. Maciej Batog

Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o

dr inż. Artur Golda

Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o

Analiza możliwości zastosowania mieszanin popiołowo – żużlowych ze składowisk do produkcji spoiw budowlanych

Analysis of the potential use of fly ash – bottom ash mixtures from landfills for the production of construction binders

Streszczenie

W pracy przedstawiono analizę możliwości wykorzystania mieszaniny popiołowo–żużlowej jako nowego, nieklinkierowego składnika głównego do produkcji cementu.

Przeprowadzone badania obejmowały analizę chemiczną, mineralogiczną, zawartości metali ciężkich, węgla organicznego, uziarnienia oraz wilgotności. Badania wykazały, że mieszaniny popiołowo-żużłowe charakteryzują się składem chemicznym zbliżonym do popiołu lotnego krzemionkowego. Aby jednak mogły być wykorzystane jako składnik spoiw budowlanych, konieczne jest ich odpowiednie przygotowanie, obejmujące m.in. procesy suszenia, mielenia oraz wyprażania. Realizacja tych procesów technologicznych umożliwia poprawę właściwości pucolanowych oraz zmniejszenie wodożądności materiału. Zastosowanie mieszanin popiołowo-żużlowych może przyczynić się do ograniczenia emisji CO₂ i zmniejszenia powierzchni składowisk odpadów paleniskowych.

Abstract

This paper presents an analysis of the potential use of fly ash–bottom ash mixtures from landfills as a new, non-clinker main component for cement production. The conducted research included chemical and mineralogical analysis, determination of heavy metal content, total organic carbon, particle size distribution and moisture content.

The results showed that fly ash–bottom ash mixtures have a chemical composition similar to that of siliceous fly ash, but require additional processing, such as drying, grinding, and calcination. These treatments improve the pozzolanic properties and reduce the water demand of the material.

The application of fly ash–bottom ash mixtures have the potential to mitigate CO₂ emissions and reduce the spatial footprint of combustion waste disposal sites.

1. Wprowadzenie

Współczesne budownictwo stoi przed ogromnym wyzwaniem, jakim jest pogodzenie dynamicznego rozwoju infrastruktury z koniecznością ochrony środowiska naturalnego. W dobie rosnącej urbanizacji, zwiększonego zapotrzebowania na materiały budowlane oraz wyczerpywania się zasobów naturalnych, coraz większą uwagę przykładą się do koncepcji zrównoważonego rozwoju. Jednym z kluczowych elementów tej koncepcji jest poszukiwanie alternatywnych, ekologicznych i ekonomicznie opłacalnych surowców, które mogłyby zastąpić tradycyjne materiały wykorzystywane w budownictwie. W tym kontekście szczególne znaczenie zyskują odpady przemysłowe deponowane na składowiskach, które dotychczas były traktowane jako problem środowiskowy, a obecnie coraz częściej postrzegane są jako potencjalne źródło cennych surowców wtórnych.

W latach 60. i 70. XX wieku, w bezpośrednim sąsiedztwie elektrowni opalanych węglem kamiennym, budowano składowiska odpadów paleniskowych, na których, metodą hydrauliczną, deponowano mieszaniny popiołowo-żużłowe (kod odpadu 10 01 80). Proces ten polegał na transportowaniu zawiesziny wodno-popiołowej rurociągami do wyznaczonych niecek składowiskowych, gdzie następowało jej sedymentacyjne rozdzielanie. W wyniku tego powstawały rozległe obiekty inżynierskie o powierzchni od kilkudziesięciu do kilkuset hektarów, wyposażone w systemy obwałowań technicznych o wysokości przekraczającej 20 metrów. Rozwój technologii zagospodarowania ubocznych produktów spalania węgla przyczynił się do ich znacznego wykorzystywania jako surowców alternatywnych, głównie jako substytut kruszyw naturalnych w budownictwie drogowym, tj. podbudowy drogowe, nasypy i wzmocnienia skarp [1,2,3].

Cement i beton należą do najczęściej wykorzystywanych materiałów w budownictwie na całym świecie. Wzrost zapotrzebowania na cement jest bezpośrednio związany z postępującą urbanizacją i rozwojem infrastruktury. W 2024 roku globalna produkcja cementu osiągnęła około 4,26 miliarda ton, co stanowi znaczący wzrost w porównaniu do 1,39 miliarda ton w roku 1995. Dane te obrazują dynamiczny rozwój sektora budowlanego na przestrzeni ostatnich dekad [4].

Proces produkcji cementu, a w szczególności jego głównego składnika – klinkieru portlandzkiego – wiąże się z emisją dwutlenku węgla. Dwutlenek węgla emitowany do atmosfery pochodzi z dwóch podstawowych źródeł: spalania paliw w piecu oborowym, w celu uzyskania temperatury syntezy faz klinkierowych (takich jak alit, belit i krzemian trójwapniowy), wynoszącej ok. 1450°C oraz termicznego rozkładu węglanu wapnia (CaCO_3).

Jednym z kluczowych kierunków ograniczania emisji CO_2 w przemyśle cementowym jest zwiększenie wykorzystania składników nieklinkierowych (SCM - ang. Supplementary Cementitious Materials) [5]. Cementy zawierające składniki nieklinkierowe zyskują coraz większe znaczenie, a zakres ich stosowania obejmuje obecnie niemal wszystkie obszary budownictwa. W ostatnich latach obserwowany jest dynamiczny wzrost wykorzystania cementów ze składnikami nieklinkierowymi, a prognozy wskazują na dalsze umocnienie ich pozycji na rynku w związku z rosnącym globalnym zapotrzebowaniem na cement.

Obecnie najczęściej stosowanymi nieklinkierowymi składnikami głównymi cementu są: granulowany żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy, wapień oraz naturalne pucolany. Jednakże, ograniczona dostępność tych materiałów w skali

globalnej wymusza poszukiwanie nowych, alternatywnych źródeł dodatków mineralnych, które będą dostępne w odpowiednich ilościach i jakości. Nowe nieklinkierowe składniki główne cementu powinny zapewniać co najmniej porównywalne właściwości użytkowe wyprodukowanego cementu w stosunku do tradycyjnych rozwiązań [6].

Celem przeprowadzonych badań jest analiza właściwości fizykochemicznych mieszanin popiołowo-żużlowych zdeponowanych na składowiskach oraz ocena możliwości ich modyfikacji w taki sposób, aby spełniały wymagania stawiane materiałom stosowanym jako składniki cementu i/lub betonu, np. popiołowi lotnemu. Działania te mają na celu nie tylko zwiększenie potencjału wykorzystania tych materiałów jako składnika cementu i/lub betonu, ale również ograniczenie powierzchni składowisk odpadów paleniskowych. W przypadku potwierdzenia technicznej wykonalności odzysku mieszanin popiołowo-żużlowych o odpowiednich właściwościach, możliwe będzie ich wykorzystanie jako surowca w przemyśle materiałów budowlanych.

2. Normowe wymagania dla popiołu lotnego krzemionkowego stosowanego jako składnik cementu i betonu

Popiół lotny krzemionkowy stosowany jako dodatek do cementu i betonu musi spełniać wymagania określone w dwóch normach:

- PN-EN 450-1:2012 „Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności” [7], która określa szczegółowe wymagania dotyczące jego właściwości chemicznych i fizycznych jako dodatku typu II do betonu,
- PN-EN 197-1:2012 „Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dla cementów powszechnego użytku” [8], zawiera ona szczegółowe wytyczne dotyczące stosowania popiołu lotnego jako składnika cementu.

Należy podkreślić że popioły powstające w procesach innych niż elektrostatyczne lub mechaniczne oddzielanie z gazów odlotowych w elektrowni nie są dopuszczone do stosowania zgodnie z wymaganiami normy. W tabeli 1 zestawiono wymagania odnoszące się do właściwości fizycznych i chemicznych popiołu lotnego zgodnie z normą PN-EN 450-1 [7], natomiast w tabeli 2 przedstawiono kryteria, jakie musi spełniać popiół lotny krzemionkowy wykorzystywany jako składnik cementu, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN 197-1 [8].

Tabela 1. Wymagania dotyczące właściwości fizycznych i chemicznych popiołu lotnego wg PN-EN 450-1:2012 [7]

Właściwość	Właściwość	
	Popiół lotny ze spalania pyłu węglowego	Popiół lotny ze współspalania
Strata prażenia		
Kategoria A	$\leq 5,0 \%$	
Kategoria B	$\leq 7,0\%$	
Kategoria C	$\leq 9,0\%$	
Chlorki Cl-	$\leq 0,10 \%$	
Zaw. siarczanów SO ₃	$\leq 3,0 \%$	

Tabela 1. Cd. Wymagania dotyczące właściwości fizycznych i chemicznych popiołu lotnego wg PN-EN 450-1:2012 [7]

Właściwość	Właściwość	
	Popiół lotny ze spalania pyłu węglowego	Popiół lotny ze współspalania
Wolne CaO	$\leq 1,5 \%$	
Reaktywne CaO	$\leq 10,0 \%$	
Reaktywne SiO ₂	$\geq 25,0 \%$	
Suma: SiO ₂ + CaO + MgO	$\geq 70,0 \%$	
MgO	$\leq 4,0 \%$	
Całkowita zawartość alkaliów (Na ₂ Oeq)	$\leq 5,0 \%$	
P ₂ O ₅	$\leq 100 \text{ mg/kg}$	
Miałkość: pozostałość na sicie 45µm		
kategoria N	$\leq 40\%$	
kategoria S	$\leq 12\%$	
Wskaźnik aktywności		
po 28 dniach	$\geq 75\%$	
po 90 dniach	$\geq 85\%$	
Stołość objętości	$\leq 10 \text{ mm}$	
Gęstość ziaren	Maksymalne odchylenie $\pm 200 \text{ kg/m}^3$ od deklarowanej wartości	
Początek wiązania	Czas wiązania mieszanki z 25% popiołu i 75% cementu nie może być dłuższy niż dwukrotność czasu wiązania samego cementu	
Wodożądność	$\leq 95 \%$ cementu porównawczego (tylko dla kat. S)	

Tabela 2. Wymagania dla popiołu lotnego krzemionkowego stosowanego w cemencie wg PN-EN 197-1:2012 [8]

Właściwość	Wymaganie
Strata prażenia	a) 0% – 5,0% masy b) 2,0% – 7,0% masy c) 4,0% – 9,0% masy
Minimalna zawartość reaktywnego SiO ₂	$\geq 25,0\%$ masy
Maksymalna zawartość CaO	$< 10,0\%$ masy
Maksymalna zawartość wolnego CaO	$\leq 1,0\%$ masy lub 1,0% – 2,5% masy, pod warunkiem że rozszerzalność $\leq 10 \text{ mm}$ (badana zgodnie z PN-EN 196-3)

3. Charakterystyka badanych materiałów – metodyka badawcza

Mieszanki popiołowo-żużlowe (MPŻ) nie znalazły dotychczas zastosowania w produkcji cementu głównie ze względu na dużą zmienność właściwości chemicznych i fizycznych. Aktualne normy PN-EN 450-1:2012 [7] i PN-EN 197-1 [8], nie przewidują możliwości stosowania mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ) jako składnika cementu i/lub betonu, w przeciwieństwie do popiołu lotnego krzemionkowego pochodzącego z bieżącej produkcji w elektrowniach i elektrociepłowniach. Obecność materiałów niereaktywnych oraz zanieczyszczeń w MPŻ może negatywnie wpływać na właściwości cementu i betonu. Dodatkowo, długotrwałe składowanie mieszanin na otwartej przestrzeni prowadzi do ich wtórnej aglomeracji, pod wpływem czynników atmosferycznych, co może ograniczać ich aktywność pucolanową.

W ramach prac terenowych wykonano łącznie 11 otworów badawczych na składowisku MPŻ. Z każdego otworu pobrano próbki materiału na głębokościach 5 m, 10 m, 15 m oraz 20 m poniżej poziomu terenu.

W celu analizy składu chemicznego i mineralogicznego wykorzystano następujące metody badawcze:

- fluorescencję rentgenowską (XRF - próbki w formie stopionej perły) do oznaczenia składu chemicznego,
- metodę dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) do identyfikacji faz mineralnych oraz oznaczenia zawartości fazy amorficznej (m. wzorca wewnętrznego),
- optyczną spektrometrię emisyjną z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) do oznaczenia zawartości metali ciężkich.

W celu oceny zróżnicowania uziarnienia oraz identyfikacji zanieczyszczeń organicznych wykonano:

- analizę uziarnienia za pomocą analizy sitowej i granulometrii laserowej,
- oznaczenie zawartości węgla organicznego (TOC) metodą katalitycznego utleniania w wysokiej temperaturze w atmosferze tlenowej,
- oznaczenie powierzchni właściwej S_{BET} i porowatości V_T metodą BET - parametry struktury porowatej wyznaczono na podstawie izoterm sorpcji azotu w 77 K zarejestrowanych przy wykorzystaniu sorpcjometru.

Kolejnym istotnym ograniczeniem jest wysoka wilgotność mieszanin, wynikająca z ich sposobu transportowania oraz składowania, w tym zakresie wykonano oznaczenie wilgotności metodą suszarkową.

W celu określenia reaktywności mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ), przeprowadzono oznaczenie wskaźnika aktywności po 28 oraz 90 dniach, zgodnie z procedurą opisaną w normie EN 450-1 [7]. Wskaźnik aktywności jest to stosunek wytrzymałości na ściskanie beleczek ze znormalizowanej zaprawy, wykonanych z użyciem 75% masy cementu porównawczego i 25% masy materiału badanego np. MPŻ, do wytrzymałości na ściskanie ze znormalizowanej zaprawy, będących w tym samym wieku, wykonanych z użyciem 100% cementu porównawczego.

Zastosowanie mieszanin popiołowo-żużlowych wymaga ich wcześniejszego przygotowania. W niniejszych badaniach MPŻ zostały poddane wyprężaniu w różnych temperaturach oraz mechanicznemu rozdrobnieniu.

4. Badania przydatności mieszanek popiołowo-żużlowych jako składnika cementu

4.1 Skład chemiczny i mineralogiczny

Aby ocenić potencjał mieszanin popiołowo-żużlowych, uzyskane wyniki zestawiono z danymi dotyczącymi referencyjnego popiołu lotnego krzemionkowego, który jest powszechnie wykorzystywany jako mineralny dodatek w produkcji cementu i betonu. Popiół ten stanowi punkt odniesienia ze względu na jego dobrze udokumentowane właściwości (np. aktywność, miakkość itp.).

Tabela 3. Średni skład chemiczny mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ) z różnych lokalizacji na składowisku i popiołu lotnego krzemionkowego

Próbka	Strata prażenia 950°C	Skład chemiczny MPŻ [%]						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Popiół lotny V	4,18	52,53	29,05	5,31	3,57	2,16	2,38	0,45
MPŻ 1	15,92	48,10	22,90	5,68	2,19	2,08	2,52	0,53
MPŻ 2	21,20	45,30	20,54	6,18	2,24	1,94	2,14	0,45
MPŻ 3	21,69	44,43	20,79	6,08	2,04	2,24	2,35	0,35
MPŻ 4	10,84	52,25	23,58	6,08	2,27	2,16	2,01	0,50

Tabela 4. Średni skład chemiczny mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ) z różnych lokalizacji na składowisku i popiołu lotnego krzemionkowego po odliczeniu strat prażenia

Próbka	Skład chemiczny MPŻ [%]						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Popiół lotny V	55,03	30,43	5,56	3,74	2,26	2,49	0,47
MPŻ 1	57,26	27,26	6,76	2,61	2,48	3,00	0,63
MPŻ 2	57,49	26,07	7,84	2,84	2,46	2,72	0,57
MPŻ 3	56,76	26,56	7,77	2,61	2,86	3,00	0,45
MPŻ 4	58,81	26,54	6,84	2,55	2,43	2,26	0,56

W tabelach 3 i 4 przedstawiono porównanie składu chemicznego mieszaniny popiołowo-żużlowej oraz popiołu lotnego krzemionkowego. Ogólna charakterystyka chemiczna MPŻ pozostaje zbliżona do składu popiołu krzemionkowego, co uwiadamia się szczególnie po skorygowaniu wyników o wartość straty prażenia. Wysoka strata prażenia w MPŻ wynika z faktu, że składowisko z którego pochodzi analizowana MPŻ

powstawało od lat 50 XX w., a wtedy proces spalania nie był tak efektywny jak obecnie, wpływ na wielkość straty prażenia mają także zanieczyszczenia, które pojawiły się tam w trakcie składowania. W obu przypadkach dominującym składnikiem jest tlenek krzemu (SiO_2), a istotny udział mają również tlenki glinu (Al_2O_3) i żelaza (Fe_2O_3) [9].

Aktywność pucolanowa MPŻ może być ograniczona przez wyższą stratę prażenia (obecność niespalonego węgla) czy obecność mniej reaktywnych składników mineralnych.

W celu określenia składu mineralnego różnych frakcji ziarnowych, mieszaninę popiołowo-żużłową podzielono na trzy frakcje, których skład następnie zbadano (tabela 5). Udział fazy amorficznej zmniejsza się wraz z redukcją wielkości ziaren, jednak nawet w przypadku frakcji poniżej 0,125 mm pozostaje on na poziomie porównywalnym z wartościami typowymi dla popiołu lotnego krzemionkowego.

Tabela 5. Porównanie składu mineralnego MPŻ w różnych frakcjach ziarnowych z uśrednionym składem popiołu lotnego krzemionkowego

Skład fazowy	MPŻ			Popiół lotny krzemionkowy
	> 1 mm [%]	0,125 mm - 1 mm [%]	< 0,125 mm [%]	[%]
Faza amorficzna	96,5	81,2	68,3	77,5
Mullit	-	10,7	16,8	9,8
Kwarc	0,8	6,6	11,8	8,8
Kalcyt	0,8	0,8	1,6	2,2
Minerały ilaste	1,9	0,7	1,5	-
Hematyt	-	-	-	1,7

Tabela 6 przedstawia porównanie zawartości metali ciężkich w próbkach MPŻ oraz w próbkach typowych popiołów lotnych. Średnie wartości stężeń metali ciężkich w MPŻ mieszczą się w dolnych granicach zakresów podawanych w literaturze [10]. Warto zaznaczyć, że zawartość metali ciężkich w popiołach lotnych może wykazywać bardzo dużą zmienność, co wynika m.in. z rodzaju i jakości spalanego węgla oraz parametrów procesu spalania. Według danych literaturowych [10], najniższe odnotowane stężenia mogą być nawet o kilka rzędów wielkości niższe od wartości maksymalnych.

Tabela 6. Zestawienie wartości stężeń metali ciężkich w MPŻ z literaturą [10]

Pierwiastek	Stężenia w mieszaninie popiołowo-żużlowej [mg/kg]		Średnia zawartość w popiołach [mg/kg]	
	max.	średnie	min.	max.
Arsen	50	16	2,3	1700
Chrom	100	24	11	7400
Cynk	1300	84	14	13000
Kadm	4	0,1	0,1	250
Miedź	880	68	6	1500
Nikiel	64	29	1,8	8000
Ołów	100	21	3,1	1600
Rtęć	7	0,1	0,01	22
Selen	8	0,3	1,2	500
Antymon	8	3,4	0,1	1000
Kobalt	17	9	6	1500
Wanad	120	45	20	1180

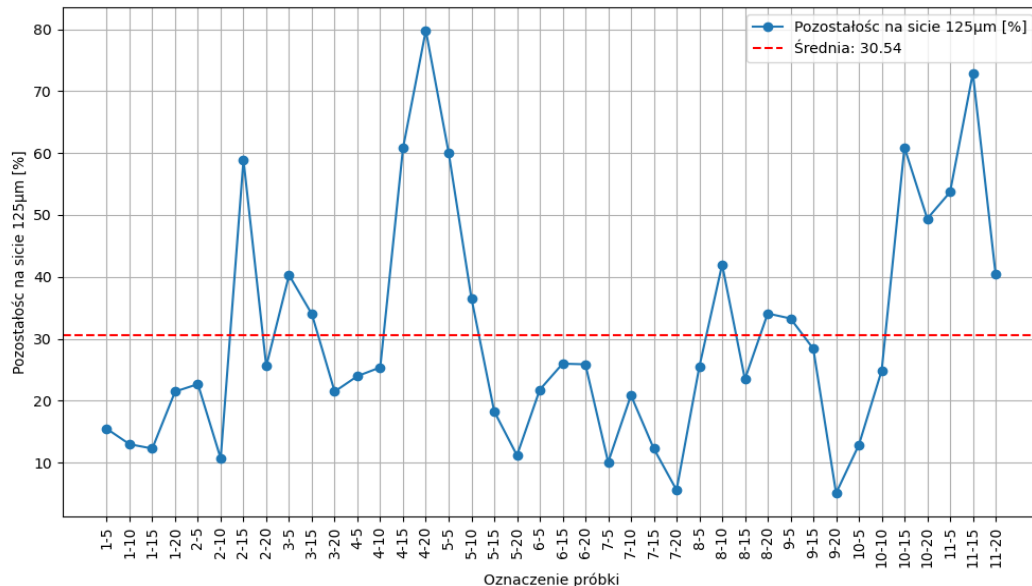
Zawartość całkowitego węgla organicznego (Total Organic Carbon - TOC) w typowym popiele lotnym mieści się zwykle w przedziale 0,5–3,0% i rzadko przekracza 5% [11]. Zawartość całkowitego węgla organicznego w analizowanej mieszaninie popiołowo-żużlowej wyniosła 8,93%, co wskazuje na konieczność dalszej obróbki termicznej by zapewnić jej właściwości wymagane dla składników cementów lub betonów takich jak popioły lotne. Norma PN-EN 450-1 [7] nie podaje wymagań, co do zawartości TOC, ale określa stratę prażenia, która pośrednio odnosi się do zawartości niespalonego węgla (organicznego i nieorganicznego). Dla kategorii A dopuszczalna wartość straty prażenia to $\leq 5,0\%$, dla kategorii B – $\leq 7,0\%$, a dla kategorii C – $\leq 9,0\%$ wg PN-EN 450-1 [7]. Analogicznie do normy PN-EN 450-1 [7] norma PN-EN 197-1 [8] definiuje górne zakresy straty prażenia popiołów lotnych, które należy deklarować przy stosowaniu popiołu lotnego jako głównego składnika cementu.

4.2 Analiza sitowa i skład granulometryczny

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki analizy pozostałości na sicie o boku oczka 0,125 mm. Uzyskane dane wskazują na dużą zmienność pozostałości na sicie od około 5% do niemal 80%. Występowanie zarówno drobnych, jak i grubych ziaren w zróżnicowanych proporcjach potwierdza niejednorodną strukturę morfologiczną analizowanego materiału. W próbkach 4-20, 5-5, 10-15 czy 11-15, gdzie pozostałość na sicie przekracza 60%, dominuje frakcja gruboziarnista. Natomiast w próbkach 7-20, 9-20 oraz 2-10, w których wartości te nie przekraczają 15%, przeważają cząstki drobne. Brak wyraźnego trendu zmian udziału frakcji gruboziarnistej w funkcji

głębokości poboru próbek do badań wskazuje na możliwe zróżnicowanie warunków sedymentacji materiału lub przemieszanie warstw w obrębie badanego profilu.

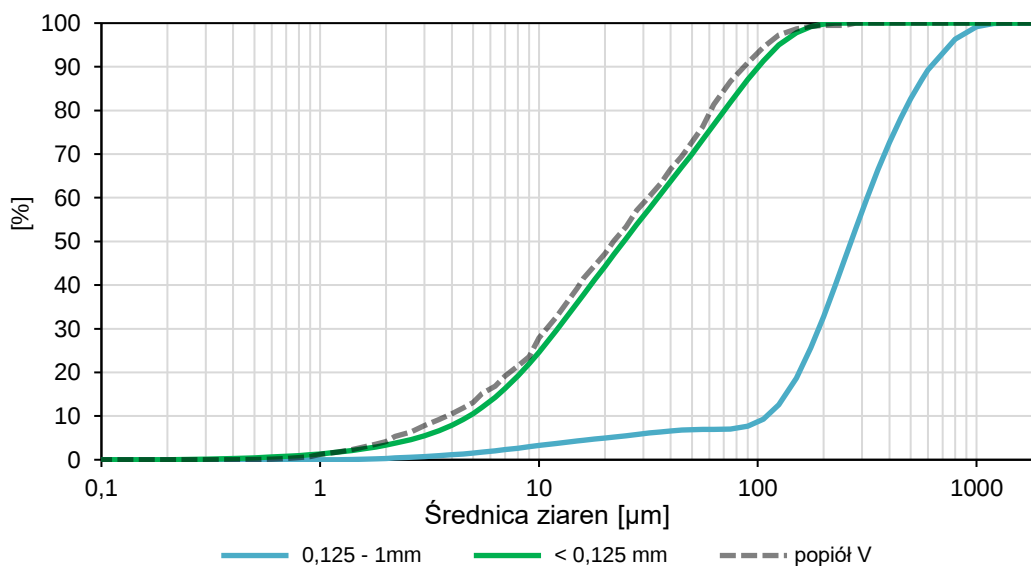
Średnia wartość pozostałości na sicie 0,125 mm wynosi około 30,5%, co oznacza, że przeciętnie około jedna trzecia materiału stanowi frakcję o ziarnach większych niż 0,125 mm.



Rys.1. Analiza granulometryczna MPŻ, pozostałość na sicie o boku oczka 0,125 mm

Analiza granulometryczna została wykonana dla dwóch przedziałów uziarnienia mieszanki popiołowo-żużlowej: poniżej 0,125 mm oraz w przedziale 0,125–1 mm. Dodatkowo, dla porównania, uwzględniono charakterystyczny rozkład ziarnowy popiołu lotnego krzemionkowego oznaczonego jako „popiół V” na rysunku 2.

Uzyskane wyniki wykazały, że frakcja <0,125 mm charakteryzuje się rozkładem ziarnowym zbliżonym do popiołu lotnego, z dominującym udziałem cząstek o średnicy poniżej 0,100 mm.



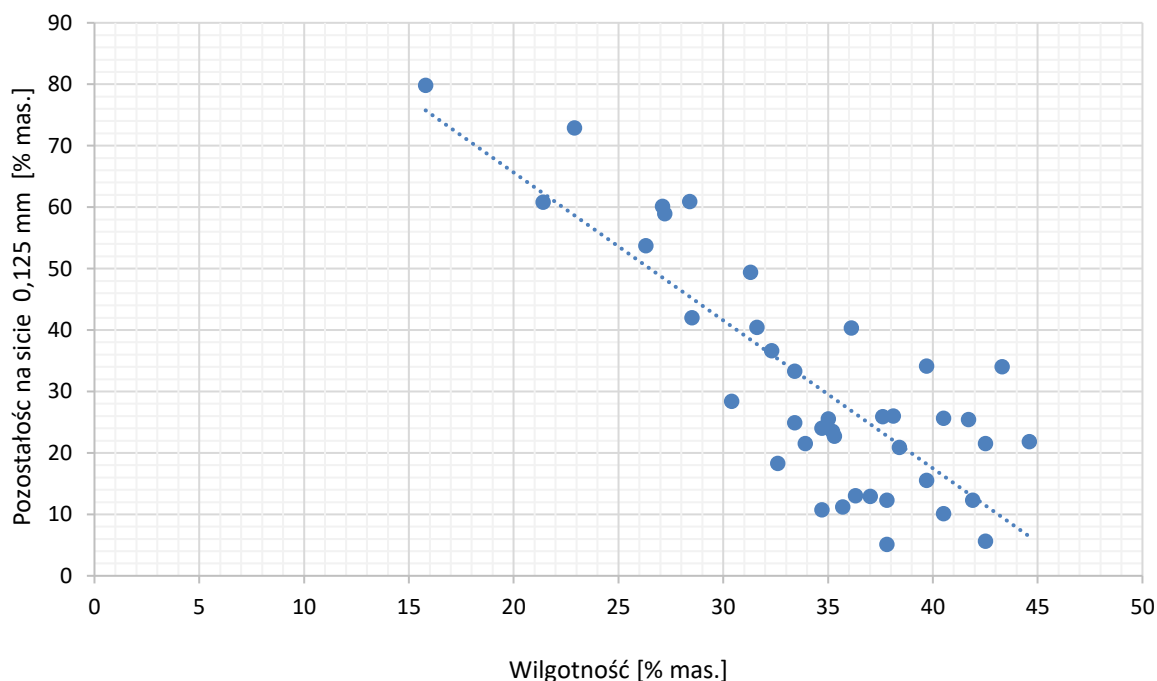
Rys. 2. Krzywa uziarnienia mieszanki popiołowo-żużlowej

W tabeli 7 zestawiono wartości strat prażenia dla poszczególnych frakcji materiału uzyskanego w wyniku przesiewania. We wszystkich analizowanych frakcjach odnotowano duże wartości straty prażenia, szczególnie we frakcjach powyżej 0,250 mm – były one nawet dwukrotnie większe niż w przypadku frakcji drobniejszych.

Tabela 7. Strata prażenia w temp. 950°C różnych frakcji MPŻ

Wielkość ziaren [mm]	Strata prażenia [%]	Średnia [%]
> 1,0	18,1	24,2
0,5 ÷ 1,0	34,4	
0,25 ÷ 0,5	22,3	
0,125 ÷ 0,25	13,0	11,9
0,063 ÷ 0,125	12,3	
< 0,063	11,1	

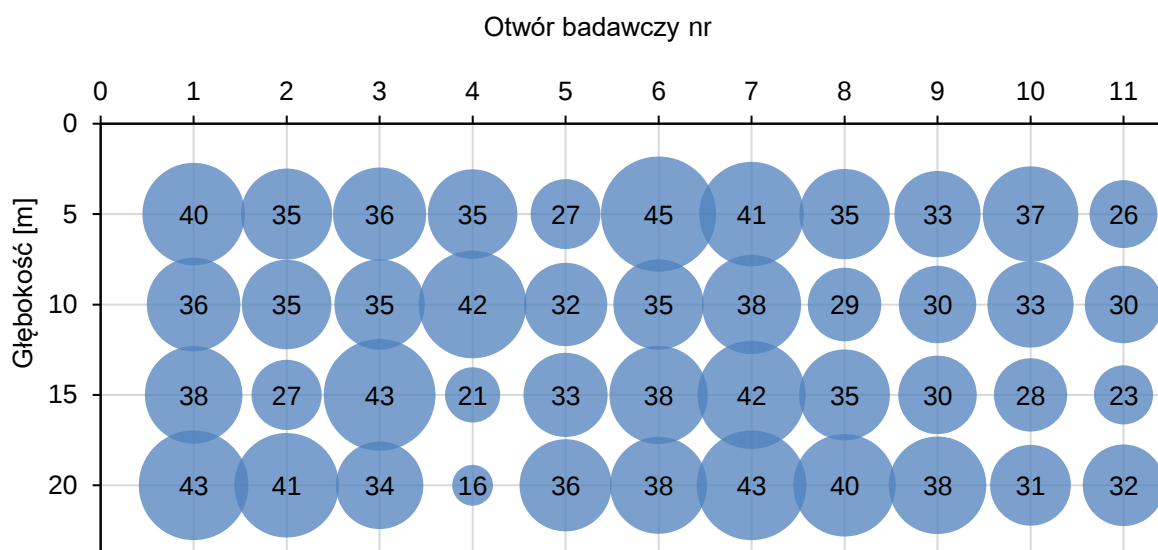
Rysunek 3 ilustruje zależność pomiędzy zawartością wody a uziarnieniem mieszanki popiołowo-żużlowej, przeprowadzona analiza wykazała, że wraz ze spadkiem wielkości ziaren wzrasta ich wilgotność.



Rys. 3. Korelacja między zawartością wody a uziarnieniem MPŻ

4.3 Oznaczenie zawartości wilgoci w próbkach

Rysunek 4 przedstawia wyniki oznaczenia zawartości wody w próbkach, pobranych w różnych lokalizacjach na składowisku. Uzyskane wartości mieściły się w zakresie od 15% do 45%, przy średniej wynoszącej około 35%. Analiza danych nie wykazała jednoznacznej zależności pomiędzy wilgotnością a głębokością poboru próbek. Niemniej jednak zauważalne są lokalne różnice – niektóre obszary składowiska, takie jak otwory badawcze 9–11, charakteryzują się niższą wilgotnością, podczas gdy inne (np. 1, 3, 6, 7) wykazują wyraźnie wyższy poziom zawartości wody.



Rys. 4. Profil wilgotności MPŻ w otworach badawczych

4.4 Wpływ procesu waloryzacji na właściwości mieszaniny popiołowo-żużlowej

Do badań wybrano najdrobniejszą frakcję mieszaniny popiołowo-żużlowej o uziarnieniu poniżej 0,125 mm, która powinna się charakteryzować najwyższą aktywnością. Badania miały na celu ocenę wpływu procesów mielenia oraz prażenia na właściwości MPŻ.

W tabeli 8 przedstawiono wyniki oznaczeń wskaźnika aktywności MPŻ po 28 i 90 dniach dojrzewania, obejmujące zarówno próbki nie poddane prażeniu, jak i prażone w temperaturze 650°C oraz poddane aktywacji mechanicznej poprzez mielenie. Prażenie poprawiło wskaźnik aktywności MPŻ, ale pomimo tego nie spełniał on wymagań normy PN-EN 450-1 [7]. Proces przemiatu MPŻ znacząco zwiększył jej reaktywność, co pozwoliło spełnić wymagania normy PN-EN 450-1 [7] dotyczące wskaźnika aktywności. Mielony MPŻ wykazuje wyraźnie wyższą reaktywność w porównaniu do materiału niemielonego, co potwierdzają wyniki wskaźnika aktywności przekraczające wymagania normy PN-EN 450-1 [7]. Połączenie procesu przemiatu i prażenia MPŻ potęguje efekt zwiększenia wskaźnika aktywności.

Tabela 8. Wskaźnik aktywności pucolanowej MPŻ po 28 i 90 dniach dojrzewania, z uwzględnieniem prażenia i mielenia

Oznaczenie	Wskaźnik aktywności [%]			
	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 28 dniach, prażenie 650°C	Po 90 dniach, prażenie 650°C
Wymaganie wg PN-EN 450-1	75,0	85,0	75,0	85,0
MPŻ 1 <0,125	60,7	72,3	-	-
MPŻ 2 <0,125	64,9	77,3	-	-
MPŻ 3 <0,125	58,4	69,9	-	-
MPŻ skumulowana <0,125	61,3	73,2	71,3	84,9
MPŻ skumulowana <0,125, mielona	79,2	99,1	81,2	104

Tabela 9 ilustruje wpływ obróbki termicznej oraz mielenia na wodożądność MPŻ. Zastosowanie obróbki termicznej okazało się skuteczne, prowadząc do istotnego obniżenia zawartości niespalonego węgla, co przełożyło się na redukcję wodożądności materiału o około 4%. Pomimo tej poprawy, wartość ta nadal przekraczała dopuszczalny poziom określony w normie ASTM C618 [12] tj. 105%. Uzupełnienie procesu o mielenie dodatkowo wpłynęło korzystnie na właściwości fizyczne MPŻ, obniżając wodożądność o kolejne 3,5%, co pozwoliło na spełnienie wymagań normy ASTM C618 [12].

Zastosowanie kombinacji procesów prażenia i mielenia stanowi efektywną metodę waloryzacji mieszaniny, prowadzącą do poprawy właściwości fizykochemicznych oraz umożliwiającą efektywne wykorzystanie tego materiału jako dodatku mineralnego w produkcji cementu i/lub betonu.

Tabela 9. Wpływ mielenia i obróbki termicznej na wodożądność MPŻ

Oznaczenie próbki	Strata prażenia 650°C [%]	Wodożądność [%]	Wodożądność po prażeniu w 650°C [%]	Powierzchnia wł. Blaine [cm ² /g]
Wymaganie wg ASTM C618	-	Max. 105,0	-	-
MPŻ 1 <0,125	-	112,4	-	-
MPŻ 2 <0,125	-	112,9	-	-
MPŻ 3 <0,125	1,30	109,8	-	-
MPŻ skumulowana <0,125	2,85	111,7	108,0	5590
MPŻ skumulowana <0,125, mielona	2,21	105,6	102,2	7910

W tabeli 10 zestawiono wyniki przedstawiające jak mielenie i wyprażanie MPŻ wpływa na jej właściwości w odniesieniu do powierzchni właściwej i porowatości oznaczonej metodą BET. Obróbka termiczna mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ) prowadzi do obniżenia powierzchni właściwej (S_{BET}) o około 35%, co wynika głównie ze spalania pozostałości węgla, który wg [9] występuje w formie koksiku o dużej porowatości i dużym rozwinięciu powierzchni właściwej. Mielenie materiału, zarówno przed jak i po prażeniu, powoduje dalszy spadek S_{BET} . W przypadku próbek prażonych, mielenie prowadzi do wzrostu objętości porów (V_T), co może świadczyć o otwarciu porów o większej średnicy i zwiększeniu powierzchni dostępnej do reakcji, co potwierdzają badania wskaźnika aktywności (tabela 8).

Tabela 10. Powierzchnia właściwa S_{BET} i porowatość V_T MPŻ

Oznaczenie próbki	S_{BET} [m ² /g]	V_T [cm ³ /g]
MPŻ w stanie naturalnym	15.9	0.037
MPŻ prażona 650 °C stan naturalny	10.4	0.035
MPŻ mielona	7.8	0.016
MPŻ prażona 650 °C 1h mielona	7.6	0.021

6. Podsumowanie i wnioski

W artykule wskazano, że mimo braku formalnego dopuszczenia MPŻ jako składnika cementu lub betonu w normach PN-EN 450-1 [7] i PN-EN 197-1 [8], to po odpowiednim przygotowaniu mogą one wykazywać właściwości porównywalne do popiołu lotnego krzemionkowego. Aby jednak MPŻ mogły zostać efektywnie i bezpiecznie wykorzystane w produkcji cementu i/lub betonu, konieczne jest ich wcześniejsze przetworzenie. Proces ten obejmuje działania mające na celu przekształcenie MPŻ w pełnowartościowy surowiec, co wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym oraz może przyczynić się do ograniczenia emisji dwutlenku węgla.

Waloryzacja mieszanin popiołowo-żużlowych (MPŻ) obejmuje kilka kluczowych etapów:

- suszenie, gdyż MPŻ są często silnie zawilgocone ze względu na ich składowanie w warunkach atmosferycznych i konieczne jest usunięcie nadmiaru wody w celu ich dalszej obróbki,
- rozdrobnienie mechaniczne, co pozwala na zmniejszenie wielkości ziaren i poprawia jego aktywność,
- wyprażanie, które może poprawić aktywność MPŻ, usuwając zanieczyszczenia organiczne oraz redukuje stratę prażenia, co wpływa korzystnie na zmniejszenie wodożądności,
- oddzielenie frakcji drobnoziarnistych, które wykazują wyższą aktywność pucolanową, od gruboziarnistych, mniej reaktywnych.

Wykazano, że obniżenie wodożądności MPŻ w wyniku waloryzacji (prażenie + mielenie) umożliwia redukcję wodożądności, co prowadzi do poprawy jej właściwości reologicznych. Spadek powierzchni właściwej (S_{BET}) w wyniku prażenia i mielenia nie ogranicza zastosowania MPŻ, o ile towarzyszy mu wzrost reaktywności materiału.

Zwiększenie wskaźnika aktywności MPŻ, szczególnie po zastosowaniu aktywacji mechanicznej (mielenie) oraz obróbki cieplnej (prażenie), umożliwia jego zastosowanie jako dodatku mineralnego spełniając wymagania normy PN-EN 450-1 [7].

Mieszaniny popiołowo-żużłowe (MPŻ) charakteryzują się składem chemicznym i mineralogicznym zbliżonym do popiołu lotnego krzemionkowego, jednak często przekraczają dopuszczalne wartości straty prażenia. Zawartość metali ciężkich w analizowanych próbkach mieści się w dolnych granicach wartości podawanych w literaturze [10], co wskazuje na stosunkowo niskie ryzyko środowiskowe związane z ich wykorzystaniem w budownictwie.

Wyniki badań opisane w niniejszym artykule uzyskano w ramach realizowanej agencji badawczej projektu współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej na podstawie umowy nr POIR. 02.01.00-00-0058/20-00.

Literatura

- [1] R. Forteza, M. Far, C. Segui, V. Cerda "Characterization of bottom ash in municipal solid waste incinerators for its use in road base". Waste Management, doi: 10.1016/j.wasman.2004.07.004
- [2] J. Filipiak " Wykorzystanie ubocznych produktów spalania jako stabilizatora do wzmacniania gruntów organicznych". Rocznik Ochrona Środowiska, 2013, 15(2), 1153–1163.
- [3] G. Łój, P. Stępień " Popioły lotne z kotłów fluidalnych jako podstawowy składnik spoiw drogowych", Dni Betonu 2018
- [4] „Production volume of cement worldwide from 1995 to 2024”. Strona ww: <https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/>, Dostęp: 20 maja 2024r.
- [5] A. Król "The role of the silica fly ash in sustainable waste management", E3S Web of Conferences vol.10, 00049 (2016). DOI: 10.1051/e3sconf/20161000049
- [6] K. L. Scrivener, V. M. John, E. M. Gartner, „Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry”, Cement and Concrete Research, t. 114, s. 2–26, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015
- [7] PN-EN 450-1:2012 „Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności”
- [8] PN-EN 197-1:2012 „Cement. Skład, wymagania i kryteria zgodności”
- [9] Z. Giergiczny, „Popiół lotny w składzie cementu i betonu”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013
- [10] J. Hycnar, B. Tora, „Analiza zawartości wybranych metali w węglach i produktach ich spalania,” CUPRUM – Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud, nr 2(75), s. 157–168, 2015
- [11] K. Witkowski, P. Nowak, T. Hyla, „Nowe produkty na bazie popiołów lotnych – szanse i ograniczenia”, XXIII Konferencja „Popioły z energetyki”, Zakopane, 2016
- [12] ASTM C618-22 "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete"

Piotr Górak

Cemex Polska Sp. z o.o.

Henryk Radelczuk

Cemex Polska Sp. z o.o.

Artur Łagosz

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Rola składnika drugorzędnego w kształtowaniu podstawowych właściwości cementu w aspekcie obniżenia zawartości klinkieru.

The role of minor additional constituent in shaping basic properties of cement in aspect of clinker factor reduction

Streszczenie

Według normy PN-EN 197-1 składnik drugorzędny to specjalnie wybrany materiał nieorganiczny, którego udział w stosunku do sumy wszystkich składników głównych i składników drugorzędnych nie przekracza 5% masy. Kluczowym w tej definicji wydaje się znaczenie frazy „specjalnie wybrany materiał”. Jak pokazuje praktyka, najczęściej w roli dodatku drugorzędnego wybierany jest najbardziej dostępny dla producenta cementu materiał, czyli kamień wapienny. Jako składnik prawie obojętny, w stosunkowo niewielkiej ilości 5%, wpływa on w stopniu ograniczonym na właściwości cementu. Zauważalny jest przede wszystkim efekt zarodnikowania fazy C-S-H, mający wpływ na wytrzymałości wczesne uzyskanych spoiw, jednakże z reguły równoważy on tylko obniżenie zawartości klinkieru w cemencie (mając na uwadze dodatek do cementów z wysoką zawartością klinkieru). Autorzy niniejszego artykułu w ramach realizowanego projektu badawczego sprawdzili wpływ różnych materiałów użytych w roli składnika drugorzędnego w ilości równo 5% masy sumy składników głównych i drugorzędnych, odnosząc uzyskane wyniki do dwóch cementów referencyjnych: zawierającego kamień wapienny w tej samej ilości co pozostałe składniki użyte w roli składnika drugorzędnego i bez żadnego materiału w tej roli. Cementami referencyjnymi i badanymi były cementy wieloskładnikowe CEM V/A (S-V), w których niezmienną była ilość klinkieru cementowego jako udział składnika głównego (40% sumy składników głównych i drugorzędnych) i stała proporcja S/V = 1. W roli materiałów użytych jako składniki drugorzędne użyto: popiołu lotnego wapiennego, pyłu krzemionkowego, pucolany naturalnej, kalcynowanej gliny, zmielonej kredy, jak również mniej typowych składników jak pyły: z recyklingu betonu, recyklingu betonu komórkowego, recyklingu ceramiki czerwonej.

Abstract

According to the PN-EN 197-1 standard, a secondary component is a specially selected inorganic material whose share in relation to the sum of all main and secondary components does not exceed 5% by mass. The key aspect of this definition seems to be the phrase "specially selected material." In practice, the most commonly chosen secondary component is the most readily available material for the cement producer, which is limestone. As an almost inert component, in a relatively small amount of 5%, it has a limited impact on the properties of cement. The most noticeable effect is the nucleation of the C-S-H phase, which influences the early strength of the obtained binders. However, it generally only compensates for the reduction of clinker content in the cement (considering the addition to cements with high clinker content). The authors of this article, as part of a research project, examined the impact of various materials used as secondary components in an amount equal to 5% of the mass of the sum of main and secondary components, comparing the obtained results to two reference cements: one containing limestone in the same amount as the other materials used as secondary components and one without any material in this role. The reference and tested cements were multi-component CEM V/A (S-V) cements, in which the amount of cement clinker as a share of the main component (40% of the sum of main and secondary components) and the constant S/V ratio = 1 remained unchanged. The materials used as secondary components included: limestone fly ash, silica fume, natural pozzolana, calcined clay, ground chalk, as well as less typical components such as dust from recycled concrete, recycled aerated cellular concrete, and recycled clay bricks.

1. Wprowadzenie

Ustanowienie i wprowadzenie pakietu norm europejskich PN-EN 197-1 [1], PN-EN 197-5 [2], PN-EN 197-6 [3] umożliwiło rozwój cementów zawierających znaczny udział szeregu różnych składników głównych nieklinkierowych. Przy produkcji cementów w Polsce bazuje się głównie na wykorzystaniu popiołów lotnych krzemionkowych (V), granulowanych żużli wielkopiecowych (S) oraz kamienia wapiennego (L, LL). Pozostałe składniki główne takie jakie pucolany (Q i P), łupki (T), pyły krzemionkowe (D) czy też nawet popioły wapienne (W) nie były dotąd powszechnie stosowane w naszym kraju ze względu na brak dostępności takich materiałów oraz brak odpowiednich doświadczeń produkcyjnych i aplikacyjnych. W przypadku stosowania pyłów pochodzących z recyklingu betonu (F) producenci cementu poszukują rozwiązań dla takich cementów czego wyrazem są liczne badania naukowe oraz stopniowo pojawiające się rozwiązania produktowe. W analizach potencjalnych zmian składu cementu i obniżania zawartości klinkieru za pomocą składnika drugorzędowego, który według definicji normowej ma być specjalnie wybranym materiałem nieorganicznym, do tej pory nie uwzględniano jakości takiego materiału i ewentualnego pozytywnego wpływu na poprawę niektórych właściwości cementu. Ze względów ekonomicznych oraz praktycznych najczęściej jest stosowany dodatek drugorzędny w postaci kamienia wapiennego, który po pierwsze jest łatwo dostępny w miejscu produkcji cementu, po drugie jest surowcem o bardzo dobrej mielności i dodatkowo nie wykazuje znaczącego negatywnego wpływu na końcowy produkt zapewniając jednocześnie korzyści związane z możliwością obniżenia zawartości klinkieru oraz poprawę niektórych właściwości reologicznych zapraw czy betonów wykonanych na takim cemencie. Należy pamiętać, że zastąpienie 1% klinkieru w cemencie innym składnikiem zmniejsza emisję CO₂ o 7,6kg/Mg cementu, co w perspektywie możliwości normowych w przypadku zastosowania składnika drugorzędowego daje potencjał redukcji prawie 40 kg eqCO₂ na tonę produkcji takiego cementu [4].

Oczywiście można zadać pytanie po co wprowadzać dodatkowy składnik do produkcji cementu jeśli ilość klinkieru można ograniczyć do normowego minimum składnikami głównymi. Dążenie do redukcji emisji w produkcji cementu jest założeniem a priori producentów cementów zwłaszcza w Europie. Jednakże jedną z barier może okazać się brak odpowiedniej ilości dobrych, aktywnych składników pozaklinkierowych, ponieważ ich źródła będą się kurczyć wraz z dalszą kontynuacją procesu dekarbonizacji zwłaszcza energetyki i hutnictwa. Przy krajowej produkcji cementu [5] około 18 mln ton rocznie, obniżenie zawartości klinkieru o 5% generuje zapotrzebowanie na składniki główne o około 1 mln ton. To znaczna ilość, jeśli się spojrzy na kurczący się rynek najbardziej popularnych i stosowanych najczęściej popiołów lotnych krzemionkowych czy żużli wielkopiecowych. Europejska strategia Clean Industrial Deal według kluczowych założeń wesprze procesy dekarbonizacji poprzez odpowiednie instrumenty finansowe oraz mechanizmy rynkowe, jednakże w najbliższych latach możemy się spodziewać znacznej redukcji możliwości użycia surowców zdekarbonizowanych w produkcji cementu. Kierunki poszukiwań innych zamienników wydają się zatem konieczne. Czy możliwe jest uzupełnienie składu cementu o niskiej zawartości klinkieru innym materiałem niż powyższe, zastosowanym w roli składnika drugorzędowego, uzyskując zarazem cement o zbliżonych właściwościach?

Na to pytanie chcieli odpowiedzieć autorzy niniejszego referatu realizując i opisując program badawczy dla cementu CEM V/A (S-V) w którym obniżono zawartość składników głównych nieklinkierowych (V i S) o prawie 5% na rzecz różnych rodzajów składników drugorzędnych charakteryzowanych zarówno jako inertne jak również aktywne o właściwościach przede wszystkim pucolanowych. Udział klinkieru w przygotowanych spoiwach nie ulegał zmianie. Swego rodzaju nowym spojrzeniem było wykorzystanie materiałów pochodzących z recyklingu zarówno ceramiki czerwonej oraz pyłu pochodzącego z przekruszu elementów wykonanych z betonu komórkowego, ale również składnika F zdefiniowanego już w normie EN 197-6 jako pyłu z recyklingu betonu. Cementy do badań uzyskiwano na drodze homogenizacji w homogenizatorze laboratoryjnym przez ustalony czas składników: przygotowanego cementu CEM V/A(S-V) nie zawierającego składnika drugorzędnego, materiału będącego składnikiem drugorzędnym i cementu CEM I, jako czynnika uzupełniającego udział klinkieru do wyjściowego poziomu w cemencie CEM V.

2. Charakterystyka materiałów użytych w roli składników drugorzędnych

Rozważania teoretyczne na temat możliwości modelowania podstawowych właściwości cementu przy wykorzystaniu składnika drugorzędnego o różnych właściwościach i składach chemicznych zmaterializowano poprzez wskazanie takich składników i realizację programu badawczego. Jednym z zasadniczych celów zrealizowanego programu badań było określenie najbardziej efektywnego rozwiązania materiałowego dla cementu charakteryzującego się stosunkowo niską zawartością klinkieru i bazującego na najbardziej popularnych i optymalnych składnikach głównych nieklinkierowych. Jako cement referencyjny użyty do modyfikacji i określenia wpływu dodatku drugorzędnego przyjęto cement wielkoskładnikowy CEM V/A (S-V), w którym granulowany żużel wielkopiecowy S i popiół lotny krzemionkowy V stanowiły łącznie 60% masy składników głównych w proporcjach 50/50, a klinkier cementowy stanowił 40% masy. Wprowadzanie stałej ilości 5% różnych składników drugorzędnych odbywało się wraz z dodatkiem cementu CEM I w ilości gwarantującej uzyskanie cementu CEM V o niezmienniej 40%-owej zawartości klinkieru w sumie mas składników głównych i drugorzędnych. W ten sposób uzyskane cementy wykazały zmniejszoną zawartość S+V na rzecz wprowadzonego składnika drugorzędnego. Procentowa zawartość wszystkich składników obrazująca kompozycję cementów użytych w badaniach przedstawia tablica 1.

Tablica 1. Składy cementów poddanych badaniom.

Cement	Składniki główne i drugorzędne wykonanych cementów (%)			
	Klinkier	S	V	Dodatek
Referencyjny	40,0%	30,0%	30,0%	0,0%
Z dodatkiem drugorzędnym	40,1%	27,5%	27,5%	4,9%

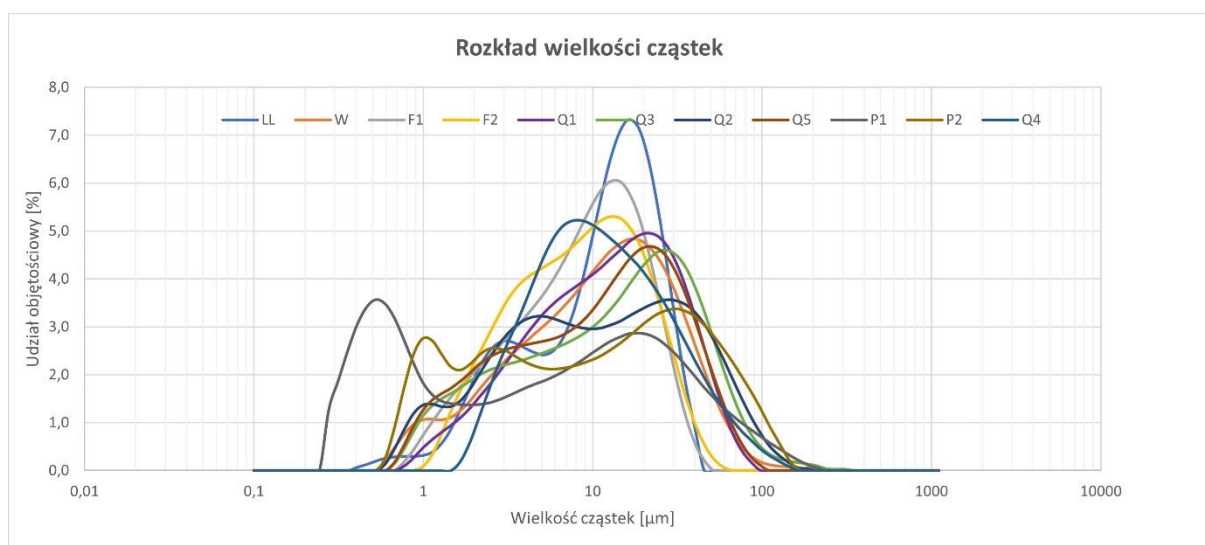
Zastosowane jako składniki drugorzędne dodatki mineralne z grup pucolan podzielono zgodnie z definicją normową na naturalne P, w których znajdowały się odpowiednio pucolany naturalne zidentyfikowane jako tuf wulkaniczny P1 i zeolit P2 oraz naturalne wypalane Q, do których zaliczono kalcynowaną glinę uzyskaną w kalcynatorze Q1 oraz piecu obrotowym Q5, a także odpad z recyklingu ceramiki czerwonej Q2, oferowane na rynku pucolanowe dodatki do betonu - metakaolinit Q3 oraz glinokrzemian Q4.

Gamę zastosowanych dodatków mineralnych pełniących funkcję składnika drugorzędnego uzupełniono o najpopularniejszy obecnie kamień wapienny wykorzystywany do produkcji klinkieru, o zawartości $\text{CaCO}_3 > 90\%$, a także popiół lotny wapienny W i pył krzemionkowy D oraz materiały z recyklingu betonu F1 i betonu komórkowego F2.

Tablica 2. Zestawienie i oznaczenia materiałów użytych do badań.

Oznaczenie składnika drugorzędnego	Materiał
LL	Kamień wapienny
D	Pył krzemionkowy
W	Popiół wapienny
P1	Pucolana naturalna - tuf wulkaniczny
P2	Pucolana naturalna - zeolit
F1	Pył z recyklingu betonu
F2	Pył z recyklingu betonu komórkowego
Q1	Gлина kalcynowana (flash calciner)
Q2	Pył z mielonej odpadowej ceramiki czerwonej
Q3	Metakaolinit
Q4	Glinokrzemian
Q5	Gлина kalcynowana (rotary kiln)

Materiały ziarniste zostały rozdrobnione i zmielone w młynie kulowym. Dla wszystkich przygotowywanych składników określono krzywą rozkładu ziarnowego, którą graficznie zobrazowano na rysunku 1 w oparciu o badanie wykonane na aparacie Malvern Mastersizer 3000, a podstawowe cechy uziarnienia zostały zestawione w tablicy 3.



Rysunek 1. Charakterystyka składu ziarnowego składników drugorzędnych użytych do sporządzenia cementów.

Tablica 3. Podstawowe, charakterystyczne cechy uziarnienia składników drugorzędnych użytych do przygotowania cementów.

Materiał	Umowna wielkość [µm]		
	Dv (10)	Dv (50)	Dv (90)
LL	2,57	12,80	27,40
D	nb	nb	nb
W	2,23	12,30	39,60
P1	0,679	8,45	67,10
P2	1,23	11,40	63,30
F1	2,27	9,75	24,40
F2	2,58	9,15	26,00
Q1	2,95	13,40	40,70
Q2	1,94	11,70	55,50
Q3	2,04	15,10	52,10
Q4	3,8	11,40	41,70
Q5	1,92	12,50	41,70

Materiały użyte w roli składników drugorzędnych poddano ocenie składu chemicznego metodą analityczną zgodnie z normą PN-EN 196-2 [6], a wyniki zestawiono w tablicy 4.

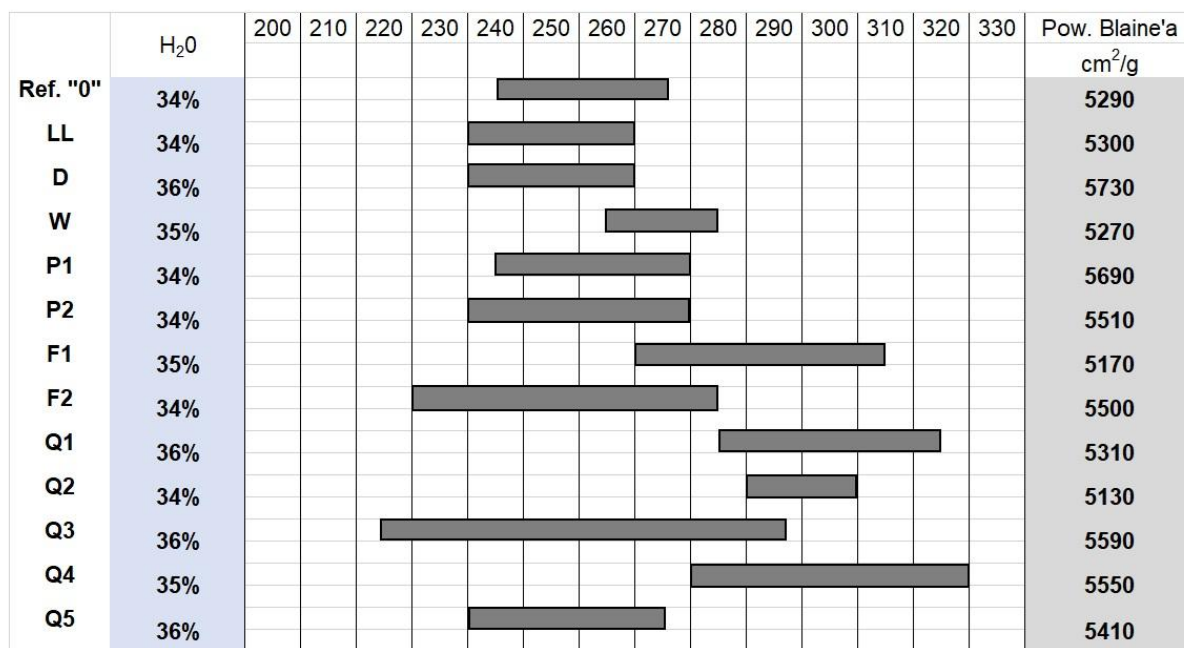
Tablica 4. Wyniki analiz chemicznych materiałów użytych w roli składników drugorzędnych do przygotowania cementów.

Materiał	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
	[% mas.]									
LL	39,01	3,70	0,95	0,35	51,08	0,77	2,68	0,01	0,13	0,007
D	2,40	96,80	0,29	0,00	0,84	0,30	0,00	0,56	0,20	0,001
W	2,90	31,14	23,03	8,13	25,86	1,20	3,23	0,15	0,15	0,010
P1	8,33	45,76	11,97	14,85	4,97	5,25	0,86	2,90	3,60	0,016
P2	10,47	66,00	11,82	1,41	2,33	1,68	0,05	3,06	2,34	0,005
F1	7,58	69,36	5,08	2,25	11,69	1,20	0,69	1,01	0,98	0,040
F2	12,25	48,34	1,43	1,68	26,86	0,00	2,71	0,81	0,32	0,006
Q1	1,73	70,22	19,75	4,31	0,00	1,68	0,48	0,59	0,12	0,001
Q2	1,93	65,04	11,78	4,43	11,19	1,32	1,99	1,85	0,20	0,002
Q3	2,06	53,72	38,03	1,91	1,67	0,12	0,40	0,24	0,10	0,005
Q4	1,40	52,97	35,78	1,39	1,00	0,08	0,55	0,83	0,18	0,001
Q5	1,41	62,87	22,27	4,59	1,96	0,28	0,39	0,23	0,27	0,059

3. Podstawowe właściwości cementów – wyniki badań

Przygotowane cementy, o których mowa w punkcie 2., poddano ocenie podstawowych właściwości w oparciu o procedury znormalizowane, tj. w części norm serii PN-EN 196. Badania obejmowały ocenę następujących cech: powierzchnię właściwą wg Blaine'a, wodożądność w oparciu o zaczyn o normowej konsystencji, czas początku i końca wiązania, a ponadto konsystencję i zmianę konsystencji normowej zaprawy cementowej z użyciem procedury wskazanej w normie EN 1015-3 [7] wykorzystującej stolik rozptyłu oraz wytrzymałość na ściskanie po 2 i 28 dniach twardnienia. Cementy poddano również ocenie ciepła hydratacji, a w odniesieniu do kilku wybranych spoiw przeprowadzono ocenę w zakresie różnic w składzie produktów hydratacji przy zastosowaniu analizy termicznej wybranych stwardniałych zaczynów po 56 dniach hydratacji w temp. 20°C.

Wyniki badań podstawowych/normowych właściwości cementów przedstawiono na rysunkach 2-3.

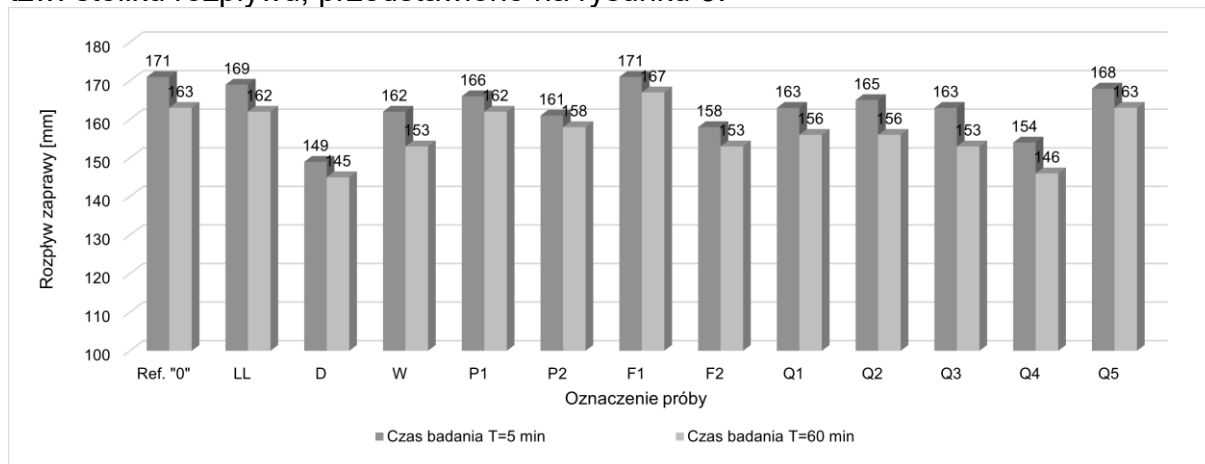


Rysunek 2. Zestawienie podstawowych właściwości przygotowanych do badań cementów CEM V/A(S-V) z różnymi składnikami drugorzędnymi

Zamiana 5% mieszanki 50/50 granulowanego żużla wielkopieczowego i popiołu lotnego krzemionkowego na składnik drugorzędny w większości przypadków nie spowodowała zmian w ilości wody niezbędnej do uzyskania konsystencji normowej badanych cementów. W przypadku części składników, które charakteryzowały się rozwiniętą powierzchnią wewnętrzną, jak w przypadku pucolan sztucznych uzyskanych w toku obróbki termicznej minerałów ilastych lub w przypadku pyłu krzemionkowego, odnotowano wzrost wodożądności nawet o 2 punkty procentowe, przy 5% udziale takiego składnika drugorzędnego. Nie stwierdzono jednak w tych przypadkach korelacji między wodożądnością badanych cementów, a ich powierzchnią właściwą badaną na aparacie Blaine'a. Znacznie silniejszy wpływ zaproponowanych składników drugorzędnych na właściwości cementów stwierdzono w przypadku analizy czasów wiązania i tak:

- cementy zawierające glinę kalcynowaną **Q1**, pył z recyklingu ceramiki czerwonej **Q2** oraz glinokrzemian **Q4** wykazały wyraźne opóźnienie początku czasu wiązania w odniesieniu do cementu referencyjnego o około 30 minut; w ich przypadku wydłużony został również czas pomiędzy początkiem i końcem wiązania.
- cementy zawierające pył otrzymany z betonu komórkowego **F2** oraz metakaolin **Q3** wykazały krótszy czas początku wiązania niż cement referencyjny, średnio o kwadrans; w obu tych przypadkach czas pomiędzy początkiem i końcem wiązania wydłużył się w odniesieniu do cementu referencyjnego jednak prawie o 100%.

Właściwości reologiczne cementów, poddane ocenie na zaprawach normowych zgodnie z normą EN 1015-3 po 5 i po 60 minutach od zakończenia mieszania składników, w postaci wyników oznaczeń średnic rozplywu stożków uzyskanych na tzw. stoliku rozplywu, przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Zestawienie wyników ocen konsystencji zapraw normowych wykonanych na cementach z różnymi składnikami drugorzędnymi.

Uzyskane wyniki badań konsystencji cementowych zapraw normowych wskazują, że stosunkowo niewielki udział składnika drugorzędnego jest w stanie istotnie wpłynąć na ich właściwości reologiczne. Należy podkreślić, że żaden ze składników drugorzędnych, zastępując mieszaninę granulowanego żużla i popiołu lotnego krzemionkowego w proporcjach 50/50, nie spowodował uzyskania bardziej ciekłej konsystencji niż w przypadku użycia do sporządzenia zaprawy cementu referencyjnego. Można powiedzieć, że neutralne właściwości w odniesieniu do konsystencji cementowej zaprawy normowej sporządzonej na spoiwie referencyjnym wykazały cementy zawierające LL, F1 i Q5. Neutralny efekt tych dodatków był obserwowany również po 60 minutach. Negatywny wpływ na konsystencję normowych zapraw stwierdzono w przypadku użycia cementów zawierających składniki drugorzędne: D, W, P2, F2, oraz Q4. W ich przypadku odnotowano zmniejszenie rozplywu stożków o 10 mm do nawet 20 mm, co jak na udział składników drugorzędnych w spoiwach wydaje się zmianą istotną, mogącą zostać odnotowaną przez odbiorców cementu podczas ich aplikacji. Największe spadki konsystencji pomiędzy 5 a 60 minutą od zakończenia mieszania składników odnotowano dla serii z popiołem W oraz pucolanami Q2 i Q3.

Badania wytrzymałości na ściskanie sporządzonych cementów przeprowadzono na próbkach zapraw normowych przy stosunku w/c wynoszącym 0,5, zgodnie z procedurą wskazaną w normie PN-EN 196-1. Wyniki badań w postaci wytrzymałości na ściskanie po 2 dniach i 28 dniach, jako wielkości normowe oraz dodatkowo po 1, 56 i 90 dniach, przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5. Zestawienie wyników badań wytrzymałości na ściskanie cementów wykonanych z różnymi składnikami drugorzędnymi po różnych okresach twardnienia.

Opis próbki	Wytrzymałość na ściskanie											
	1d [MPa]	% ref.	2d [MPa]	% ref.	7d [MPa]	% ref.	28d [MPa]	% ref.	56d [MPa]	% ref.	90d [MPa]	% ref.
Ref. "0"	5,7		10,1		23,8		48,4		54,5		62,3	
LL	6,5	114%	10,7	▲106%	24,5	103%	46,8	▼97%	54,6	100%	57,7	93%
D	7,0	123%	10,9	▲108%	26,1	110%	49,0	▲101%	54,2	99%	59,1	95%
W	7,7	135%	11,5	▲114%	25,0	105%	50,2	▲104%	56,6	104%	61,6	99%
P1	6,8	119%	11,2	▲111%	24,2	102%	46,7	▼96%	56,3	103%	59,1	95%
P2	6,6	116%	11,3	▲112%	23,1	97%	45,7	▼94%	53,6	98%	57,1	92%
F1	6,7	118%	10,5	▲104%	22,3	94%	44,5	▼92%	55,2	101%	59,6	96%
F2	6,3	111%	10,8	▲107%	21,9	92%	45,1	▼93%	56,0	103%	59,0	95%
Q1	7,9	139%	12,2	▲121%	30,0	126%	44,9	▼93%	51,3	94%	55,8	90%
Q2	7,4	130%	11,4	▲113%	26,2	110%	44,6	▼92%	53,7	99%	57,0	91%
Q3	6,9	121%	11,2	▲111%	26,9	113%	45,3	▼94%	52,0	95%	55,4	89%
Q4	7,2	126%	11,1	▲110%	28,0	118%	42,8	▼88%	49,2	90%	53,2	85%
Q5	7,1	125%	11,3	▲112%	25,0	105%	45,0	▼93%	51,9	95%	55,9	90%

Podstawowa ocena uzyskanych wytrzymałości na ściskanie, zarówno wczesnych dwudniowych jak i normowych 28-dniowych wskazuje, że wszystkie badane cementy można zakwalifikować do klasy wytrzymałości 42,5 o normalnej wytrzymałości wczesnej N, czyli dokładnie tak samo jak cement referencyjny. Uzyskane wyniki badań wytrzymałości na ściskanie cementów ze wszystkimi rodzajami składników drugorzędnych wskazują na wyraźny pozytywny efekt zwiększenia wytrzymałości wczesnej w porównaniu do cementu referencyjnego. W przypadku zastosowania pucolan z grupy Q wytrzymałości dwudniowe cementów z takimi dodatkami były wyższe od cementu referencyjnego od 10% do 21%, w przypadku pucolan P od 16% do 19%, a dla pyłów z recyklingu F od 11% do 18%. Obecność w składzie cementu w roli składnika drugorzędnego kamienia wapiennego, pyłu krzemionkowego oraz popiołu wapiennego spowodowało już minimalne wzrosty wytrzymałości na ściskanie po 2 dniach w odniesieniu do cementu referencyjnego, tj. odpowiednio o 6%, 8% i 14%. Zmiany wytrzymałości na ściskanie po 2 dniach twardnienia, jako wartości średnie z uzyskanych wyników pojedynczych, w wartościach bezwzględnych mieściły się w przedziale 0,5 do 1,5 MPa, co nie jest różnicą znaczącą, aczkolwiek zwracającą uwagę. Wyniki wytrzymałości normowej, tj. po 28-dniach twardnienia, niemal we wszystkich przypadkach użycia składnika drugorzędnego wskazują na uzyskiwanie wielkości niższych niż w przypadku cementu referencyjnego. Poziom obniżenia wytrzymałości normowej do pewnego stopnia odzwierciedla udział testowanych składników drugorzędnych w cementach (3-8), i tylko w jednym przypadku, materiału Q4, dochodzi do 12%.

Jedynie użycie pyłu krzemionkowego (D) oraz popiołu lotnego wapiennego (W) pozwoliło przełamać stwierdzony efekt i pozwolić uzyskać średnie wytrzymałości wyższe odpowiednio o 0,5 i 1,5 MPa od wytrzymałości właściwej dla cementu referencyjnego, co z uwagi wielkości różnic należy uznać, że praktycznie nie odnotowano zmian.

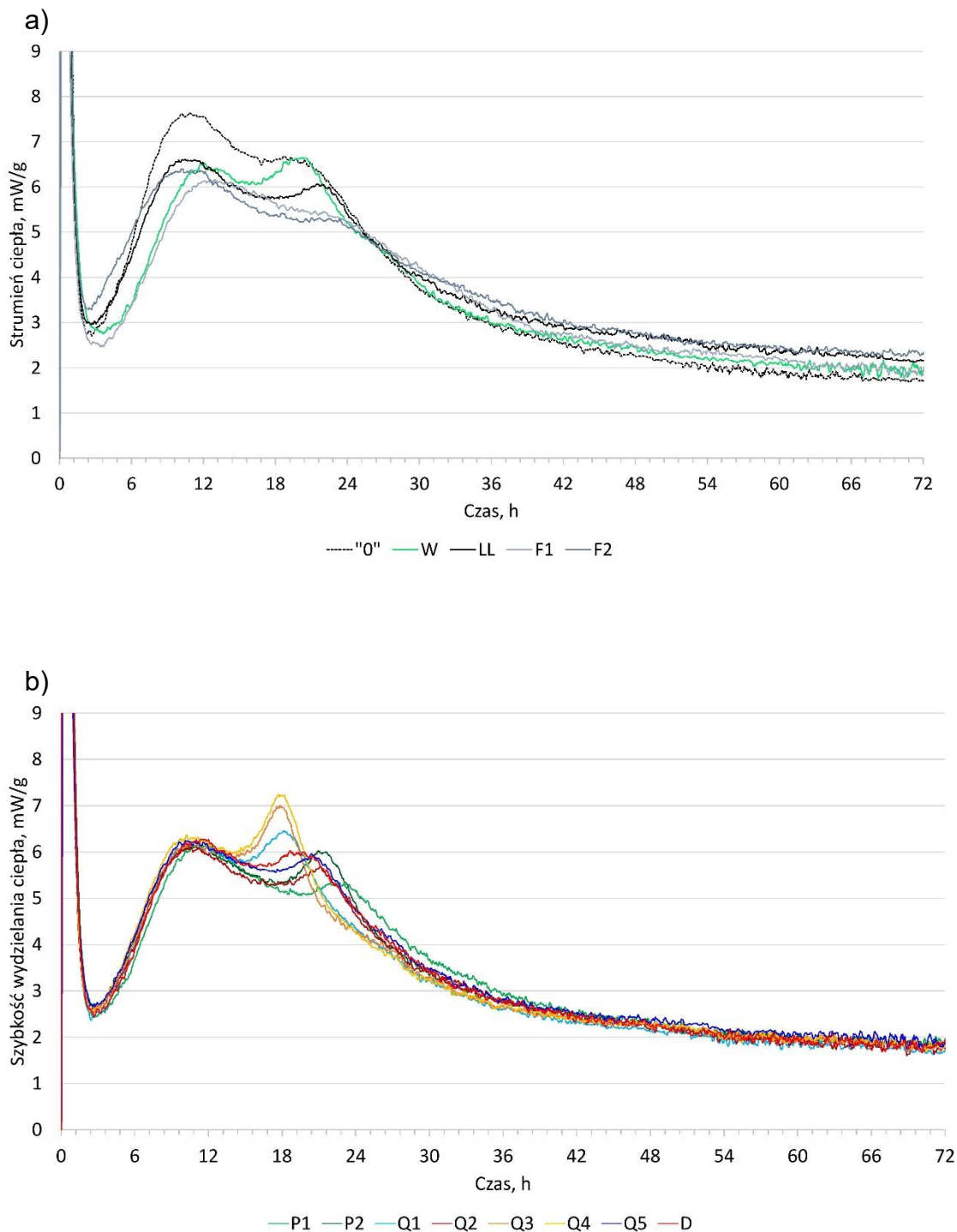
Wyniki badań wytrzymałościowych po długich czasach dojrzewania wykazały, że układ właściwy dla cementu referencyjnego, a zatem bez dodatku składnika drugorzędnego, wykazuje największy potencjał wzrostu wytrzymałości, a tym samym uzyskanie najwyższej wytrzymałości na ściskanie. Niektóre składniki użyte w ilości jedynie 5% masy składników głównych, szczególnie te, oznaczone jako Q, odpowiadały na obniżenia wytrzymałości w stosunku do cementu referencyjnego o 10 % i więcej. Nie podjęto jednak oceny przyczyn wystąpienia tak istotnie niższych wielkości wytrzymałości cementów z tymi składnikami.

4. Wyniki badań dodatkowych oraz dyskusja

Początkowo autorzy przewidywali wykonanie badań podstawowych właściwości bez zagłębiania się w analizy przebiegu procesów hydratacji, czy wpływu użytych materiałów jako składników drugorzędnych na rodzaj produktów hydratacji czy też ewentualnych kwestii trwałości takich cementów. Jednakże uzyskane wyniki okazały się na tyle zróżnicowane, że zdecydowano się na rozszerzeniu zakresu badań.

Wyniki z przeprowadzonych badań mikrokalorymetrycznych, w postaci zestawienia krzywych szybkości wydzielania ciepła hydratacji w czasie, zostały przedstawione na rysunku 5. Uzupełnieniem wyników jest zestawienie ilości wydzielonego ciepła w trzech zakresach czasu zaprezentowane w tablicy 5. Można stwierdzić, że rodzaj użytego składnika drugorzędnego ma wpływ na szybkość wydzielania ciepła, zarówno w zakresie czasu trwania okresu indukcji, jak również czasu występowania maksimum trzeciego efektu związanego ze wzrostem szybkości wydzielania ciepła, jak i jego intensywności. Zestawienie krzywych szybkości wydzielania ciepła cementów CEM V zawierających składniki drugorzędne wykazują w każdym przypadku mniejszy strumień wydzielania ciepła związany z właściwą hydratacją głównie alitu, pochodzącego z klinkieru cementowego. Jest to o tyle zaskakujące, że wszystkie przygotowane do badań cementy zawierały tę samą jego ilość – 40% masy składników głównych i drugorzędnych. Cementy zawierające składnik drugorzędny wykazują zbliżony poziom maksimum szybkości wydzielania ciepła właściwy dla drugiego piksu (związanego głównie z hydratacją alitu), jednak różnice pojawiają się głównie w czasie jego występowania. Dużą spójność w trwaniu okresu indukcji oraz czasie i wielkości maksimum wydzielania ciepła charakterystycznym dla drugiego efektu wykazują cementy zawierające składniki scharakteryzowane jako pucolanowe, a zatem P1, P2, D i Q1-5. Składnik W, zatem popiół wapienny, w niewielkim stopniu wydłużył o około godzinę czas wystąpienia maksimum drugiego efektu, czemu towarzyszyło również widoczne wydłużenie okresu indukcji, podczas gdy pył krzemionkowy D wykazał wpływ na skrócenie czasu trwania okresu indukcji, ale bez istotnego wpływu na czas i wielkość maksimum szybkości wydzielania ciepła w drugim piksu.

Składniki drugorzędne w największym stopniu wpłynęły na czas i intensywność wydzielania ciepła tzw. trzeciego maksimum wydzielania ciepła. Najszybciej, bo już po 18 godzinach, maksimum trzeciego efektu obserwowane jest w przypadku użycia pucolan oznaczonych jako Q4 i Q3 (odpowiednio „glinokrzemian” i metakaolinit). Najpóźniej, bo dopiero po około 22 godzinach, efekt ten towarzyszył obecności w cemencie składnika P1, tj. tufu wulkanicznego, ale też P2 i Q2. Efekt ten łączony jest z przyspieszeniem procesu hydratacji glinianu trójwapniowego, którego szybkość reakcji regulowana jest obecnością w fazie ciekłej między innymi poziomem stężenia jonów siarczanowych. Wymienione składniki, dające największe opóźnienie wystąpienia trzeciego maksimum, charakteryzują się największą zawartością alkaliów, głównie potasu. Najmniej intensywne efekty podczas głównego etapu reakcji, widoczne są po zastosowaniu naturalnej pucolany P1 mają przełożenie na najmniejszą ilość wydzielonego ciepła w pierwszej dobie. Pomimo początkowo większej aktywności cementu z Q1 i Q2, generują one najmniejsze ilości ciepła w późniejszym etapie reakcji, co wpłynęło na ich najniższe ciepła hydratacji. Wyraźnie większą aktywnością od ok. 40 godziny aż do końca pomiaru charakteryzuje się cement z Q5. Analizując przebieg krzywych na rysunku 5, pył krzemionkowy (D) wydaje się dawać efekt pośredni między Q1 a Q5. Pomimo niskiego poziomu zastąpienia S+V, różnice wśród dodatków z grupy pucolan po 72 godzinach wydają się istotne, na poziomie ok. 20-30 J/g, co stanowi nawet ponad 10% ciepła wydzielonego w tym czasie. Użycie popiołu wapiennego (W) sprawia, że ciepło hydratacji do 72 godziny nie odbiega znacząco od cementu referencyjnego - różnica wyniosła zaledwie 4%. Zastosowanie materiału oznaczonego jako F2 lub LL skutkowało nawet zwiększeniem ciepła hydratacji, lecz różnice pozostają na tyle niewielkie (2%), że można określić ich wpływ na obojętny w stosunku do zastępowanej mieszaniny S+V.



Rysunek 4. Krzywe szybkości wydzielania ciepła podczas hydratacji cementów z dodatkiem drugorzędnym **a)** w postaci składników wprowadzających wyraźny udział wapnia, w tym cement referencyjny **b)** w postaci pucolan naturalnych i sztucznych, ($w/c = 0,5$).

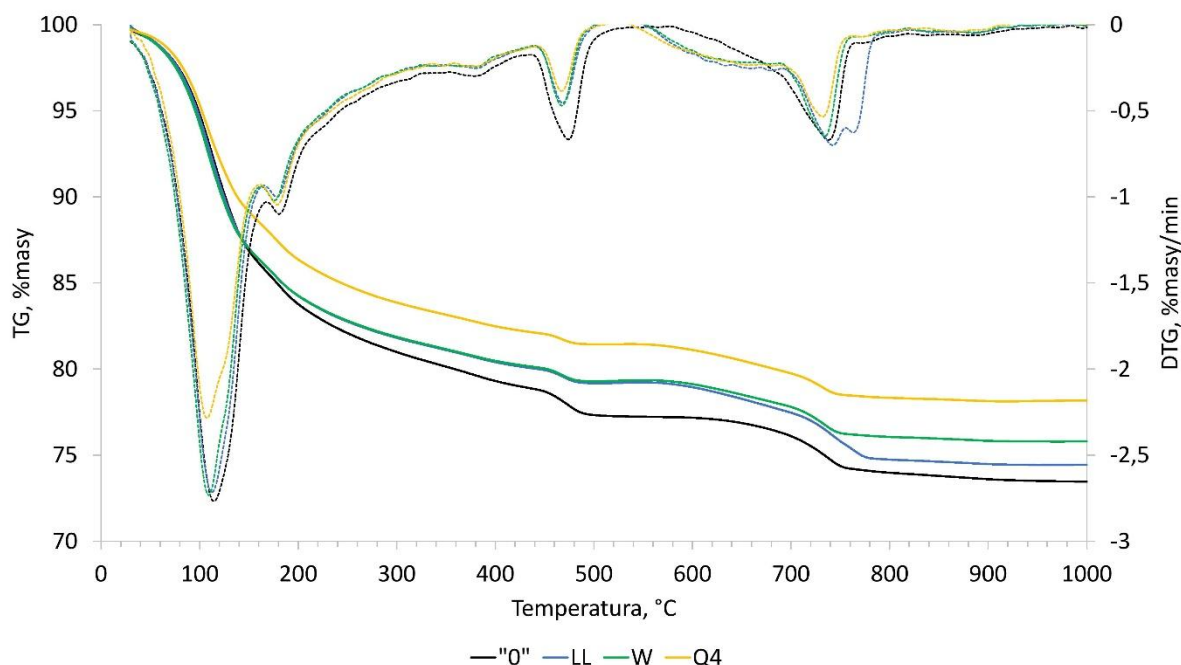
Tablica 6. Zestawienie sumarycznych ilości wydzielonego ciepła w czasie do 72 godzin hydratacji cementów ($w/c = 0,5$).

Składnik drugorzędny użyty w cemencie	Ciepło hydratacji cementu, J/g		
	24 h	41 h	72 h
Ref. "0"	155	215	277
W	138	198	267
LL	143	206	283
Q1	133	184	245
Q2	130	184	247
Q3	134	187	250
Q4	138	190	254
Q5	135	190	257
D	133	188	251
P1	125	184	249
P2	134	188	252
F1	126	191	261
F2	137	203	282

Wybrane cementy, dające korzystne rezultaty pod kątem cech wytrzymałościowych (W, LL), jak również cement referencyjny, poddano hydratacji pod kątem ilościowej oceny w zakresie udziału produktów hydratacji.

Dla porównania, wyniki zestawiono z cementem zawierającym materiał Q4 - dający najmniej korzystny efekt wytrzymałościowy. Na rysunku 6 przedstawiono krzywe TG (linia ciągła) oraz DTG (linia przerywana) uzyskane w efekcie analizy termicznej zaczynów ($w/c = 0,5$) po 56 dniach hydratacji. Wyniki wskazują na niewielkie, w odniesieniu do cementu referencyjnego, różnice w zakresie ubytków masy odnotowane do temp. 200°C w trakcie ogrzewania próbek na bazie cementu z LL lub W, które można powiązać z dehydratacją fazy C-S-H, ettringitu oraz uwodnionych karboglinianów wapnia. Użycie kamienia wapiennego lub popiołu wapiennego daje również porównywalne efekty pod kątem udziału wodorotlenku wapnia (średnio 3,1%), biorąc pod uwagę dokładność analizy TG. Użycie jako składnika drugorzędnego Q4 skutkowało obecnością portlandytu w najmniejszym udziale - spośród analizowanych próbek (2,5%), jednak nie przełożyło się to na większe ubytki masy w zakresie charakterystycznym dla dehydratacji m.in. fazy C-S-H. W pewnym stopniu tłumaczy to zaobserwowane pogorszenie cech wytrzymałościowych po dłuższym okresie twardnienia. Dość oczywistym skutkiem wprowadzenia kamienia wapiennego (LL) jest wyraźnie większy udział węglanów w zaczynie z tym dodatkiem, przeliczony na udział CaCO_3 - 6,2%. Nie ma to jednak przełożenia na możliwe większe ubytki masy związane z odwodnieniem karboglinianów (180-190°C), we wszystkich próbkach są na stałym poziomie. Jednocześnie, m.in. obecność faz typu AFm z udziałem jonów węglanowych może częściowo wyjaśniać widoczne różnice w charakterystyce pików związanych z rozkładem węglanów. Efekt ten nie był dodatkowo weryfikowany lecz

wyduje się istotny, biorąc pod uwagę stopień zastąpienia S+V składnikiem drugorzędnym.



Rysunek 5. Krzywe TG/DTG wybranych próbek zaczynów cementowych po 56 dniach hydratacji (w/c = 0,5)

Tablica 7. Wyniki analizy TG

Składnik drugorzędny użyty w cemencie	Ubytki masy w 30-200°C, %	Obliczona zawartość, %	
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃
Ref. "0"	15,9	5,6	4,8
LL	15,7	3,2	6,2
W	15,5	3,0	4,0
Q4	13,4	2,5	3,2

Kwestia trwałości cementów z różnymi składnikami drugorzędnymi została poddana próbie oceny w aspekcie odporności zapraw normowych na karbonatyzację. Ze względu na wymiary próbek i potencjalnie możliwą dużą głębokość skarbonatyzowanej warstwy zakładaną przy tak niskiej zawartości klinkieru zdecydowano, że pomiary zostaną wykonane po 7, 14 i 28 dniach oddziaływania środowiska z 3% stężeniem CO₂ zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN 12390-12 [9]. Badaniom poddano próbki cementowych zapraw normowych po 90 dniach dojrzewania w wodzie i wstępnym 14-dniowym sezonowaniu w warunkach wilgotności względnej 60% w temp. 20°C.

Analiza zmian głębokości karbonatyzacji poszczególnych próbek przy uwzględnieniu możliwych błędów pomiarowych, a tym samym niepewności pomiarów, pozwala na generalne stwierdzenie, że praktycznie wszystkie badane próbki zapraw wykonanych

w oparciu o przygotowane cementy charakteryzują się podobną odpornością na karbonatyzację niezależnie od rodzaju użytego składnika drugorzędnego. Na tle średniej i w odniesienia do cementu referencyjnego wyróżniają się jednak dwa cementy: zawierający składnik Q4 dla którego ustalona stała szybkości karbonatyzacji była większa o 17% w odniesieniu do cementu referencyjnego oraz cement zawierający pył z recyklingu F1, który wykazał najmniejszą szybkość karbonatyzacji, mniejszą od cementu referencyjnego o około 10% - Tablica 7. Ponad przeciętna szybkość karbonatyzacji cementu zawierającego składnik Q4 wykazuje dużą korelację z niskim udziałem uwodnionych produktów hydratacji cementu, jak również najniższą wytrzymałością na ściskanie po 28 dniach dojrzewania.

Tablica 8. Wyniki badań odporności cementowych zapraw normowych na karbonatyzację po 28 dniach wstępnego dojrzewania w wodzie.

Składnik drugorzędny użyty w cemencie	Głębokość karbonatyzacji			Stała szybkości karbonatyzacji K_{AC} [mm/ $\sqrt{\text{dni}}$]
	7d [mm]	14d [mm]	28d [mm]	
Ref. "0"	4,7	7,8	10,3	1,21
LL	5,1	7,9	10,7	1,25
D	5,7	7,3	10,7	1,21
W	4,3	8,6	10,7	1,31
P1	4,1	9,3	10,5	1,31
P2	6,1	8	10,2	1,16
F1	5,6	7,9	9,3	1,08
F2	4,6	8,3	10,2	1,23
Q1	4,8	6,7	10,7	1,23
Q2	5,3	7,6	11,1	1,28
Q3	5,3	6,3	11,2	1,24
Q4	4,7	7,9	12	1,41
Q5	4,5	9,4	10,2	1,27

5. Wnioski

Wprowadzenie składnika drugorzędnego do cementu o niskiej zawartości klinkieru może być atrakcyjne nie tylko z punktu widzenia uzyskania odpowiedniego zamiennika dla trudnych do zdobycia w przyszłości podstawowych surowców takich jak popiół lotny krzemionkowy V i żużel wielkopiecowy S, ale może przede wszystkim ciekawym przyczynkiem do kształtowania dodatkowych właściwości cementu takich jak wytrzymałości wczesne, ciepło hydratacji czy też odporność na karbonatyzację.

Przyszłościowe spojrzenie na inne mniej popularne składniki mineralne cementu jest obecnie krokiem niezbędnym do realizacji celów związanych z obniżeniem emisyjności cementu i produkcji cementów o zupełnie innych składach (być może rozwoju cementów trzyskładnikowych) przy zachowaniu ustalonych właściwości. Jak pokazują prezentowane wyniki badań, najciekawszym i najbardziej optymalnym kosztowo rozwiązaniem w kwestii dodatku drugorzędnego pozostaje stosowany od wielu lat kamień wapienny zmielony do odpowiedniego uziarnienia. Pomimo niskiej reaktywności tego rodzaju materiału, duży wpływ na niektóre właściwości cementów ma szeroko opisywany w literaturze efekt zarodnikowania fazy C-S-H, ale też możliwość tworzenia karboglinianów nie tylko ze składnikami glinianowymi pochodzącymi z klinkieru.

W przypadku pozostałych składników zastosowanych jako drugorzędne, pożądanym efektem jest zwiększenie wytrzymałości wczesnych cementu dochodzące nawet do 20% w stosunku do cementu nie zawierającego takiego dodatku. Z punktu widzenia kolejnych eksperymentów z tego typu materiałami, ciekawą może być kontynuacja badań nakierowana na substytucję klinkieru, jednakże w nieco innej proporcji składników, i być może dla innych rodzajów cementów. To ciekawy kierunek poszukiwań w kontekście zarówno nowych jak i znanych dodatków mineralnych.

6. Literatura

- [1] PN-EN 197-1:2012 Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [2] PN-EN 197-5:2021-5 Cement. Część 5: Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/C-M i cement wieloskładnikowy CEM VI
- [3] PN-EN 197-6:2023 Cement. Część 6: Cement z materiałów budowlanych pochodzących z recyklingu.
- [4] Deklaracje środowiskowe III typu – EPD cementy CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV, CEM V produkowane w Polsce opracowane przez Instytut Techniki Budowlanej ITB (Piasecki M.) opracowane na zlecenie Stowarzyszenie Producentów Cementu w Polsce.
- [5] Informator SPC 2024 – Przemysł cementowy w liczbach - [//www.polskicement.pl/informatory/2024](http://www.polskicement.pl/informatory/2024)
- [6] [PN-EN 196-2:2013-11 Metody badania cementu - Część 2: Analiza chemiczna cementu](#)
- [7] PN-EN 1015-3:2000 Metody badań zapraw do murów - Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplywu)
- [8] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości
- [9] PN-EN 12390-12:2020-06 – Badania betonu – Część 12: Oznaczanie odporności betonu na karbonatyzację – Przyspieszona metoda karbonatyzacji
- [10] Kurdowski W. Chemia cementu i betonu rok wydania: 2010, ISBN: 978-83-91315-24-8
- [11] Beton. Technologie i metody badań. Praca zbiorowa, redakcja naukowa prof. Jan Deja, Kraków 2020.

mgr inż. Piotr Fudalej*
dr inż. Michał Wieczorek*

*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych

Alternatywne dodatki z recyklingu do betonu samozagęszczalnego

Alternative additives for recycled self-compacting concrete.

Streszczenie

Beton SCC musi zawierać w swoim składzie duże ilości frakcji pylastych, aby uzyskać odpowiednie właściwości reologiczne. Sposobem na uzupełnienie ich ilości w mieszance SCC jest użycie zwiększonej ilości cementu i/lub dodatków. Zwiększenie ilości cementu nie jest rozwiązaniem najlepszym z uwagi na dużą emisyjność CO₂ przy produkcji cementu oraz koszty produkcji betonu. Drugie rozwiązanie, tj. stosowanie odpowiednich dodatków do betonu jest rozwiązaniem lepszym, powszechnie stosowanym. Z uwagi na duże wykorzystanie żużli oraz popiołów do produkcji cementu, producenci betonu mają ograniczony dostęp do ww. dodatków. W związku z tym jednym ze składników betonu SCC jest mączka wapienna.

Mączka wapienna jest surowcem pochodzenia naturalnego, którego uzyskanie nie jest obojętne dla środowiska naturalnego. Istnieje tendencja do ograniczania stosowania surowców naturalnych. Jednym ze sposobów, aby uzyskać beton wpływając w jak najmniejszym stopniu na środowisko naturalne jest stosowanie dodatków pochodzących z recyklingu.

Celem projektu była ocena możliwości zagospodarowania odpadów powstających u przetwórców i producentów materiałów budowlanych do wykorzystania w betonie SCC, jako alternatywa dla typowych dodatków. Wykorzystane odpady pochodziły z produkcji materiałów budowlanych do produkcji, której używano naturalnych surowców.

Zostały wytypowane 2 surowce dla których zostały wykonane badania fizyczne i chemiczne zgodnie z przedmiotowymi normami a następnie wykonano betony SCC. Przeprowadzono badania w celu określenia wpływu nowych surowców na właściwości mieszanek i stwardniałego betonu. Zastosowane zostały pyły mineralne uzyskane z obróbki skał magmowych oraz osadowych.

Dokonano porównania betonów w których składzie były dodatki alternatywne z referencyjnym betonem SCC, który zawierał mączkę wapienną.

Pracę podjęto z uwagi na realizację założeń strategii zrównoważonego rozwoju. Działania te podejmowane są zgodnie z inicjatywą „Fit for 55”, która zakłada, że do 2030 roku Unia Europejska zredukuje emisję CO₂ o 55%.

W związku z powyższym istnieje zainteresowanie pozyskaniem surowca pochodzenia alternatywnego, w celu zastąpienia, naturalnych surowców. Jest to jeden ze sposobów obniżenia śladu węglowego w betonie.

Abstract

SCC concrete must contain large amounts of dust in its composition in order to obtain appropriate rheological properties. The way to supplement it in the SCC mixture is the use of increased amounts of cement or additives. Increasing the amount of cement is not the best solution due to the high CO₂ emissions during cement production and costs associated with it. The second solution, i.e. using appropriate additives for concrete is more commonly used solution. Because of the usage of slags and ashes for the production of cement, concrete producers have limited access to the above additives, therefore, one of the ingredients of SCC concrete is limestone flour.

Limestone flour is a raw material of natural origin, which is not neutral to the environment. There is a tendency to limit the use of natural raw materials. One way to get concrete impacting as little as possible the environment is the use of recycled additives.

The aim of the project was to assess the possibilities of managing the waste generated by processors and producers of building materials for use in self-compacting concrete, as an alternative to typical additives. Used waste came from the production of building materials, where natural materials were processed.

Two raw materials were selected for which physical and chemical tests were performed in accordance with the standards in question, also SCC concretes were made.

Tests were carried out on the SCC concretes, in order to determine the impact of the new raw materials on properties of SCC. The project's result allowed for preliminary specification of the suitability of waste additives for the production of SCC concrete. Mineral dust obtained from the processing of igneous and sedimentary rocks was used.

A comparison was made of concretes containing alternative additives with the reference of SCC concrete, which contained limestone powder. The work was undertaken due to the implementation of the sustainable development strategy. These activities are undertaken in line with the "Fit for 55" initiative, which assumes that by 2030, the European Union will reduce CO₂ emissions by 55%.

That is why, there is an interest in obtaining raw materials of alternative origin instead, hence reducing the carbon footprint of concrete.

1. Wprowadzenie

Beton samozagęszczalny jest stosowany w nowoczesnych konstrukcjach, zwłaszcza takich gdzie zastosowane jest bardzo gęste zbrojenie uniemożliwiające układanie betonu w sposób standardowy czyli przez mechaniczne zagęszczanie [1,2,4]. Po raz pierwszy został opracowany w Japonii pod koniec lat 80-tych przez H. Okamurę i był stosowany w konstrukcjach w Japonii [1,2]

Istotą betonu SCC są specyficzne właściwości reologiczne mieszanki betonowej. Dzięki takim właściwościom mieszanka SCC ma zdolność całkowitego i szczelnego wypełnienia grawitacyjnego formy, nawet w obecności gęstego zbrojenia [1-4]. Posiada także zdolność do samodzielnego wydalenia niepożądanych pęcherzyków powietrza, z zachowaniem jednorodności struktury. Beton SCC musi charakteryzować się właściwą urabialnością.

Na urabialność mieszanki betonowej (zwłaszcza w betonie SCC) wpływają jej parametry reologiczne. Właściwości reologiczne mieszanek betonowych zależą od

bardzo wielu czynników m.in. od rodzaju i ilości dodatku, wskaźnika W/S, domieszek – głównie superplastyfikatora oraz domieszki napowietrzającej, a także innych czynników np. temperatury [5,6].

Samorzutne wydalenie powietrza przez mieszankę, jako warunek jej samozagęszczania polega na wypływie pęcherzyków powietrza pod wpływem siły wyporu. Siła wyporu rośnie ze wzrostem objętości pęcherzyka. Wprowadzenie domieszki napowietrzającej dzięki bardzo małej średnicy pęcherzyków powietrza powoduje, że nie wydostają się one z zaczynu mieszanki SCC dzięki jej lepkości, kształtując strukturę stwardniałego betonu [5].

Właściwy dobór domieszek ma ogromne znaczenie przy uzyskaniu właściwej reologii mieszanek SCC, zwłaszcza na kompatybilność układu cement – superplastyfikator [5].

Dodatki mineralne mają bardzo duży wpływ na właściwości mieszanki betonowej oraz stwardniałego betonu [1-4,7]. W chwili obecnej trwają poszukiwania nowych, alternatywnych dodatków do betonu, zastępując surowce, których zaczyna brakować tj. popioły, żużle, pyły krzemionkowe. Istnieje także potrzeba zastąpienia dodatku jakim jest naturalna mączka wapienna surowcem alternatywnym z uwagi na ograniczenie redukcji CO₂, kosztu samej mączki wapiennej jak również po to, aby zasoby naturalne służyły jak najdłużej przyszłym pokoleniom.

Dorobek badawczy wg [8] określający wpływ dodatków i domieszek na właściwości reologiczne mieszanek nie jest jeszcze do końca poznany. Jego przegląd i podsumowanie zawarto w [9]. Prac, które opisywałyby zjawiska zachodzące wewnątrz układu cement – dodatek pyłów z przetwórstwa kruszyw – domieszka, w kontekście reologii, oraz zastosowań w betonie SCC jest niewiele.

W technologii betonu samozagęszczalnego dodatki mineralne są niezbędne z uwagi na wymaganą zawartość frakcji pyłowych, która wynosi od 380 do nawet 600 kg/m³ [1,4]. Pozwalają one uzyskać odpowiednią reologię mieszanki betonowej [1-4].

Według normy PN-EN 206+A2:2021-08 dodatki są to drobnoziarniste składniki stosowane w celu poprawy pewnych właściwości lub uzyskania specjalnych cech betonu. Norma rozróżnia dwa typy dodatków nieorganicznych:

- Typ I – prawie obojętne: kruszywa wypełniające zgodne z PN-EN 12620 [7] lub PN-EN 13055 oraz barwniki zgodne z PN-EN 12878
- Typ II – o właściwościach pucolanowych lub utajonych właściwościach hydraulicznych: popioły lotne zgodne z PN-EN 450-1, pyły krzemionkowe zgodne z PN-EN 13263-1 żużle wielkopieczowe zgodne z PN-EN 15167-1. Zaproponowane dodatki tj. pyły pochodzące ze skał magmowych oraz osadowych wskazują, że mogą być wykorzystane w betonach SCC.

Istnieją wyniki badań z wykorzystaniem mączki granitowej [10]. Wg autorów [10] dodatek mączki granitowej do betonu SCC zmniejsza „bleeding” i segregację. Autorzy [10] wykazali również optymalną ilość mączki granitowej jako zamiennik części cementu, która wynosi 10 %. Wg autorów [11,12] zastosowanie mączek kamiennych może być bardzo szerokie w technologii betonu, oraz uzasadnione ekonomicznie.

W Polsce beton SCC produkowany jest w niewielkim stopniu (ok 1-2%) z wykorzystaniem głównie w realizacji inwestycji, gdzie niemożliwe jest zastosowanie betonu zwykłego z przyczyn technicznych tj prawidłowego zagęszczenia. Jednym z przykładów takiego wykorzystania betonu SCC w Polsce jest wykonanie mostu Zamkowego w Rzeszowie przez rzekę Wisłok, czy też budowa City Forum II Multiplex w Gdańsku oraz budowa tunelu Wisłostrady w Warszawie opisane w [13]. Obok

zastosowania betonu SCC w budownictwie kubaturowym beton SCC znajduje również zastosowanie w prefabrykacji betonowej [14].

Prefabrykacja betonowa umożliwia wykonanie prefabrykatów w bardzo wysokim reżimie technologicznym z uwagi na to że beton jest wykonywany na miejscu, w zakładzie. W związku z tym producent ma bardzo duży wpływ na m. in. proces dojrzewania, proces układania itd. Stąd prefabrykacja jest niezastąpiona przy produkcji takich elementów jak np. systemy wodno – kanalizacyjne, słupy, czy elementy drogowe. Stosowanie betonu SCC w tego typu produkcji jest coraz szersze [15,16,17]. Autorzy [16] wykazali, że zastosowanie betonu SCC w prefabrykacji jest uzasadnione ekonomicznie, a stosowanie pyłów z przetwórstwa kruszyw mogłoby tylko tą rentowność jeszcze poprawić. Nie bez znaczenia jest także to, że wykorzystując mączki kamienne inne niż mączki wapienne z przetwórstwa kruszyw ochraniaimy środowisko naturalne.

2. Metody badań

W ramach pracy wykonano badania surowców, mieszanek SCC czy też stwardniałego betonu przy wykorzystaniu polskich norm.

Dla cementu określono: czas wiązania, zmianę objętości, powierzchnię właściwą, wytrzymałość na ściskanie i zginanie, części nierozpuszczalne, straty prażenia, zawartość SO_3 , zawartość CL^- .

Dla dodatków stosowanych w betonie wykonano analizę XRF, wykonano zdjęcia przy pomocy mikroskopu skaningowego, określono gęstość właściwą wg PN-EN 196-6 oraz powierzchnię właściwą PN-EN 196-6.

Dla kruszyw określono skład ziarnowy oraz gęstość właściwą.

Badania SEM wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową firmy Thermo Scientific, model Quattro S.

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

Koncepcja betonu SCC wskazuje na stosowanie dużych ilości frakcji pylastych. Z przeglądu literatury wynika [1-4,7], że dodatki mają przede wszystkim rolę lepkościotwórczą (reologia mieszanki) oraz doszczelniającą. Dla mieszanki SCC koniecznym jest wykonanie dodatkowych badań dedykowanych dla mieszanek SCC.

Dla wszystkich zarobów mieszanki betonowej wykonano następujące badania: zawartość powietrza wg PN-EN 12350-7; wskaźnik przepływalności (dla 2 prętów) metodą pojemnika L-box wg PN-EN 12350-10. Zastosowano wariant z 2 prętami. Mierzona objętość mieszanki przepływa poziomo pomiędzy pionowymi gładkimi prętami zbrojenia. Mierzy się wysokość mieszanki H1 w części pionowej i H2 w części poziomej i oblicza stosunek H2/H1.

Określono również średnicę rozptywu SF, czas T_{500} wg normy PN-EN 12350-8. Norma precyzuje procedurę określania maksymalnego rozptywu mieszanki SF i czasu rozptywu T_{500} do średnicy 500 mm. Maksymalna wielkość ziarna nie może przekraczać 40 mm. Określono także wskaźnik VSI wg ACI 237R-07.

Przy określaniu ilości dodatku stosowano skalę VSI do oceny stabilności mieszanki wg ACI 237R-07. Metoda ta polega na ocenie wizualnej mieszanki betonowej po jej badaniu testem rozptywu. Ocenę wg skali VSI przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skala VSI do oceny stabilności mieszanki.

Stopień	Ocena	Kryteria
0	bardzo stabilna	brak oznak segregacji i odsączania
1	stabilna	stabilna niewielkie odsączanie, brak otoczki zaprawy, brak skupiska kruszywa grubego
2	niestabilna	niestabilna niewielkie ślady otoczki zaprawy (<10 mm) lub zgromadzonego kruszywa, lub jednego i drugiego
3	bardzo niestabilna	bardzo niestabilna wyraźna segregacja, duża otoczka zaprawy (>10 mm) i skupisko kruszywa w centrum rozpluw

Zakres badań stwardniałego betonu obejmował następujące oznaczenia: wytrzymałość na ściskanie po 2, 7, 14, 28 i 56 dniach określono na kostkach o wymiarach (150×150×150) mm zgodnie z normą PN-EN 12390-3. Mrozoodporność betonu oznaczono metodą stopnia wewnętrznego zniszczenia betonu i zewnętrznej destrukcji, poprzez ocenę spadku wytrzymałości, ubytku masy i oceny wizualnej dla stopnia mrozoodporności betonu F150 wg normy PN-B-06265. Wykonano również badania nasiąkliwości wytworzonych betonów wg normy PN-88/B-06250. Badanie wodoszczelności wykonano 2 metodami, metodą wg PN-EN 12390-8, oraz wg PN-88/B-06250 – norma ta posiada status normy wycofanej z katalogu PKN. Założono stopień wodoszczelności W8. Badanie ścieralności wykonano metodą Böhmego wg PN-EN 13892-3. Badanie karbonatyzacji wykonano wg EN 12390-12, w którym to badaniu próbki przechowuje się przez okres 70 dni w atmosferze 3% CO₂.

Próbki pielęgnowano w warunkach normowych wg PN-EN 12390-2.

Przeprowadzone badania miały za zadanie wykazać ewentualną przydatność składników alternatywnych do zastosowań w betonie SCC. W przeprowadzonych badaniach zamieniano mączkę wapienną, która jest powszechnie stosowana do tego celu, pyłami pochodzącymi z przetwórstwa kruszyw. Zastosowano pyły mineralne uzyskane z obróbki skał magmowych oraz osadowych. W chwili obecnej firmy produkujące kruszywa borykają się z problemem zagospodarowania pyłów poprodukcyjnych. Z reguły jest to materiał czysty, o składzie chemicznym porównywalnym ze skałą macierzystą, natomiast z uwagi na duże rozdrobnienie nie znajduje zastosowania w betonie w odpowiednio dużej skali.

3. Zastosowane materiały do badań i ich charakterystyka

Cementy

Zastosowano cementy CEM II/B-S 42,5 R-NA oraz cement CEM II/B-M(V-LL)32,5 R gdzie oznaczono próbki jako B-S oraz V-LL.

Przy wyborze cementów do badań kierowano się zasadą, że musi być on szeroko wykorzystywany przez producentów betonu i produkowany przez większość

cementowni w kraju. W tabeli 1 oraz 2 przedstawiono wyniki badań wykorzystanych cementów.

Tabela 1. Właściwości cementu CEM II/B-M(V-LL)32,5R

CEM II/B-M(V-LL)32,5R												
H ₂ O [%]	Czas wiązania		Zmiana objętości [mm]	Pow. właściwa [cm ² /g]	Wytrzymałość na ściskanie		Wytrzymałość na zginanie		Części nierozp. [%]	Strata prażenia [%]	SO ₃ [%]	Cl ⁻ [%]
	Początek [min]	Koniec [min]			2 dni [MPa]	28 dni [MPa]	2 dni [MPa]	28 dni [MPa]				
28,1	195	220	0	4486	20,9	46,9	4,1	7,5	4,82	13,04	2,78	0,035
wg PN-EN 196-3				wg PN-EN 196-6	wg PN-EN 196-1				wg PN-EN 196-2			

Tabela 2. Właściwości cementu CEM II/B-S 42,5 R-NA

CEM II/B-S 42,5R-NA												
H2O [%]	Czas wiązania		Zmiana objętości [mm]	Pow. właściwa [cm²/g]	Wytrzymałość na ściskanie		Wytrzymałość na zginanie		Części nierozp [%]	Strata prażenia [%]	SO ₃ [%]	Cl ⁻ [%]
	Początek [min]	Koniec [min]			2 dni [MPa]	28 dni [MPa]	2 dni [MPa]	28 dni [MPa]				
30,5	215	245	0	4499	22,9	60,2	4,5	8,3	0,36	1,54	2,33	0,03
wg PN-EN 196-3				wg PN-EN 196-6	wg PN-EN 196-1				wg PN-EN 196-2			

Dodatki

Zastosowano dodatki tj. pyły pochodzące z przetwórstwa kruszyw ze skał osadowych (dodatek A), pyły pochodzące z przetwórstwa kruszyw ze skał magmowych (dodatek C), mączkę wapienną (oznaczono jako „0”)

Zastosowano typową mączkę wapienną stosowaną przez producentów betonu

Produkt powstający na bazie surowca wapiennego, zawierający:

> 95% węglanu wapnia

< 1,5% krzemionki

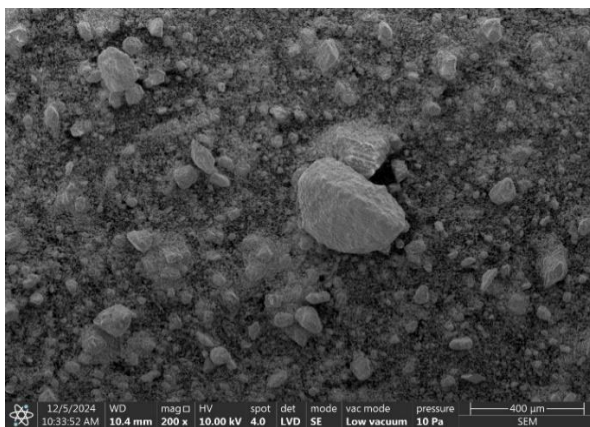
< 2,0% węglanu magnezu

W tabeli 3 przedstawiono analizę XRF zastosowanych dodatków.

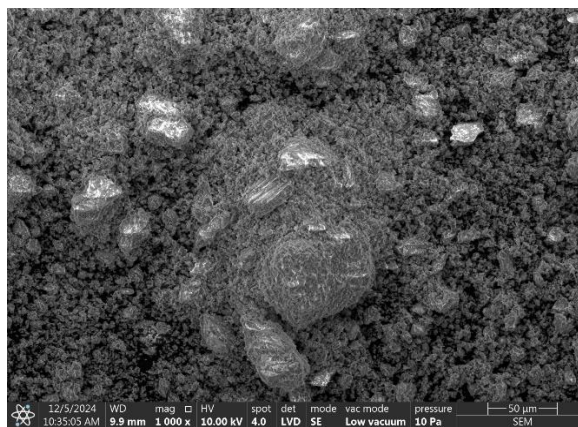
Tabela 3. Analiza XRF pyłów pochodzących z obróbki skał osadowych (dodatek A), magmowych (dodatek C) oraz mączki wapiennej (dodatek „0”)

Badana cecha		Identyfikacja metody badawczej	Wyniki badania		
			Mączka wapienna	Dodatek A pyły osadowe	Dodatek C pyły magmowe
Strata prażenia [%]		PN-EN 196-2:2013-11	43,72	1,97	0,34
Analiza chemiczna spektralna metodą XRF [%]	SiO ₂	PN-EN ISO 12677:2011 PN-EN 196-2:2013-11, p.5	0,491	89,231	73,532
	Al ₂ O ₃		0,115	5,875	13,228
	Fe ₂ O ₃		0,067	0,936	2,160
	CaO		54,991	0,054	1,688
	MgO		0,468	0,125	0,442
	SO ₃		0,014	0,001	0,004
	Na ₂ O		0,051	0,00	3,425
	K ₂ O		0,027	1,155	4,690
	P ₂ O ₅		0,003	0,086	0,117
	TiO ₂		0,007	0,482	0,268
	Mn ₂ O ₃		0,009	0,007	0,057
	SrO		0,026	0,013	0,020
	ZnO		0,013	0,090	0,028

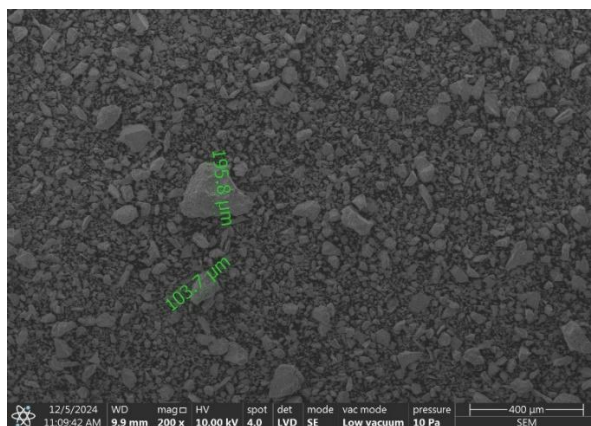
Na rysunkach 1-6 przedstawiono mikrostrukturę próbek mączki wapiennej, pyłów pochodzących z przeróbki skał osadowych oraz pyłów pochodzących ze skał magmowych



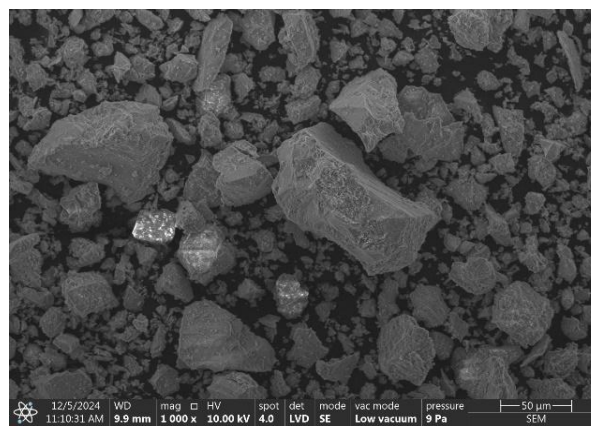
Rys. 1. Mączka wapienna 200 x



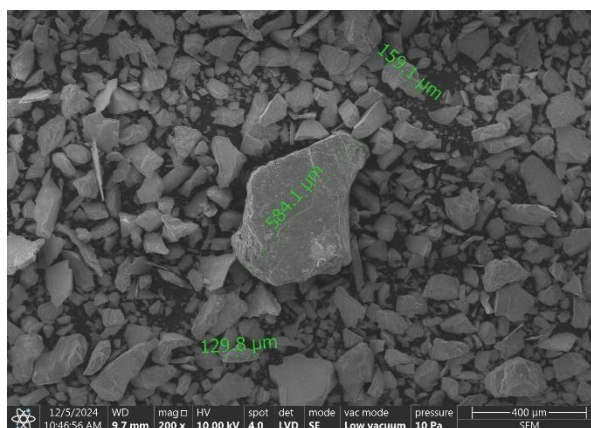
Rys. 2. Mączka wapienna 1000 x



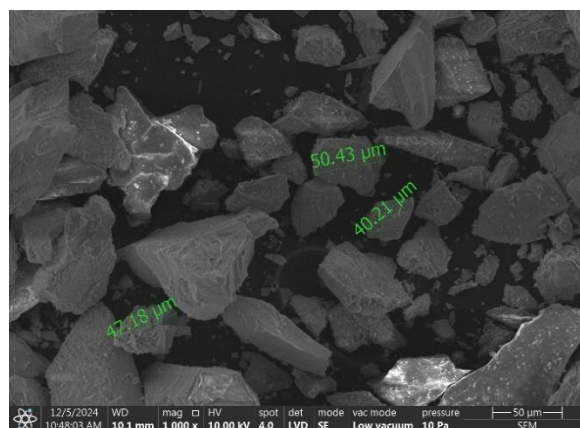
Rys. 3. Pyły osadowe 200x (dodatek A)



Rys. 4. Pyły osadowe 1000 x (dodatek A)



Rys.5. Pyły magmowe 200x (dodatek C)



Rys.6. Pyły magmowe 1000 x (dodatek C)

Określono gęstość właściwą oraz powierzchnię właściwą zastosowanych pyłów mineralnych do betonu. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Zestawienie gęstości właściwej oraz powierzchni wg Bleine'a zastosowanych pyłów mineralnych

LP	Surowiec	Gęstość właściwa [kg/dm ³]	Powierzchnia właściwa [cm ² /g]
		wg PN-EN 196-6:2019-01	
1	Mączka wapienna	2,72	5190
2	Pyły pochodzenia osadowego (dodatek A)	2,67	2960
3	Pyły pochodzenia magmowego (dodatek C)	2,67	1020

Kruszywa

Do przygotowania próbek betonowych zastosowano kruszywa zgodne z wymaganiami normy PN-EN 12620 +A1:2010: piasek płukany 0/2 oraz żwir 2/8 i 8/16.

Skład ziarnowy zastosowanych kruszyw przedstawiono w tabeli 5.

Gęstość właściwa zastosowanych kruszyw wynosiła: piasek = 2,65 [kg/dm³]; żwir 2/8 = 2,64 [kg/dm³]; żwir 8/16 = 2,64 [kg/dm³].

Tabela 5. Skład ziarnowy kruszyw wg PN-EN 933-1:2012.

Sito	Udział [%]		
	Piasek płukany 0/2	Żwir 2/8	Żwir 8/16
0,063	0,9	0,0	0,0
0,125	10,3	0,0	0,0
0,25	62,0	0,0	0,0
0,5	22,5	0,0	0,0
1,0	4,0	5,1	0,0
2,0	0,3	22,9	0,2
4,0	0,0	65,2	2,9
8,0	0,0	6,8	86,6
16,0	0,0	0,0	10,4
32,0	0,0	0,0	0,0

Woda

Zastosowano wodę wodociągową zgodną z normą PN-EN 1008.

Domieszka chemiczna

Zastosowano domieszkę chemiczną upłynniającą na bazie eterów polikarboksylowych spełniającą wymagania PN-EN 934-2.

4. Wyniki badań

W celu wykonania badań zaprojektowano 2 mieszanki referencyjne, w których składzie zastosowano mączkę wapienną, oznaczone jako V-LL „0” oraz B-S „0”, różniące się zastosowanym cementem oraz ilością dodatku mączki wapiennej. Do tak zaprojektowanych mieszanek betonowych dodawano pyły pochodzące z przetwórstwa skał magmowych oraz osadowych. Pozostałe surowce oraz skład pozostawały bez zmian. Dobór ilości dodatku do betonu prowadzony był metodą doświadczalną, zwiększając udział pyłów w składzie mieszanki betonowej do momentu, uzyskania jej jednorodności i stabilności. Robocze składy receptur, w których zwiększano udziały dodatków przedstawiono w tabelach 6-7. Ten sposób postępowania pozwolił określić wpływ ilości oraz rodzaju dodatku na reologię mieszanek, co w rezultacie pozwoliło określić docelowy skład mieszanek, z których wykonano próbki do badań stwardniałego betonu.

Tabela 6. Receptury mieszanek betonowych z cementem CEM II/B-M(V-LL)32,5R

Oznaczenie próbki:		V-LL "0"	V-LL A	V-LL C
Lp	Skład mieszanki betonowej	Skład [kg/m ³]		
1	CEM II/B-M(V-LL)32,5R	350		
2	Mączka wapienna	117		
3	Pyły pochodzące z obróbki skał osadowych (dodatek A)		83,3	
4	Pyły pochodzące z obróbki skał magmowych (dodatek C)			100
5	Piasek 0/2	762		
6	Żwir 2/8	487		
7	Żwir 8/16	487		
8	Domieszka chemiczna	5,25		
9	Woda	168		
SUMA		2376,3	2342,6	2359,3

Tabela 7. Receptury mieszanek betonowych z cementem CEM II/B-S 42,5R-NA

Oznaczenie próbki:		B-S "0"	B-S A	B-S C
Lp.	Skład mieszanki betonowej	Skład [kg/m ³]		
1	CEM II/B-S 42,5 R-NA	350		
2	Mączka wapienna	183,3		
3	Pyły pochodzące z obróbki skał osadowych (dodatek A)		117	
4	Pyły pochodzące z obróbki skał magmowych (dodatek C)			200
5	Piasek 0/2	762		
6	Żwir 2/8	487		
7	Żwir 8/16	487		
8	Domieszka chemiczna	5,25		
9	Woda	168		
SUMA		2442,3	2376,3	2459,3

Badania otrzymanych w ten sposób mieszanek betonowych tj. średnicy rozpląwu SF, czasu T_{500} wg PN-EN 12350-8, wykazały że powyższe parametry są na poziomie zbliżonym do mieszanek referencyjnych, zawierającej w swoim składzie mączkę wapienną [tabela 8]. Zależność ta występuje w podobnym stopniu dla obydwóch zastosowanych cementów oraz wykorzystanych dodatków. We wszystkich przypadkach uzyskano czas $T_{500} > 2$ s określając w ten sposób mieszankę betonową jako spełniającą klasę lepkości VS2. Średnica rozpląwu w większości przypadków mieściła się w przedziale 660-750 mm pozwalając na tej podstawie zakwalifikować mieszanki betonowej do klasy SF2.

W próbkach oznaczonych jako V-LL A jako V-LL C średnica rozpląwu po 30 minutach wynosiła 630 i 640 mm. Przedział wartości dla klasy SF1 wg PN-EN 206+A2:2021 wynosi od 550-650 mm. Wartość ta znajduje się w górnej granicy klasy SF1.

Wyniki badania świeżych mieszanek betonowych przedstawiono w tabeli 8.

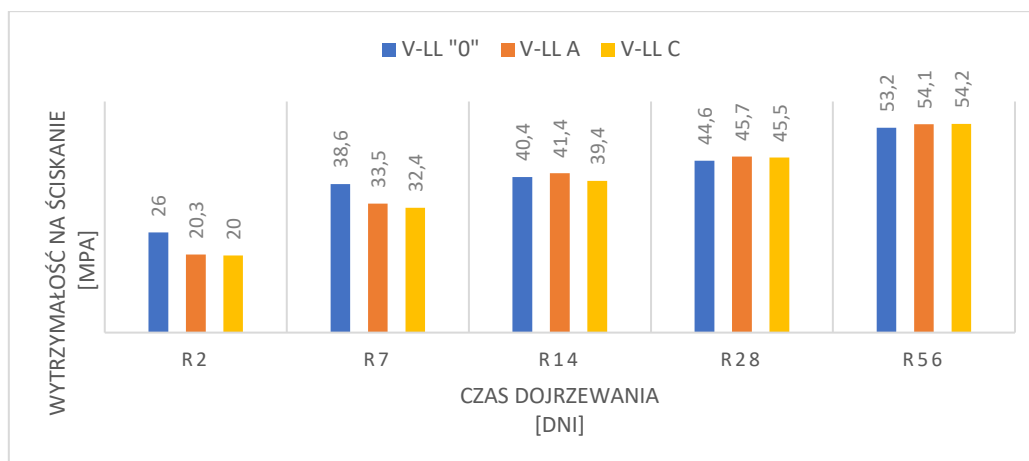
Tabela 8. Właściwości świeżych mieszanek betonowych z CEM II/B-M(V-LL)32,5R oraz zastosowanego dodatku.

Oznaczenie próbki			V-LL "0"	V-LL A	V-LL C	B-S "0"	B-S A	B-S C
1	wg PN-EN 12350- 8:2019	Średnica rozplywu SF [mm] po t = 0 min	680	650	670	720	690	710
		Czas t500 [s]	6	7	6	7	7	8
		Średnica rozplywu SF [mm] po t = 30 min	670	630	640	700	680	690
		Czas t500 [s]	8	9	9	9	9	11
2	wg PN-EN 12350- 10:2012	Metoda L-box (2 pręty)- wskaźnik przepływalności PL	0,9	0,9	0,88	0,90	0,90	0,85
3	wg PN-EN 12350- 7:2019	Zawartość powietrza [%]	1,5	1,5	1,3	1,3	1,3	1,4
4	wg ACI 237R17	Wskaźnik VSI	0	0	0	0	0	0

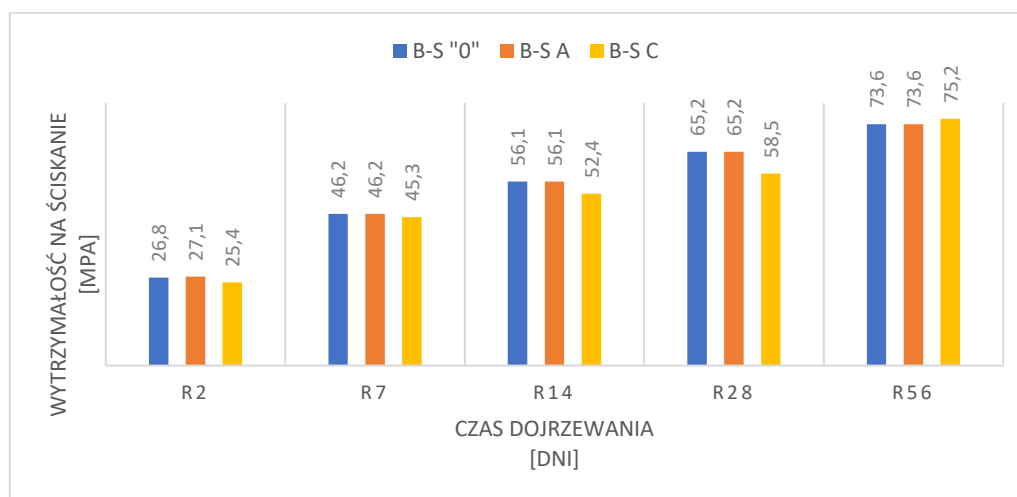
Dla wszystkich wykonanych mieszanek betonowych określono także wskaźnik przepływalności wg PN-EN 12350-10 oraz określono napowietrzenie mieszanki betonowej, wg PN-EN 12350-7. Współczynnik przepływalności dla wszystkich mieszanek wahał się w granicach od 0,85 do 0,90. Zastosowane dodatki nie wpływają na stopień napowietrzenia świeżych mieszanek betonowych. Zawartość powietrza wynosiła w granicach od 1,3% do 1,5 %.

Na rysunkach 7-8 przedstawiono przyrost wytrzymałości betonów oraz uzyskane wytrzymałości w czasie do 56 dni dojrzewania w warunkach normowych.

Zaobserwowano wpływ dodatków A, C oraz mączki wapiennej na przyrost wytrzymałości wczesnej. Być może jest to spowodowane tym, że występuje zarodkowanie produktów hydratacji na ziarnach zmielonego dodatku wapienia znajdującego się w cemencie. Dodatek wapienia do cementu może przyspieszyć reakcję fazy C₃S [7]. Betony z udziałem dodatków uzyskują poziom wytrzymałości betonu referencyjnego z udziałem mączki wapiennej po 56 dniach dojrzewania.



Rysunek 7. Przyrost wytrzymałości na ściskanie betonu z wykorzystaniem CEM II/B-M(V-LL) 32,5 R oraz zastosowanych dodatków.



Rysunek 8. Przyrost wytrzymałości na ściskanie betonu z wykorzystaniem CEM II/B-S 42,5R-NA oraz zastosowanych dodatków.

W tabeli 9 przedstawiono wyniki badań mrozoodporności metodą zwykłą dla 150 cykli zamrażania/rozmarzania wg PN-B-06265.

Tabela 9. Mrozoodporność betonu dla stopnia F150

LP	Oznaczenie próbek	Mrozoodporność wg PN-88/B-06250 po 150 cyklach (F150)	
		Spadek wytrzymałości [%]	Ubytek masy [%]
1	B-S „0”	0,1	0,4
2	B-S „A”	1,7	0,1
3	B-S „C”	4,5	0,2
4	V-LL „0”	7,5	0,4
5	V-LL „A”	3,7	0,1
6	V-LL „C”	6,5	0,4

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano wyniki spełniające wymagania normy PN-88/B-06250 a mianowicie max 20 [%] spadek wytrzymałości oraz max 5 [%] ubytek masy.

W tabeli 10 przedstawiono wyniki badań wodoszczelności wg norm PN-EN 12390-8, PN-88/B-06250 a także wyniki badań karbonatyzacji wg PN-EN 12390-12 oraz nasiąkliwości wg PN-88/B-06250.

W wyniku przeprowadzenia badań stwierdzono, że zastosowane dodatki alternatywne (dodatki A i C) w porównaniu do mączki wapiennej nie wpłynęły na spadek odporności betonu na działanie CO₂. Nie zauważono także znaczących różnic w wynikach nasiąkliwości oraz wodoszczelności w porównaniu do próbek zawierających w swoim składzie mączkę wapienną.

Tabela 10. Wodoszczelność próbek betonu, karbonatyzacja oraz nasiąkliwość

LP	Oznaczenie próbek	Wodoszczelność wg. PN-88/B-06250 p.6.6. dla stopnia W8 [mm]	Wodoszczelność wg PN-EN 12390-8:2019 [mm]	Głębokość karbonatyzacji wg PN-EN 12390-12 [mm]	Nasiąkliwość wg PN-88/B-06250 [%]
1	B-S „0”	11	7	2,0	5,2
2	B-S „A”	8	6	2,0	5,1
3	B-S „C”	10	8	4,0	5,1
4	V-LL „0”	26	12	10,0	5,1
5	V-LL „A”	25	12	7,0	5,3
6	V-LL „C”	27	15	9,0	5,6

W tabeli 11 przedstawiono wyniki badań próbek betonu na ścieranie wg normy PN-EN 13892-3.

Tabela 11. Odporność na ścieranie

Odporność na ścieranie wg Böhmego wg PN-EN 13892-			
LP	Oznaczenie próbek	Ubytek masy [g]	Odporność na ścieranie [cm ³ /50cm ²]
1	B-S „0”	18,7	8,3
2	B-S „A”	18,3	8,2
3	B-S „C”	14,9	6,7
4	V-LL „0”	22,5	10,2
5	V-LL „A”	18,2	8,2
6	V-LL „C”	21,2	9,7

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że odporność na ścieranie dla próbek ulega niewielkiej poprawie. Klasę odporności na ścieranie próbek zakwalifikowano jako A6 przy zastosowaniu CEM II/B-S 42,5 R-NA natomiast przy zastosowaniu CEM II/B-M(V-LL) 32,5R jako A9.

5. Podsumowanie

Wyniki badań mieszanek betonowych wykazały, że rodzaj dodatku pochodzącego z procesów przetwórstwa kruszyw ma wpływ na właściwości reologiczne mieszanki betonowej. Nie zmieniają w sposób zasadniczy właściwości reologicznych mieszanek w porównaniu do mieszanki zawierającej w swoim składzie mączkę wapienną.

Stwierdzono, że za wyjątkiem mieszanki betonowej z udziałem CEM II/B-S 42,5R-NA z dodatkiem C (pyły pochodzące ze skał magmowych) we wszystkich pozostałych mieszankach betonowych nastąpiło zmniejszenie zapotrzebowania na ilość dodatku stosowanego do mieszanki betonowej w odniesieniu do mieszanki referencyjnej zawierającej w swoim składzie mączkę wapienną. Być może to wynika z wielkości oraz kształtu ziarn dodatku [3]. Dotyczy to zarówno mieszanek wykonanych z zastosowaniem CEM II/B-M(V-LL)32,5R oraz CEM II/B-S 42,5R-NA. Ocenę tę wykonano na podstawie oceny wizualnej mieszanek badanych przy zastosowaniu skali VSI wg ACI 237R-07.

Zastosowane alternatywne dodatki do betonu tj pyły pochodzące z przetwórstwa kruszyw mogą okazać się dodatkami perspektywicznymi, możliwymi do zagospodarowania w betonie SCC.

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość zastąpienie naturalnej mączki wapiennej w betonie pyłami odpadowymi pochodzącymi z przetwórstwa kruszyw. Wiążą się z tym korzyści nie tylko dla środowiska naturalnego ale również ekonomiczne. Beton SCC jest betonem znacząco droższym w porównaniu do betonu zwykłego czego skutkiem jest bardzo małe zainteresowanie tego typu produktem. Zastąpienie drogiej i naturalnej mączki wapiennej produktami odpadowymi może sprawić, że wykorzystanie betonu SCC będzie ekonomicznie uzasadnione oraz obniży ślad węglowy przy produkcji betonu. W technologii betonu w zdecydowanej większości wykorzystuje się kruszywa płukane lub odpylane. Zagospodarowanie powstających w ten sposób pyłów, które mają skład chemiczny zbliżony do skały macierzystej przyczyni się do pełnego wykorzystania złóż.

W wyniku przeprowadzonych prac, stwierdzono, że pyły pochodzące z przetwórstwa kruszyw naturalnych mogą się okazać przydatne do zastosowań w betonie SCC jako zamiennik obecnie stosowanej mączki wapiennej jako dodatku typu I.

6. Literatura:

- [1] H. Okamura, M. Ouchi. Self-compacting Concrete. J. Adv. Concr. Techn. 1(1) 5-15 (2003). <http://dx.doi.org/10.3151/jact.1.5>.
- [2] Okamura H., Ozawa K., Ouchi M.: Self-Compacting Concrete, Structural Concrete, No. 1, s. 3-17, 2000.
- [3] Neville A.M. „Właściwości betonu”, Polski Cement, Kraków 2000.
- [4] Szwabowski J, Gołaszewski J.: „Technologia betonu samozagęszczalnego”, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2010.
- [5] Szwabowski J. „Reologia samozagęszczalnych mieszanek betonowych”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009.
- [6] Gołaszewski J. „Wpływ cementu i supreplastyfikatora na właściwości zapraw”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009.
- [7] Król A., Giergiczny Z., Karasińska-Warwas J. “Properties of Concrete Made with Low-Emission Cements CEM II/C-M and CEM VI”, Materials 2020,13, 2257

- [8] Gołaszewski J. "Komaptybilność cementu i superplastyfikatora w obecności dodatków mineralnych i domieszki napowietrzającej", Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009.
- [9] Szwabowski J. "Reologia mieszanek na spoiwach cementowych" Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [10] F.Rohmani, S.Kaci, M.Ould Ouali "Beton samozagęszczalny zawierający piasek pustynny i mączkę granitową" Cement Wapno Beton 29(3) 2024,s. 171-187.
- [11] Andriya Huts, rozprawa doktorska "Beton modyfikowany pyłem granitowym" Politechnika Rzeszowska, 2021.
- [12] P. Szaj "Zastosowanie w technologii betonu mączek mineralnych powstających przy produkcji kruszyw łamanych" Konferencja Dni Betonu Wisła, 13-15. 10.2014
- [13] Gajewski R., Gawlicki M. "Self Compacting Concrete – examples of applications" International Scientific Conference, Levoca, 22-24.10.2003
- [14] Jasiński W., Bartusiak W. "Beton samozagęszczalny SCC w prefabrykowanych elementach systemów kanalizacyjnych" Konferencja Dni Betonu, Wisła 2008.
- [15] Z. Giergiczny, T. Pużak, K. Kaczmarek, G. Śmietka "Zastosowanie betonu samozagęszczalnego w produkcji systemów wodno-kanalizacyjnych" Konferencja Dni Betonu, Wisła 2010.
- [16] A.Nowak, M.Piotrowicz, T.Latuszek "Doświadczenia z zastosowaniem betonu SCC w przemysłowej produkcji prefabrykatów w Konińskiej Wytwórni Prefabrykatów Kon-Bet", Konferencja Dni Betonu, Wisła 2010.
- [17] W. Jasiński, W.Bartosiaak "Beton samozagęszczalny w prefabrykowanych elementach systemów kanalizacyjnych", Konferencja Dni Betonu, Wisła 2008.

Dr hab. Elżbieta Janowska-Renkas, Profesor Uczelni

Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych, Politechnika Opolska

Mgr inż. Michał Cisiński

Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych, Politechnika Opolska; Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o., Heidelberg Materials Polska

Mgr inż. Barbara Batog

Katedra Inżynierii Procesowej i Środowiska, Politechnika Opolska; Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o., Heidelberg Materials Polska

Dr inż. Paweł Niewiadomski

Katedra Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, Politechnika Wrocławska

Mgr inż. Martyna Nieświec

Katedra Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, Politechnika Wrocławska

Badania wstępne w kierunku oceny możliwości zastosowania zużytego katalizatora z procesu krakingu katalitycznego jako nowego dodatku typu II w składzie zapraw cementowych i betonu.

Preliminary research on the assessment of the possibility of application of spent catalyst from the catalytic cracking process as a new type II additive in cement mortars and concrete composition.

Streszczenie

W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki wstępnych badań w kierunku oceny możliwości zastosowania materiału odpadowego pochodzącego z rafinerii ropy naftowej, tj. zużytego katalizatora z procesu krakingu katalitycznego, jako nowego dodatku typu II do zapraw cementowych i betonu. Z uwagi na glinokrzemianowy skład chemiczny oraz zawartość fazy amorficznej, a także rozwiniętą powierzchnię właściwą, zużyty katalizator z krakingu katalitycznego wydaje się ciekawym materiałem o właściwościach pucolanowych do zastosowania w tworzywach cementowych. Niemniej jednak, obecnie, po utracie swojej funkcji w procesie krakingu, jest on składowany na hałdach. Corocznie zużyty katalizator trafia na takie hałdy w ilościach rzędu kilkuset tysięcy ton w skali światowej i kilkuset ton w skali krajowej. W ramach badań oznaczono podstawowe właściwości tego materiału oraz materiału porównawczego (popiołu lotnego krzemionkowego, powszechnie stosowanego dodatku typu II w składzie betonu). Określono skład chemiczny (XRF), aktywność pucolanową (test R^3), gęstość właściwą oraz straty przy prażeniu. Dodatkowo, dla obu materiałów wykonano badania na zaprawach cementowych, celem oznaczenia wodożądności oraz wskaźników aktywności, zgodnie z normą PN-EN 450-1. Wykazano znaczną wodożądność zużytego katalizatora (ilość wody do uzyskania konsystencji równej konsystencji zaprawy na cemencie CEM I, przy 30% zastąpieniu cementu, wyniosła 120% względem zaprawy porównawczej). Wobec powyższego, przy badaniu wskaźnika aktywności, do zaprawy wykonanej z użyciem katalizatora konieczne było zastosowanie superplastyfikatora. Wykazano większą wartość wskaźnika aktywności dla zużytego katalizatora niż dla popiołu lotnego po każdym badanym okresie dojrzewania (tj. zgodnie z normą, po 28 i 90 dniach oraz dodatkowo po 7 dniach). Wymagania normy PN-EN 450-1 w zakresie wskaźnika aktywności zostały spełnione dla zużytego katalizatora, jednak nie zostały spełnione dla popiołu

lotnego zastosowanego w badaniach. Znaczna aktywność zużytego katalizatora została również potwierdzona w teście R^3 (497 J wydzielonego ciepła na 1 g katalizatora, przy 221 J dla popiołu lotnego). Należy zaznaczyć, że zaproponowany kierunek badawczy wpisuje się w aktualne trendy gospodarki o obiegu zamkniętym oraz ochrony klimatu.

Abstract

This article presents the preliminary results assessing the application possibility of waste material from oil refinery, i.e., spent catalyst from catalytic cracking process, as a new type II additive for cement mortars and concrete. Due to its aluminosilicate chemical composition, amorphous phase content, and substantial specific surface area, this material appears to be an interesting pozzolan for concrete application. Nonetheless, currently, after losing its functionality in cracking process, it is sent to landfill in the annual quantities of several thousands and several hundreds of tons in global and domestic scale. The basic properties of this material and the reference material (siliceous fly ash, commonly used type II concrete additive) were determined. The chemical composition (XRF), pozzolanic activity (R^3 test), specific gravity and the loss on ignition were measured. Additionally, tests were conducted on cement mortars for both materials to determine water demand and activity indices according to EN 450-1 standard. The significant water demand of spent catalyst was measured (the amount of water to achieve consistency equal to that of plain CEM I standard mortar, was 120% when 30% of cement was substituted by spent catalyst). Hence, application of superplasticizer was needed for mortar containing spent catalyst in activity index tests. It was shown that the activity index of spent catalyst was higher than the one of fly ash at each testing time (i.e. after 28 and 90 days, as described in standard, and additionally after 7 days). The requirements of EN 450-1 for activity index were met for spent catalyst, opposite to fly ash used in this study. The significant reactivity of spent catalyst was confirmed by R^3 test (497 J of heat released per 1 g of spent catalyst, compared to 221 J for fly ash). The proposed research direction aligns with circular economy and climate protection trends.

1. Wstęp

Cement portlandzki, jako podstawowe spoiwo hydrauliczne, odgrywa kluczową rolę w produkcji materiałów budowlanych, takich jak zaprawy i betony. Zawdzięcza to swojej zdolności do wiązania i twardnienia w wyniku procesu hydratacji, szerokiej dostępności surowców oraz relatywnie niskim kosztom produkcji. To właśnie cement portlandzki jest najczęściej stosowanym materiałem wiążącym w budownictwie na całym świecie [1]. Światowa skala produkcji betonu z cementu portlandzkiego szacowana jest na poziomie około 10 miliardów m^3 w skali światowej [2]. Jednakże, pomimo licznych zalet i możliwości wynikających ze stosowania betonu we współczesnym budownictwie, jego produkcja wiąże się z poważnymi konsekwencjami środowiskowymi – przede wszystkim z wysoką emisją dwutlenku węgla (CO_2). Pomimo że emisja ta w przeliczeniu na 1 m^3 betonu jest stosunkowo niewielka (według danych literaturowych wynosi od 240 do 320 $kg\ CO_2/m^3$) [2], z uwagi na olbrzymią skalę stosowania, produkcja betonu odpowiada za około 5–8% antropogenicznej emisji CO_2 [3]. Szacuje się, że mniej więcej 90%–95% całkowitej emisji związanej

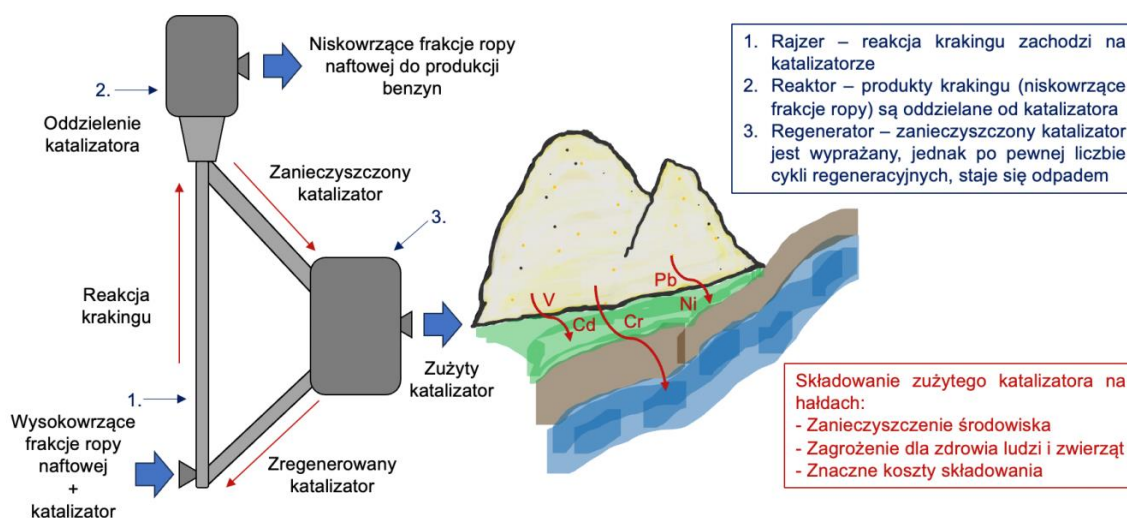
z wytwarzaniem betonu jest spowodowane wysoką emisyjnością procesu produkcji cementu, przede wszystkim na etapie wypału klinkieru portlandzkiego [2].

W odpowiedzi na wyzwania klimatyczne oraz w świetle polityk unijnych — takich jak Europejski Zielony Ład, pakiet „Fit for 55” oraz strategia dekarbonizacji przemysłu — przemysł budowlany zobowiązany jest do ograniczenia swojego wpływu na środowisko i transformacji w kierunku zrównoważonego rozwoju. Jednym z kluczowych kierunków działania jest zmniejszenie śladu węglowego betonu, co można osiągnąć poprzez zastosowanie i uwzględnienie odpowiednio dobranych dodatków mineralnych w składzie cementu (na przykład poprzez zastosowanie koncepcji współczynnika k).

Obecnie, norma PN-EN 206 [4] dopuszcza trzy główne dodatki: popiół lotny krzemionkowy, granulowany żużel wielkopiecowy oraz pył krzemionkowy. Dodatki te, poza zmniejszeniem emisyjności betonu, jednocześnie wpływają korzystnie na jego wybrane właściwości, takie jak szczelność, rozwój mikrostruktury matrycy cementowej, czy odporność na działanie czynników korozyjnych. Jednak coraz większym problemem staje się ograniczona dostępność tych dodatków. Transformacja energetyczna i odchodzenie od spalania węgla prowadzi do zanikania źródeł popiołów lotnych o odpowiednich parametrach technicznych. Z kolei zmiany technologiczne w hutnictwie — w tym wzrost udziału pieców elektrycznych i recyklingu złomu — powodują spadek dostępności granulowanego żużla wielkopiecowego [5]. Pył krzemionkowy, choć skuteczny, jest trudno dostępny i kosztowny, co ogranicza jego powszechne zastosowanie [6]. W tej sytuacji szczególnego znaczenia nabierają działania badawczo-rozwojowe ukierunkowane na identyfikację nowych, alternatywnych dodatków mineralnych. Coraz częściej rozważa się wykorzystanie surowców pochodzenia odpadowego lub z recyklingu, takich jak: zmodyfikowane popioły z biomasy, zgorzeliny hutnicze, odpady ceramiczne, szlasy przemysłowe czy drobne frakcje pochodzące z recyklingu betonu i gruzu budowlanego. Aby ocenić przydatność takich materiałów jako dodatków do betonu, niezbędna jest ich weryfikacja na etapie badań zapraw cementowych. Umożliwia to szczegółową analizę wpływu dodatku na właściwości reologiczne, wytrzymałościowe, szczelność, mikrostrukturę i rodzaj produktów hydratacji. Dopiero pozytywna ocena parametrów użytkowych zapraw stanowi podstawę do rozszerzenia badań na poziomie mieszanek betonowych, co stanowi założenie zaplanowanych badań w kierunku oceny możliwości zastosowania materiału odpadowego pochodzącego z rafinerii ropy naftowej, tj. zużytego katalizatora z procesu krakingu katalitycznego (zKKK), jako nowego dodatku typu II do betonu.

Kraking katalityczny jest kluczowym procesem termo-katalitycznym w przemyśle rafineryjnym, umożliwiającym produkcję podstawowego strumienia surowcowego do syntezy wysokiej jakości benzyn i polimerów [7]. Jego zasada działania polega na konwersji wysokowrzących, wysokocząsteczkowych frakcji węglowodorowych po destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej na krótsze łańcuchy, w temperaturze około 500°C. W procesie krakingu wykorzystywany jest katalizator zeolitowy w formie proszku [8]. W praktyce przemysłowej, używane są w tym celu różne typy syntetycznych zeolitów (typ X, Y lub ZSM-5), różniące się układami krystalograficznymi oraz stosunkiem Si/Al [8,9]. Zeolity te umieszczone są na nośnikach — amorficznych formach tlenków glinu [8]. Reakcja krakingu, oprócz pożądanych frakcji węglowodorowych odseparowywanych od ziaren zeolitu, wytwarza koks naftowy (depozyt węglowy) jako produkt uboczny, który osadza się na

powierzchni katalizatora, zmniejszając jego aktywność [8]. W związku z tym, po pewnym czasie zużyty katalizator jest zastępowany nowym, po czym jest on składowany na hałdach jako odpad stały o kodzie 16 08 01 [10]. Taka procedura, oprócz wysokich kosztów utylizacji (300 do 450 € za tonę) [11], stanowi poważne zagrożenie dla środowiska i zdrowia, ponieważ zanieczyszczenia w postaci koksu mogą ulegać wymywaniu z hałdy przez opady atmosferyczne i zanieczyszczają środowisko [12]. Zasada działania krakingu katalitycznego wraz z najważniejszymi zagrożeniami wynikającymi ze składowania zużytego katalizatora z tego procesu zostały schematycznie przedstawione na Rys. 1.



Rys. 1. Zasada działania procesu krakingu katalitycznego oraz najważniejsze zagrożenia wynikające ze składowania zużytego katalizatora z tego procesu

Corocznie, na całym świecie utylizuje się nawet do 840 000 ton zużytych katalizatorów z krakingu [8], przy czym w skali pojedynczej, średniej wielkości rafinerii, jest to około kilkuset, do tysiąca ton. Co więcej, z uwagi na fakt, iż katalizatory zeolitowe były stosowane w ponad 95% światowych instalacji krakingu katalitycznego już w 1962 roku [13], ilości zużytych katalizatorów na składowiskach na całym świecie mogą być w rzeczywistości kilkadziesiąt razy większe. Takie ustalenia zwiększają presję waloryzacji tego materiału, zarówno w odniesieniu do jego przyszłej produkcji, jak otwartych i zamkniętych składowisk tego materiału w miejscach, gdzie działa lub działał w przeszłości przemysł rafineryjny. Zagospodarowanie zalegających na hałdach odpadów przemysłowych bardzo dobrze wpisuje się w strategię oraz mapę drogową zaproponowaną przez Europejskie Stowarzyszenie Producentów Cementu (CEMBUREAU) w kierunku minimalizacji emisyjności z łańcucha wartości cementu i betonu [14].

Analizując aktualną literaturę można stwierdzić, że dominującym kierunkiem badań, w przypadku zagospodarowania zużytych katalizatorów z krakingu w materiałach budowlanych, było częściowe zastąpienie cementu w tworzywach cementowych [15-23]. Istnieją również badania koncentrujące się na ich zastosowaniu jako zamiennika kruszywa drobnego [24] lub surowca do produkcji klinkieru portlandzkiego [25]. Niemniej jednak, częściowe zastąpienie cementu stanowi najczęściej wskazywany kierunek badań, głównie z dwóch przyczyn: (I) właściwości fizykochemiczne zużytych katalizatorów z krakingu katalitycznego są zbliżone do

charakterystyki dodatków mineralnych stosowanych w produkcji cementów wieloskładnikowych i betonów, oraz (II) korzyści ekonomiczne i ekologiczne wynikające z częściowej substytucji cementu są większe niż w przypadku zastępowania drobnych frakcji kruszywa.

Pozytywny wpływ częściowego zastąpienia cementu użytym katalizatorem został przedstawiony w wielu pracach, szczególnie w kontekście zwiększenia wytrzymałości na ściskanie stwardniałych tworzyw cementowych [15-17, 20-23]. Chen i inni [23] wykazali, że zastąpienie 15% cementu przez użyty katalizator pochodzący z chińskiej rafinerii ropy naftowej, skutkowało zwiększeniem wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej po 28 dniach o 36%. Obserwowane zwiększenie wytrzymałości na ściskanie było przede wszystkim interpretowane w oparciu o właściwości pucolanowe użytych katalizatorów, które przyczyniły się do powstania dodatkowych faz uwodnionych krzemianów wapniowych (C-S-H), powstałych w wyniku reakcji ich ziaren z portlandytem ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Znaczna reaktywność pucolanowa tych materiałów została bezpośrednio potwierdzona przez wielu badaczy. I tak, Nunes i inni [26], stosując modyfikowany test Chapelle'a, wykazali, że ilość $\text{Ca}(\text{OH})_2$, przereagowanego w wyniku reakcji ze użytym katalizatorem (1540 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ katalizatora), była większa niż wskazują literaturowe wartości dla różnych materiałów pucolanowych, np. metakaolinitu (560–1140 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$) i popiołów lotnych (540–725 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$). Vaiciene i inni [20], stosując tą samą procedurę badawczą, dowiedli, że 1 g użytego katalizatora, pochodzącego jednak z innej rafinerii, przereagował z 1017 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Chen i inni [23] badali aktywność pucolanową użytych katalizatorów z krakingu katalitycznego (zKKK), określając ilość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w syntetycznych mieszankach zKKK z $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Zmniejszająca się wraz z przebiegiem reakcji ilość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dowodziła zachodzącej reakcji pucolanowej [23]. Procedura jest szczególnie interesująca, ponieważ pozwala badać reakcję pucolanową w odniesieniu do czasu hydratacji i korelować wyniki z ewentualnym przyrostem wytrzymałości na ściskanie tworzyw cementowych w określonych okresach dojrzewania.

Z drugiej strony, rozwinięta powierzchnia właściwa spowodowana porowatą strukturą zeolitu, oprócz pożądanego zwiększenia reaktywności pucolanowej, przyczynia się do wysokiej wodożądności użytych katalizatorów, co zaobserwowano w wielu pracach, m.in. [19,21]. Ich wysoka wodożądność może prowadzić do pogorszenia konsystencji mieszanek, co w konsekwencji prowadzi do gorszego zagęszczenia i pogorszenia właściwości mechanicznych tworzyw cementowych, co wykazał Neves i inni [19]. Niemniej jednak, ten negatywny efekt może zostać skutecznie zredukowany przez zastosowanie odpowiednio dobranego superplastyfikatora w składzie zapraw cementowych czy betonu [16].

Ponadto, Su i inni [15] oraz Al-Jabri i inni [17] udowodnili, że stwardniałe tworzywa cementowe umożliwiają immobilizację metali ciężkich, które znajdują się w niewielkich ilościach w ziarnach użytych katalizatorów. Wykorzystanie użytych katalizatorów z krakingu katalitycznego (zKKK) jako domieszki do betonu stanowi obiecujące rozwiązanie problemu ich składowania. Takie postępowanie nie tylko zmniejsza ilość odpadów, ale również ogranicza negatywny wpływ składowanych zKKK na środowisko naturalne, promując zrównoważone praktyki w budownictwie.

Co więcej, dodatek zKKK przyczynił się do wydłużenia początku czasu wiązania cementu [21], a także do zmniejszenia bleedingu [15] oraz zwiększenia

nasiąkliwości [17], odpowiednio w przypadku mieszanek i stwardniałych tworzyw cementowych.

Zgodnie z literaturą, dodatek zużytych katalizatorów z krakingu katalitycznego (zKKK) zwiększa odporność betonu na wnikanie chlorków [19], ale jednocześnie przyspiesza karbonatyzację [19,22]. Niemniej jednak, zagadnienie trwałości betonów zawierających dodatek zużytych katalizatorów z krakingu katalitycznego (zKKK) jest w literaturze często pomijane, co prowadzi do istotnych luk poznawczych w tym obszarze badawczym.

Wobec powyższego, w niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań wstępnych dotyczących oceny wpływu zastosowania zużytych katalizatorów z krakingu katalitycznego (zKKK) jako dodatku typu II do zapraw cementowych oraz betonu. W ramach badań wykonano oznaczenia wybranych właściwości zKKK oraz materiału referencyjnego – popiołu lotnego krzemionkowego, powszechnie stosowanego jako dodatek typu II w technologii betonu. Ocenie poddano skład chemiczny (metodą XRF), aktywność pucolanową (test R^3), gęstość właściwą oraz stratę prażenia. Ponadto, dla obu materiałów wykonano badania zapraw cementowych w celu określenia wodożądności oraz wskaźników aktywności zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 450-1. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do rozszerzenia zakresu badań, w szczególności o zagadnienia związane z trwałością betonów.

2. Materiały i metody wykorzystane w badaniach

2.1. Materiały

Do badań stosowano następujące materiały: zużyty katalizator z procesu krakingu katalitycznego (zKKK) pochodzący z polskiej rafinerii ropy naftowej, popiół lotny krzemionkowy (V) pochodzący z polskiej elektrowni węglowej, cement portlandzki CEM I 42,5 R firmy Heidelberg Materials Polska oraz piasek normowy firmy KWARCMIX. Skład chemiczny zKKK, popiołu lotnego krzemionkowego oraz cementu uwzględniający stratę prażenia (SPP - do 950°C), określono metodą rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (XRF) zgodnie z normą PN-EN 196-2 i przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stosowanych w badaniach materiałów

Materiały do badań	SPP	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃	K ₂ O
Zużyty katalizator	5,4	0,37	2,2	43,31	43,91	0,75	0,12	0,11	0,91	0,16	0,59	2,14	-
Popiół lotny	3,53	1,33	2,82	28	50,09	-	0,23	3,03	-	-	5,79	-	3,43
Cement	2,46	0,81	2,02	4,98	18,68	-	3,02	62,13	-	-	4,58	-	0,67

Analiza wykazała, że zarówno zużyty katalizator z krakingu katalitycznego (zKKK) jak i popiół lotny (V) składają się głównie z tlenków krzemu (SiO_2) i glinu (Al_2O_3), których sumaryczny udział masowy stanowi odpowiednio 87,22% i 78,90%. Zużyty katalizator charakteryzuje się nieco większą wartością straty prażenia niż popiół lotny (odpowiednio 5,40% i 3,53%), co może świadczyć o obecności depozytów organicznych oraz niespalonych cząstek węgla w tych materiałach. Zużyty katalizator

cehuje się również większą gęstością właściwą od popiołu lotnego (odpowiednio 3,23 i 2,20 g/cm³).

2.2. Procedura przygotowania mieszanek do badań

Mieszanki zapraw cementowych sporządzono na podstawie składu zaprawy normowej, zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 196-1. Wodożądność dodatków mineralnych stosowanych w postaci: zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK) oraz popiołu lotnego krzemionkowego (V) – określono zgodnie z normą PN-EN 450-1. Ilość wody w mieszance dobierano eksperymentalnie tak, aby zaprawa zawierająca 70% cementu i 30% danego dodatku osiągała konsystencję porównywalną z konsystencją zaprawy normowej, wyznaczoną za pomocą stolika rozpliwowego zgodnie z procedurą PN-EN 1015-3. Wodożądność oznaczono jako iloraz ilości wody użytej w mieszankach z dodatkami mineralnymi do ilości wody w zaprawie referencyjnej. Wartość tą wyrażono w procentach. W celu określenia wskaźników aktywności, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 450-1, dla stosowanych dodatków, przygotowano zaprawy składające się odpowiednio z 75% cementu i 25% dodatku (zKKK oraz V). Ze względu na wysoką wodożądność odpadu z krakingu zKKK, w celu uzyskania odpowiedniej urabialności zaprawy zawierającej ten dodatek, w jej składzie zastosowano superplastyfikator (SP) [27] na bazie eteru polikarboksyłanowego MasterSure HES 1515 firmy Master Builders Solutions. Skład mieszanek, wraz z uzyskanymi wartościami ich konsystencji oraz wodożądności zastosowanych dodatków, przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Skład zapraw oraz wartości konsystencji i wodożądności stosowanych do badań dodatków mineralnych

Materiał	Zaprawa				
	Ref	25% zKKK	25% V	30% zKKK	30% V
Cement [g]	450	337,5	337,5	315	315
zKKK [g]	0	112,5	0	135	0
V [g]	0	0	112,5	0	135
Piasek normowy [g]	1350	1350	1350	1350	1350
Woda [g]	225	225	225	270	225
SP (HES 1515) [g]	-	3,38	-	-	-
Wodożądność [%]	-	-	-	120	100
Śr. konsystencja [mm]	167	160	174	171	175

Po oznaczeniu konsystencji, zaprawy cementowe zaformowano celem przygotowania próbek do badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie. Rozformowane próbki zostały umieszczone w wannach z wodą do dnia badania.

2.3. Badanie wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw oraz wyznaczenie wskaźników aktywności stosowanych dodatków mineralnych

Wytrzymałość zapraw na zginanie i ściskanie określono po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania. Wskaźniki aktywności dodatków mineralnych wyznaczano po każdym z badanych okresów wytrzymałości jako iloraz średniej wytrzymałości na ściskanie zaprawy zawierającej 25% dodatku (w odniesieniu do masy cementu, zgodnie z PN-EN 450-1) do średniej wytrzymałości zaprawy referencyjnej. Uzyskane wartości wyrażano każdorazowo w procentach.

2.4. Badanie aktywności pucolanowej stosowanych dodatków mineralnych – test R^3

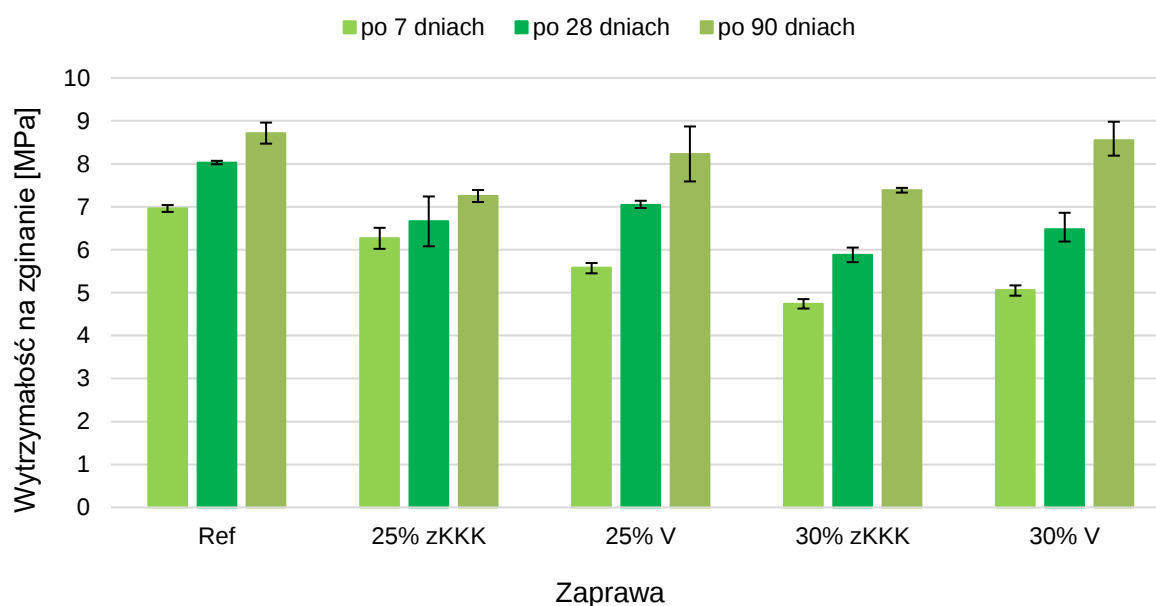
Bezpośrednią reaktywność pucolanową stosowanych dodatków, tj. zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK) oraz popiołu lotnego krzemionkowego (V), zbadano według metodologii testu R^3 (Rapid, Relevant and Reliable test) [28]. Zgodnie z procedurą, przygotowano syntetyczne mieszanki składające się z badanych dodatków, technicznego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i mączki wapiennej w stosunku masowym 1:3:0,50. Mieszanki następnie zhomogenizowano i rozpuszczano w wodzie zawierającej SO_3 i K_2O (stosunek wody do części stałej wynosił 1,2). Reaktywność oceniano na podstawie ilości wydzielonego ciepła przez mieszanki w ciągu 7 dni. Badanie kalorymetryczne prowadzono wykorzystując ośmiokanałowy kalorymetr izotermiczny TAM Air.

3. Wyniki badań

3.1. Wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw cementowych

3.1.2. Wytrzymałość na zginanie

Wpływ zastosowania zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK) oraz popiołu lotnego krzemionkowego (V) na wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych, określoną po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania, przedstawiono na Rys. 2.

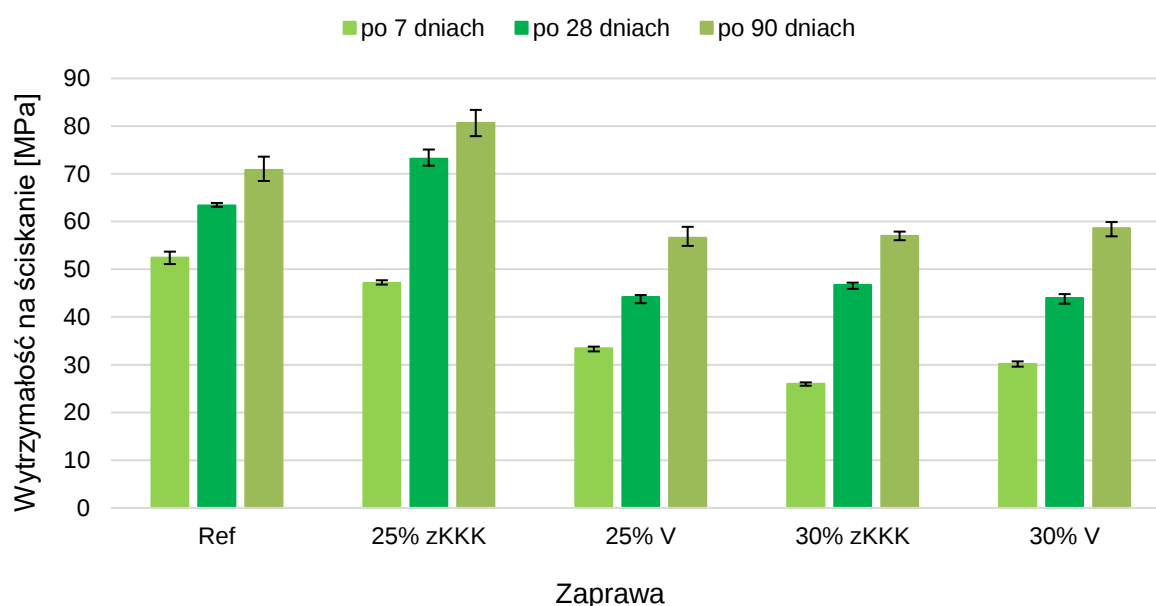


Rys. 2. Wytrzymałości na zginanie badanych zapraw cementowych

Analiza wyników wytrzymałości badanych zapraw wykazała, że stosowanie dodatków mineralnych wpłynęło negatywnie na wytrzymałość na zginanie tych zapraw cementowych we wszystkich badanych okresach dojrzewania. Dotyczyło to zarówno mieszanek, w których 25% cementu zastąpiono dodatkiem (przy stałej ilości wody i w obecności 0,75% superplastyfikatora w przypadku zKKK), jak i mieszanek z 30% dodatkiem (przy zmiennej ilości wody, wynoszącej odpowiednio 120% dla zKKK i 100% dla V względem receptury normowej). Wszystkie warianty wykazywały niższą wytrzymałość w porównaniu do zaprawy referencyjnej (Ref). Niemniej jednak, zastosowanie popiołu lotnego (V) pozwoliło uzyskać po 90 dniach dojrzewania wytrzymałości na zginanie zbliżone do wartości zaprawy referencyjnej – odnotowano jedynie niewielki spadek rzędu 5,6% i 1,9% odpowiednio dla zapraw zawierających 25% i 30% dodatku. Zaprawy z dodatkiem popiołu lotnego wykazywały większy przyrost wytrzymałości na zginanie pomiędzy 28. a 90. dniem dojrzewania, co potwierdza aktywność pucolanową tego dodatku w późniejszym w okresie hydratacji cementu. Przy tym samym udziale dodatków w mieszance, zaprawy zawierające popiół lotny (V) każdorazowo charakteryzowały się wyższymi wartościami wytrzymałości na zginanie (we wszystkich badanych okresach dojrzewania) w porównaniu do wytrzymałości zaprawy z dodatkiem zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK). Jedyny wyjątek stanowi wytrzymałość dla zaprawy zawierającej 25% popiołu lotnego, obserwowana w początkowym okresie dojrzewania (po 7-dniach) która była niższa o 11,0% w porównaniu do analogicznej zaprawy z dodatkiem 25% zKKK. Warto także zwrócić uwagę na fakt, że zaprawy zawierające 25% oraz 30% zKKK osiągnęły bardzo zbliżone wartości wytrzymałości na zginanie po 90 dniach dojrzewania, pomimo różnic w zawartości wody zarobowej oraz obecności superplastyfikatora (SP) w tych mieszankach.

3.1.3. Wytrzymałość na ściskanie

Wpływ zastosowania zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK) oraz popiołu lotnego krzemionkowego (V) na wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych, określoną po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania, przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Wytrzymałości na ściskanie badanych zapraw cementowych

Wykazano, że zastosowanie dodatku zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK) w ilości 25% masy cementu, przyczyniło się do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie zaprawy w porównaniu do wytrzymałości zaprawy referencyjnej zarówno po 28 i 90 dniach dojrzewania, odpowiednio o: 15,5% i 13,9%. W przypadku wszystkich pozostałych zapraw, obserwowano zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do wytrzymałości zaprawy referencyjnej, po danych czasach dojrzewania. Niemniej jednak, procentowe wartości spadków wytrzymałości, szczególnie po 90 dniach dojrzewania, były mniejsze niż procentowa zawartość dodatków zastosowanych w składzie zapraw, co może świadczyć o ich częściowym udziale w procesie hydratacji i kształtowaniu właściwości wytrzymałościowych.

3.2. Wskaźniki aktywności stosowanych dodatków mineralnych

Wskaźniki aktywności badanych dodatków mineralnych wyznaczono w oparciu o procedurę zawartą w normie PN-EN 450-1. Do obliczeń wykorzystano wyniki wytrzymałości na ściskanie zaprawy referencyjnej (Ref.) oraz zapraw zawierających badane dodatki mineralne w ilości stanowiącej 25% masy spoiwa, tj. zużytego katalizatora z procesu krakingu katalitycznego (zKKK) oraz popiołu lotnego krzemionkowego (V). Oprócz terminów normowych – 28 i 90 dni – dodatkowo obliczono wskaźnik aktywności po 7 dniach dojrzewania. Uzyskane wyniki, wraz z wymaganiami określonymi w normie PN-EN 450-1 dotyczącymi wskaźników aktywności, zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wskaźniki aktywności badanych dodatków w odniesieniu do PN-EN 450-1

Czas dojrzewania	Dodatek mineralny - wskaźnik aktywności		Wymagania w odniesieniu do PN-EN 450-1
	zKKK	V	
7 dni	89,9%	63,8%	brak
28 dni	115,5%	69,7%	> 75%
90 dni	113,9%	79,9%	> 85%

Stwierdzono, że zużyty katalizator z procesu krakingu katalitycznego (zKKK) spełnił wymagania normy PN-EN 450-1 w zakresie wskaźnika aktywności. W przypadku popiołu lotnego krzemionkowego (V), wymagania te nie zostały spełnione. Należy jednak uwzględnić potencjalny wpływ obecności domieszki (SP) w zaprawach zawierających zKKK, która mogła przyczynić się do poprawy ich właściwości wytrzymałościowych.

3.3. Aktywność pucolanowa stosowanych dodatków – test R³

Wyniki testu R³ dla badanych dodatków mineralnych przedstawiono w Tabeli 4. Wyniki są średnią z dwóch badanych równolegle mieszanek dla każdego dodatku.

Tabela 5. Wyniki testu R³ badanych dodatków mineralnych

Dodatek mineralny	Ilość wydzielonego ciepła po 7 dniach [J/g]
zKKK	497
V	221

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono znaczną różnicę w aktywności puculanowej dodatków mineralnych badanej wg procedury testu R³.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że zużyty katalizator z krakingu katalitycznego (zKKK) posiada istotne właściwości puculanowe, które mogą zostać efektywnie wykorzystane w technologii zapraw cementowych i betonu. Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowanie zKKK w ilości 25% masy cementu, przy korekcie konsystencji mieszanki za pomocą superplastyfikatora (0,75% m.c.), przyczyniło się do znaczącego wzrostu wytrzymałości na ściskanie po 28 i 90 dniach dojrzewania – odpowiednio o 15,5% i 13,9% w porównaniu do zaprawy referencyjnej.

Pomimo początkowego spadku wytrzymałości, po 7 dniach dojrzewania (–9,9%), wyniki jednoznacznie wskazują na późniejsze uaktywnienie się mechanizmów związanych z reakcją puculanową. Oznacza to, że zKKK nie wykazuje natychmiastowej reaktywności, lecz jego korzystny wpływ na rozwój wytrzymałości ujawnia się w dłuższych okresach dojrzewania. Sugeruje to dominującą rolę aktywności puculanowej nad wpływem samego superplastyfikatora, którego zastosowanie miało na celu jedynie regulowanie konsystencji mieszanki. Powyższe pozwala przypuszczać, że poprawa wytrzymałości nie wynika wyłącznie z obecności domieszki, lecz z reaktywności samego dodatku.

W przeciwieństwie do zKKK, zastosowanie popiołu lotnego (V) w analogicznej ilości skutkowało obniżeniem wytrzymałości zapraw na ściskanie we wszystkich analizowanych okresach. Wskaźniki aktywności potwierdziły zgodność z normą PN-EN 450-1 wyłącznie dla zapraw zawierających zKKK, co bezpośrednio potwierdza jego wyższą efektywność jako dodatku mineralnego typu II.

Pozytywny wpływ zKKK na wytrzymałość na ściskanie zapraw – przy korekcie konsystencji mieszanki przy użyciu SP – jest zgodny z danymi literaturowymi [16, 18], a jego wysoką reaktywność potwierdzają również inne badania [20, 23].

W przypadku zapraw zawierających 30% zKKK (bez SP), przygotowanych z uwzględnieniem zwiększonej o 20% ilości wody (zgodnie z określoną wodożądnością wynoszącą 120%), odnotowano spadek wytrzymałości na ściskanie. Wynik ten potwierdza obserwacje przedstawione w literaturze [19], według których wysoka wodożądność zKKK powoduje konieczność zwiększania ilości wody zarobowej lub stosowania domieszek chemicznych w celu utrzymania właściwej konsystencji mieszanki. Nadmiar wody w składzie zapraw, po jej odparowaniu, może prowadzić do zwiększenia porowatości mikrostruktury matrycy cementowej i w konsekwencji do obniżenia parametrów wytrzymałościowych stwardniałych tworzyw cementowych.

Pomimo różnic w wodożądności pomiędzy zKKK a popiołem lotnym oraz wynikającego z tego zróżnicowania ilości wody w zaprawach zawierających 30% dodatku, nie zaobserwowano istotnych różnic w wytrzymałości na ściskanie pomiędzy tymi zaprawami.

Zarówno zKKK, jak i popiół lotny, niezależnie od zastosowanego poziomu dozowania tych dodatków, wpływały na obniżenie wytrzymałości na zginanie zapraw cementowych w porównaniu do zaprawy referencyjnej. Tendencję tę potwierdzają również dane literaturowe [21].

Ponadto wyniki testu R^3 , mierzącego wydzielone ciepło w reakcji z jonami wapniowymi, dodatkowo wykazały znacznie wyższą reaktywność zKKK (497 J/g) w porównaniu do popiołu lotnego (221 J/g), co jednoznacznie wskazuje na jego większy potencjał w zakresie udziału we wtórnych reakcjach hydratacyjnych. Różnica ta może być związana z wyższą zawartością aktywnych tlenków krzemu i glinu w zKKK, których suma ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) wynosi 87,22%, co jest wartością typową dla materiałów wykazujących wysoką reaktywność pucolanową.

Ostatecznie, uzyskane wyniki potwierdzają, że zKKK może pełnić funkcję skutecznego zamiennika części cementu w mieszankach cementowych, zapewniając zarówno poprawę właściwości mechanicznych w długim okresie dojrzewania, jak i dodatkowe korzyści środowiskowe poprzez zagospodarowanie odpadowego materiału przemysłowego. Perspektywa jego wykorzystania jako dodatku typu II, zgodnego z wymaganiami normy PN-EN 450-1, otwiera drogę do dalszych badań w kierunku betonów specjalnych, w tym wysokowartościowych, szczególnie w kontekście zrównoważonego budownictwa.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- Zużyty katalizator z procesu krakingu katalitycznego (zKKK) charakteryzuje się wysoką aktywnością pucolanową, co potwierdzają zarówno test R^3 , jak i wyznaczony wskaźnik aktywności. Uzyskane wartości spełniają wymagania normowe w zakresie dodatków mineralnych typu II.
- Zużyty katalizator z procesu krakingu katalitycznego wykazuje jednocześnie wysoką wodożądność, która znacząco wpływa na wytrzymałość zapraw. W tym przypadku zwiększenie wytrzymałości na ściskanie zapraw po 7 i 28 dniach dojrzewania jest możliwe wyłącznie po zastosowaniu domieszki upłynniającej (SP), umożliwiającej utrzymanie odpowiedniej konsystencji przy ograniczonej ilości wody zarobowej.
- Zastosowanie zużytego katalizatora z procesu krakingu katalitycznego jako częściowego zamiennika cementu w składzie zapraw i betonów może przynieść wymierne korzyści środowiskowe i ekonomiczne, takie jak: redukcję emisji CO_2 (proporcjonalnie do stopnia zastąpienia cementu), ograniczenie zużycia surowców naturalnych, obniżenie kosztów produkcji, zagospodarowanie odpadowego materiału przemysłowego poprzez ograniczenie jego składowania.
- Otrzymane wyniki badań wstępnych stanowią podstawę do rozszerzenia zakresu badań, w szczególności w kierunku oceny właściwości mechanicznych i trwałości betonów modyfikowanych jego udziałem.

Niniejsze badania zostały w całości sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, numer grantu: 2023/51/D/ST8/00601, pt. „Eksperymentalna ocena wpływu Materiałów Odpadowych pochodzenia Rafineryjnego wykorzystywanych jako częściowy zamiennik CEMENTu i kruszywa naturalnego na właściwości kompozytu cementowego (MOR-CEM)”.

Bibliografia

- [1] Imbabi, M. S., Carrigan, C., & McKenna, S. (2012). Trends and developments in green cement and concrete technology. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 1(2), 194-216.
- [2] Miller, S. A., Horvath, A., & Monteiro, P. J. (2016). Readily implementable techniques can cut annual CO₂ emissions from the production of concrete by over 20%. *Environmental Research Letters*, 11(7), 074029.
- [3] Zajac, M., Skocek, J., Ben Haha, M., & Deja, J. (2022). CO₂ mineralization methods in cement and concrete industry. *Energies*, 15(10), 3597.
- [4] PN-EN 206+A2:2021-08 – Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [5] Zajac, M., Skibsted, J., Durdzinski, P., Bullerjahn, F., Skocek, J., & Haha, M. B. (2020). Kinetics of enforced carbonation of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 131, 106013.
- [6] Amran, M., Huang, S. S., Onaizi, A. M., Makul, N., Abdelgader, H. S., & Ozbakkaloglu, T. (2022). Recent trends in ultra-high performance concrete (UHPC): Current status, challenges, and future prospects. *Construction and Building Materials*, 352, 129029.
- [7] Vogt, E. T., & Weckhuysen, B. M. (2015). Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7342-7370.
- [8] Ferella, F., Innocenzi, V., & Maggiore, F. (2016). Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 108, 10-20.
- [9] Verboekend, D., Nuttens, N., Locus, R., Van Aelst, J., Verolme, P., Groen, J. C., ... & Sels, B. F. (2016). Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions. *Chemical Society Reviews*, 45(12), 3331-3352.
- [10] Fu, H., Chen, Y., Liu, T., Zhu, X., Yang, Y., & Song, H. (2021). Research on hazardous waste removal management: identification of the hazardous characteristics of fluid catalytic cracking spent catalysts. *Molecules*, 26(8), 2289.
- [11] Abotaleb, A., Abounahia, N., Makeen, S., Ponraj, J., Al Yarabah, M., Ferella, F., & Sinopoli, A. (2024). Assessing the recyclability of spent fluid catalytic cracking catalyst for sustainable dry reforming of methane. *Fuel*, 373, 132356.
- [12] Borrachero, M. V., Payá, J., Monzó, J., Soriano, L., & Tashima, M. M. (2021). Inorganic binders from petrochemical industry waste: The case of fluid catalytic cracking catalyst residue. In *Waste and Byproducts in Cement-Based Materials* (pp. 283-334). Woodhead Publishing.
- [13] Gholami, Z., Gholami, F., Tišler, Z., Tomas, M., & Vakili, M. (2021). A review on production of light olefins via fluid catalytic cracking. *Energies*, 14(4), 1089.
- [14] <https://cembureau.eu/library/reports/cembureau-s-net-zero-roadmap/> (dostęp 15.05.2025)

- [15] Su, N., Fang, H. Y., Chen, Z. H., & Liu, F. S. (2000). Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cement and Concrete Research*, 30(11), 1773-1783.
- [16] Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., & Velázquez, S. (2013). Cement equivalence factor evaluations for fluid catalytic cracking catalyst residue. *Cement and Concrete Composites*, 39, 12-17.
- [17] Al-Jabri, K., Baawain, M., Taha, R., Al-Kamyani, Z. S., Al-Shamsi, K., & Ishtieh, A. (2013). Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars. *Construction and Building Materials*, 39, 77-81.
- [18] Tseng, Y. S., Huang, C. L., & Hsu, K. C. (2005). The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. *Cement and concrete research*, 35(4), 782-787.
- [19] Neves, R., Vicente, C., Castela, A., & Montemor, M. F. (2015). Durability performance of concrete incorporating spent fluid cracking catalyst. *Cement and Concrete Composites*, 55, 308-314.
- [20] Vaiciene, M., Malaikiene, J., Costa, C., & Letenko, D. (2020, September). The impact of catalyst waste on physical and mechanical properties of cement materials. In *Proceedings of the 7th International Conference on Integrity-Reliability-Failure, Funchal, Portugal* (pp. 6-10)
- [21] Payá, J., Monzó, J., & Borrachero, M. V. (2001). Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. *Cement and concrete research*, 31(1), 57-61.
- [22] Zornoza, E., Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., & Garcés, P. (2009). The carbonation of OPC mortars partially substituted with spent fluid catalytic catalyst (FC3R) and its influence on their mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 23(3), 1323-1328.
- [23] Chen, H. L., Tseng, Y. S., & Hsu, K. C. (2004). Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cement and concrete composites*, 26(6), 657-664.
- [24] Su, N., Chen, Z. H., & Fang, H. Y. (2001). Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. *Cement and concrete composites*, 23(1), 111-118.
- [25] Al-Dhamri, H., & Melghit, K. (2010). Use of alumina spent catalyst and RFCC wastes from petroleum refinery to substitute bauxite in the preparation of Portland clinker. *Journal of hazardous materials*, 179(1- 3), 852-859.
- [26] Nunes, S., & Costa, C. (2017). Numerical optimization of self-compacting mortar mixture containing spent equilibrium catalyst from oil refinery. *Journal of Cleaner Production*, 158, 109-121.
- [27] Janowska-Renkas E., The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*, 38, 1204–1210, 2013.
- [28] Avet, F., Snellings, R., Diaz, A. A., Haha, M. B., & Scrivener, K. (2016). Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*, 85, 1-11.

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 wielkopieczowego 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 poddawany 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 zawiesinie 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

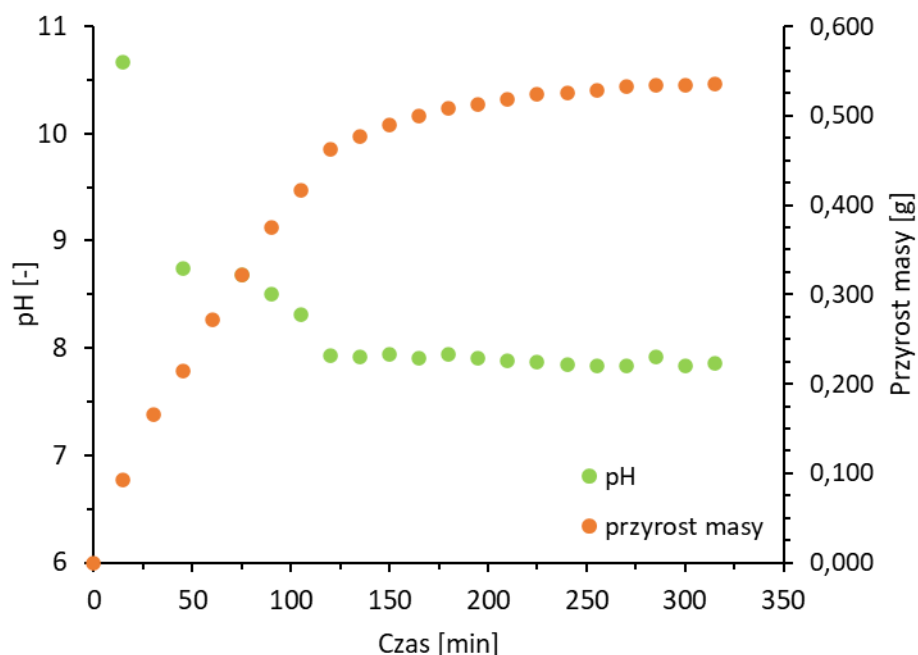
Surowce rozdrobniono w młynie kulowym na sucho, a następnie zhomogenizowano w mieszalniku w czasie 1 godziny i zgranulowano w granulatorze talerzowym. Synteza klinkieru wollastonitowego została przeprowadzona w piecu obrotowym znajdującym

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 ciała 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.



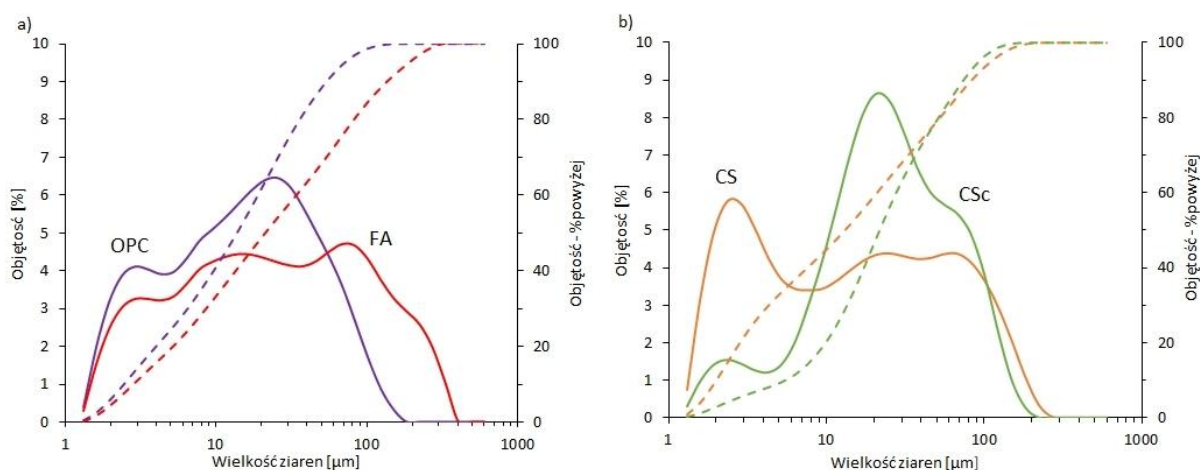
Rys. 2. Zmiana pH i przyrost masy wraz z czasem karbonatyzacji

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].

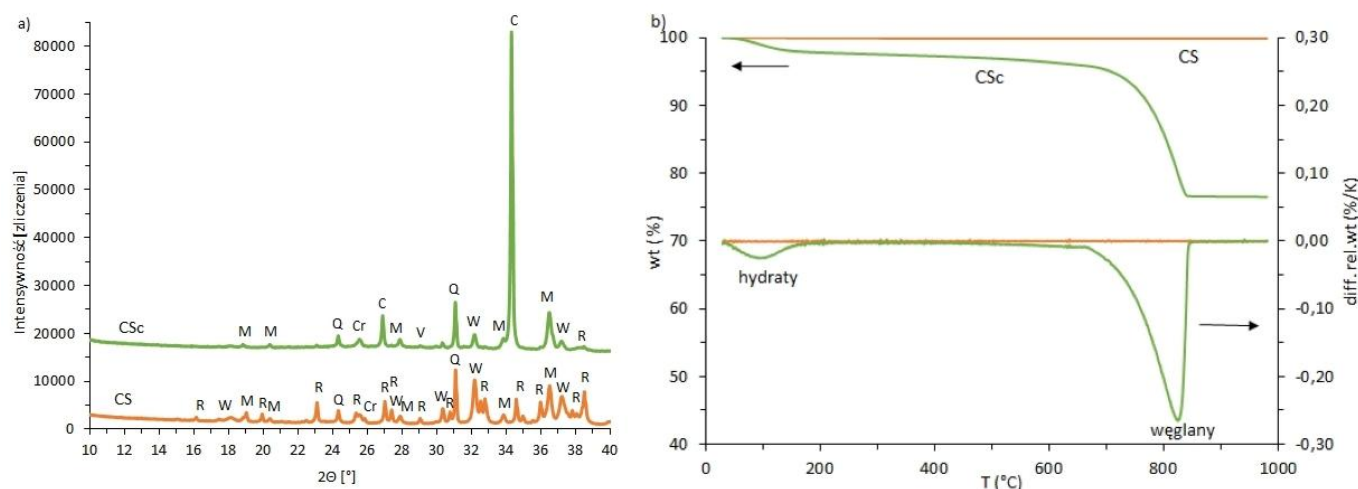
Do dalszych badań zastosowano spoiwa o składach podanych w tab. 3. Badania przeprowadzane na zaprawach wykonano przy stosunku spoiwo:piasek normowy równym 1:3. Współczynnik woda/spoiwo badanych zapraw był równy 0,5.

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.

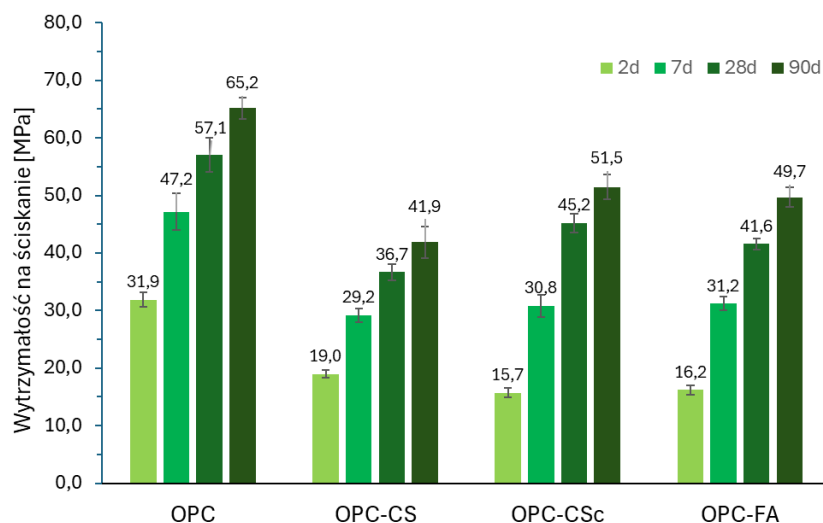
4. Wyniki badań

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

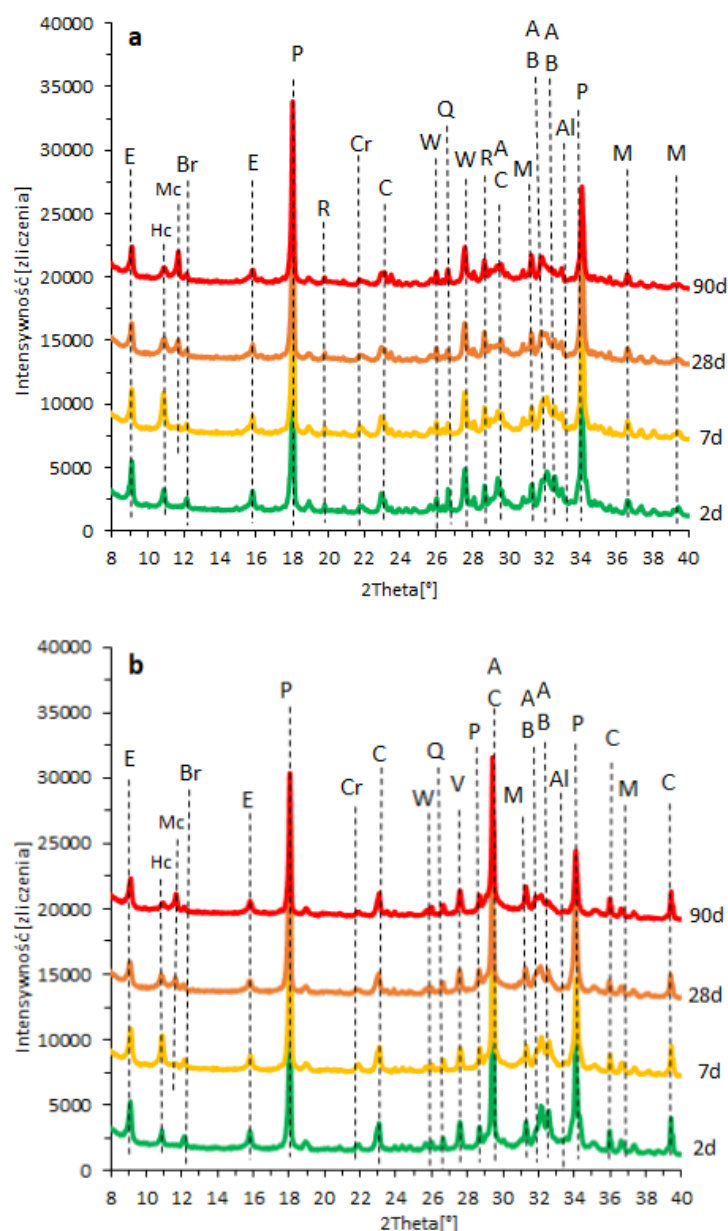
	OPC	OPC-CS	OPC-CSc	OPC-FA
Rozptyw, cm	17,0	16,3	15,2	19,0
Początek czasu wiązania, min	180	285	255	235
Koniec czasu wiązania, min	270	380	365	305
Wodożądność, %	33,3	34,9	39,1	30,7

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

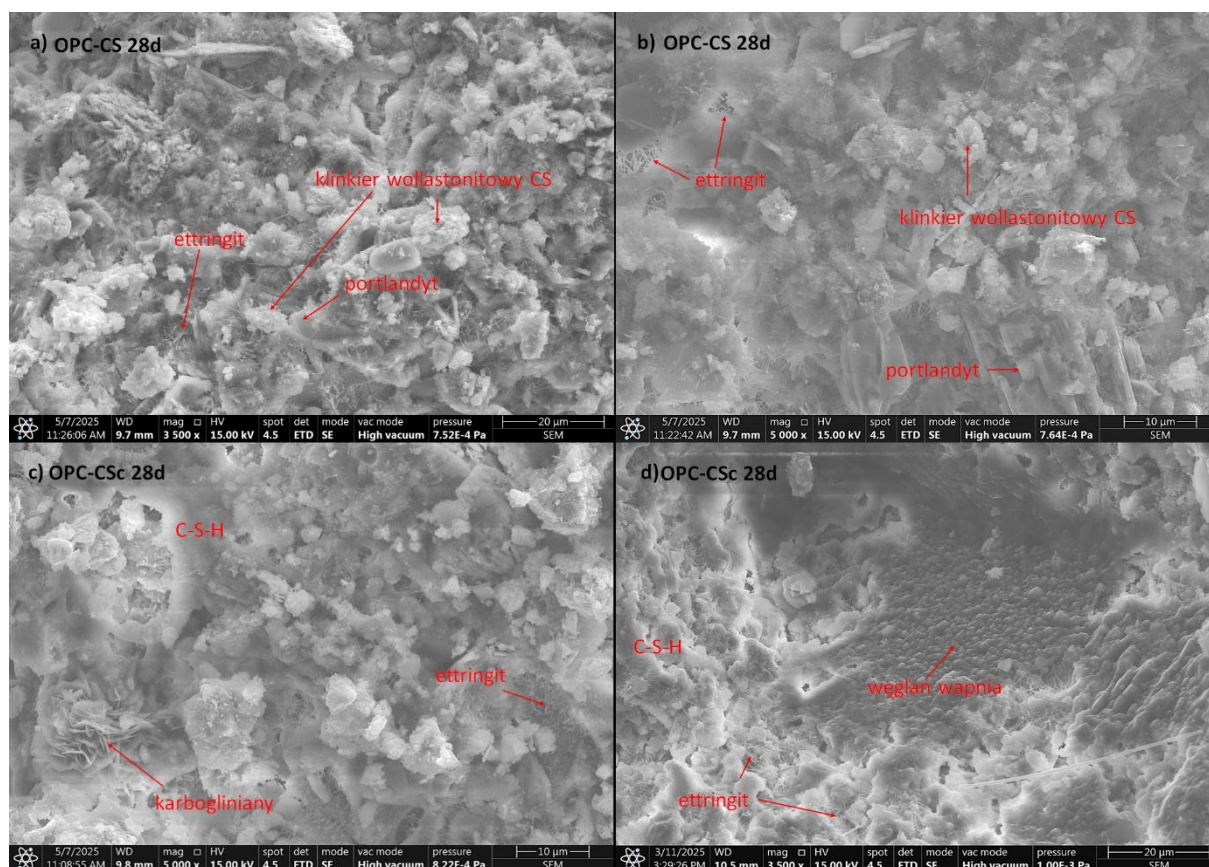
Wykonane zaczyny badanych spoiw zastosowano do badań składu fazowego XRD oraz analizy mikroskopowej SEM po 2, 7, 28 oraz 90 dniach hydratacji, analogicznie do terminów badań wytrzymałościowych. Rys. 6a przedstawia wyniki XRD spoiwa OPS-CS. Fazy klinkierowe rozpuszczają się z czasem, podczas gdy intensywność 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: brownmilleryt, C: kalcyt, Cr: krystobalit, E: ettringit, Hc: hemikarbooglinian, M: melilit, Mc: monokarbooglinian, R: rankinit, P: portlandyt, Q: kwarcz, W: pseudowollastonit, V: wateryt)

Mikrostrukturę spoiw OPC-CS i OPC-CSc po 28 dniach hydratacji przedstawiono na rys.7. Kryształły 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 zawiesinie 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.

Spoivo	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>

dr inż. Małgorzata Gołaszewska

Politechnika Śląska

prof. dr hab. inż. Jacek Gołaszewski

Politechnika Śląska

Dr inż. Grzegorz Cygan

Politechnika Śląska

Wpływ rodzaju wapienia na właściwości betonów zwykłych

Effect of the type of limestone on the properties of ordinary concrete

Streszczenie

Mączka wapienna jest jednym z częściej stosowanych dodatków mineralnych do betonu, zwłaszcza betonów samozagęszczalnych. Pomimo to problematyka wpływu rodzaju i właściwości kamienia wapiennego na właściwości betonu była dotychczas podejmowana sporadycznie. Brakuje w tym zakresie szerszych i systematycznych badań, szczególnie w zakresie trwałości betonu. W referacie przedstawiono wyniki badań wpływu mączek wapiennych różniących się pochodzeniem i stopniem przemiału na podstawowe właściwości mieszanek betonowych - konsystencję, zawartość powietrza, nasiąkliwość, oraz betonu - wytrzymałość po 2 dniach i 28 dniach, wodoszczelności, współczynnik dyfuzji chlorków oraz mrozoodporność. Stwierdzono znaczący wpływ rodzaju mączki wapiennej (właściwości kamienia wapiennego) na właściwości zarówno mieszanki betonowej jak i betonu stwardniałego. Wpływ powierzchni właściwej wapienia na właściwości betonów był najbardziej zauważalny w przypadku konsystencji, natomiast rodzaj wapienia był decydujący w przypadku wytrzymałości oraz napowietrzenia. Wpływ rodzaju czy uziarnienia wapienia na nasiąkliwość, mrozoodporność i przepuszczalność chlorków był niejednoznaczny.

Abstract

Limestone is one of the most frequently used mineral additives to concrete, especially self-compacting concrete. Despite this, the issue of the influence of the type and properties of limestone on the properties of concrete has been addressed sporadically so far. There is a lack of broader and systematic research in this area, especially in the field of concrete durability. The paper presents the results of research on the influence of limestone flours of different origin and degree of grinding on the basic properties of concrete mixes - consistency, air content, water absorption,

and concrete - strength after 2 days and 28 days, water resistance, chloride diffusion coefficient and frost resistance. A significant influence of the type of limestone (properties of limestone) on the properties of both the concrete mix and hardened concrete was found. The influence of the specific surface area of limestone on the properties of concrete was most noticeable in the case of consistency, while the type of limestone was decisive in the case of strength and aeration. The influence of the type or grain size of limestone on water absorption, frost resistance and chloride permeability was ambiguous.

1. Wprowadzenie

Dodatki do betonu odgrywają obecnie znaczącą rolę w przemyśle cementowym, ze względu na możliwość obniżenia zawartości cementu w betonach, a co za tym idzie, obniżenia śladu węglowego betonu i konstrukcji betonowych co jest istotne ze względu na założenia zrównoważonego budownictwa. Zgodnie z założeniami Europejskiego Zielonego Ładu, do roku 2050 Unia Europejska powinna osiągnąć neutralność klimatyczną, przy jednoczesnym zachowaniu silnej i konkurencyjnej gospodarki, co stawia przemysł cementowy na kluczowym miejscu ze względu na wysoką emisję CO₂ podczas produkcji klinkieru oraz strategiczną istotność betonu w procesie postępującej urbanizacji [1,2]. Jedną z możliwości ograniczenia emisji CO₂ związanej z produkcją betonu jest stosowanie dodatków pozwalających na częściowe zastąpienie cementu materiałem o niższym śladzie węglowym bez znaczącego pogorszenia jego właściwości. Pośród dodatków do betonu, jednym z najczęściej obecnie stosowanych dodatków mineralnych jest mączka wapienna, ze względu na powszechną dostępność oraz stosunkowo niski koszt.

Wapień jest skałą osadową, złożoną głównie z węglanu wapnia (CaCO₃) w postaci kalcytu lub rzadziej aragonitu. Może zawierać w swoim składzie także drobne ilości minerałów ilastych, dolomitów, minerałów siarczanowych, krzemianów oraz tlenków i wodorotlenków żelaza [3]. Zgodnie z normą PN-EN 206 [4], mączka wapienna jest klasyfikowana jako dodatek typu I do betonu, czyli jest dodatkiem prawie obojętnym, nie wykazującym ani właściwości hydraulicznych, ani pucolanowych. Mączka wapienna nie jest jednak całkowicie inerta, i niewielkie ilości węglanu wapnia reagują z fazami glinianowymi cementu tworząc uwodnione węglanogliniany wapnia, doszczelniające strukturę [5]. Oprócz niewielkiego wpływu chemicznego, mączka wapienna ma też znaczący fizyczny wpływ na proces hydratacji cementu – ze względu na wysoką mielność, a co za tym idzie drobne uziarnienie, ziarna mączki wapiennej mogą działać jako mikrowypełniacz, a także jako dodatkowe zarodki krystalizacji dla produktów hydratacji cementu [6]. To natomiast może prowadzić do przyspieszenia wiązania oraz zwiększenia szczelności kompozytów cementowych [7].

Wpływ dodatku mączki wapiennej jako dodatku typu I na właściwości betonów zwykłych był przedmiotem licznych badań [8,9].

Należy zauważyć jednak, że wpływ dodatku wapienia nie jest jednoznaczny. Jakkolwiek dodatek mączki wapiennej do betonu kojarzony jest z poprawą urabialności, dostępne badania nie potwierdzają jednak jednoznacznie takowego efektu, gdyż znaleźć można badania wskazujące na zwiększenie konsystencji (zwiększenie opadu stożka) wraz ze wzrostem zawartości mączki wapiennej w betonie [10], brak wpływu mączki na konsystencję [11] oraz pogorszenie konsystencji [12]. Dodatek wapienia może wpływać także na zawartość powietrza w mieszance betonowej, zwiększając ją [13], lub zmniejszając [14], natomiast można znaleźć przypadki kiedy dodatek wapienia nie zmienił w znaczący sposób napowietrzenia mieszanki [15]. Efekt ten może być związany z różnym wpływem wapienia na urabialność, a szczególnie lepkość mieszanki, co może powodować różnice w odpowietrzaniu i samoodpowietrzaniu mieszanek.

W kontekście właściwości betonu stwardniałego, wpływ na wytrzymałość na ściskanie jest również niejednoznaczny – jakkolwiek w przypadku substytucji części cementu, wraz ze wzrostem zawartości mączki wapiennej, wytrzymałość obniża się ze względu na zmniejszenie zawartości cementu w betonie, do pewnego poziomu substytucji betony z mączką wapienną mogą mieć wyższe lub porównywalne wytrzymałości jak

betony referencyjne. Liczne badania pokazują pozytywny efekt substytucji na wytrzymałość w zakresie 5-10% masy cementu, można natomiast także znaleźć badania w których poziom ten wynosi 30% [14,16].

Wszystko to wskazuje na znaczący wpływ rodzaju wapienia na właściwości betonu, natomiast należy zauważyć, że wpływ rodzaju wapienia nie był dotychczas tak szeroko badany, co może wpływać na efektywność jego praktycznego wykorzystania. Wapień charakteryzuje się dużą zmiennością składu, nie tylko pomiędzy złożami ale także w obrębie jednego kamieniołomu, co może prowadzić do różnic w jego właściwościach [17,18], a co za tym idzie jego wpływu na właściwości kompozytów cementowych.

Celem artykułu jest więc analiza różnic we właściwościach betonów zwykłych z dodatkiem różnych rodzajów wapienia jako dodatku typu I do betonu. W badaniach zastosowane zostało pięć rodzajów wapienia, pochodzących z czterech różnych Polskich złóż. Dla wapienia z jednego złoża sprawdzono dwa stopnie przemiału. Przeprowadzone badania obejmowały badania mieszanki betonowej: konsystencji i zawartości powietrza, oraz badania betonu stwardniałego: wytrzymałości po 2 dniach i 28 dniach, nasiąkliwości betonu, współczynnika dyfuzji chlorków oraz mrozoodporności.

2. Składy betonów oraz przeprowadzone badania

W badaniach użyty został cement portlandzki CEM I 42.5R, którego skład przedstawiono w Tab. 1, oraz pięć rodzajów wapienia, których uziarnienie przedstawione jest na Rys. 1 a powierzchnia właściwa – w Tab. 2.

Przygotowane zostało 6 betonów – beton referencyjny bez dodatku wapienia oraz pięć betonów z dodatkiem wapienia, który został wprowadzony masowo, zamiast części stosu okruszowego. Beton projektowany został z myślą o spełnieniu klasy ekspozycji XC3 zgodnie z normą PN-EN 206-1 [4]. Zastosowany został piasek zwykły frakcji 0-2 mm oraz kruszywo żwirowe 2-8 mm i 8-16mm. W celu uzyskania takiej samej konsystencji mieszanek betonowych zastosowano superplastifikator na bazie polikarboskylanów, w ilości pozwalającej na uzyskanie rozplwy 380 ±20mm (klasa konsystencji F2). Dokładne składy zastosowanych betonów przedstawione zostały w Tab.3.

Tabela 1. Skład zastosowanego cementu

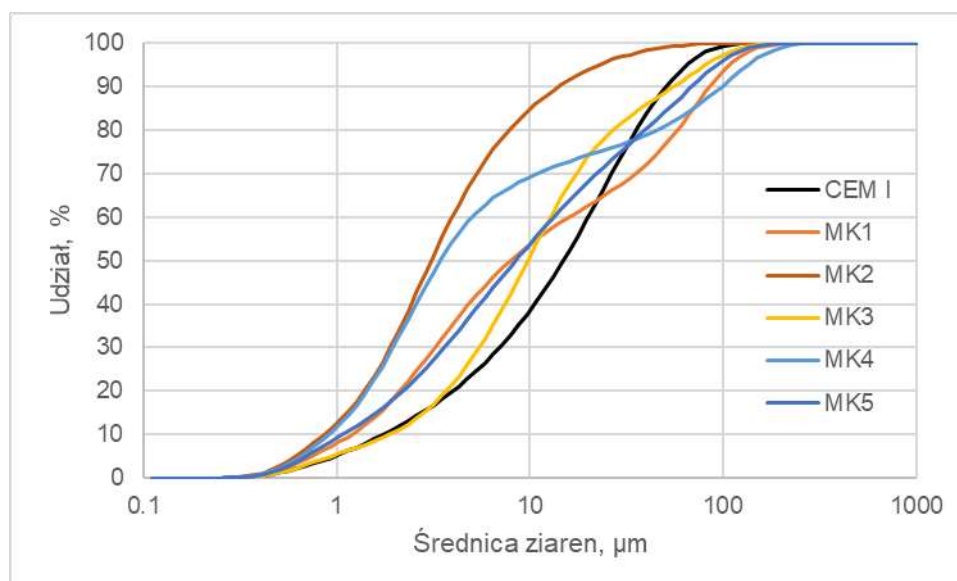
Składnik	Zawartość składnika, % wag,									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{eq}	SO ₃	Cl
CEM I 42,5R	19,9	6,2	2,7	62,6	1,5	0,33	0,72	0,8	2,6	0,05

Tabela 2. Powierzchnia właściwa cementu i wapieni

	CEM I	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5
Powierzchnia właściwa, m ² /kg	482,2	690,3	1097	522	696,7	706,2

Tabela 2. Składy i oznaczenia zastosowanych betonów

	REF1	B-MK1	B-MK2	B-MK3	B-MK4	B-MK5
Cement CEM I, kg/m ³	280	280	280	280	280	280
Piasek 0-2 mm, kg/m ³	700	615.6	615.6	615.6	615.6	615.6
Kruszywo 2-8 mm, kg/m ³	655.6	655.6	655.6	655.6	655.6	655.6
Kruszywo 8-16 mm, kg/m ³	563.1	563.1	563.1	563.1	563.1	563.1
Mączka wapienna, kg/m ³		84	84	84	84	84
Woda, kg/m ³	182	182	182	182	182	182
W/(C+MK)	0.65	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Superplastyfikator, % C	0	0.3	0.17	0.2	0.26	0.22



Rys. 1. Uziarnienie cementu i wapieni zastosowanych w badaniach.

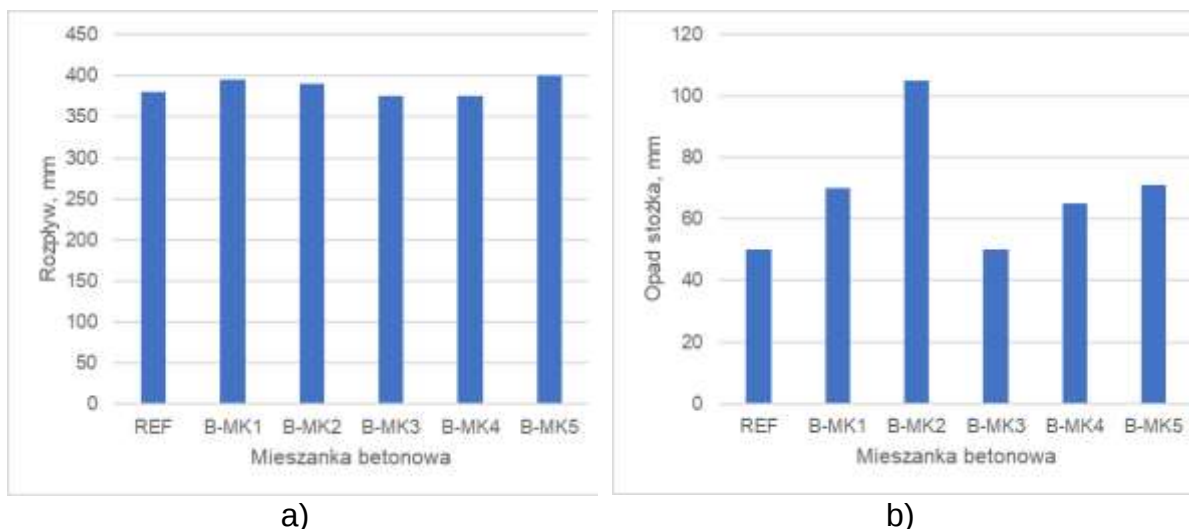
Przeprowadzono następujące badania betonów zwykłych:

- Konsystencja mieszanki została określona na dwa sposoby: badaniem metodą stolika rozpliwowego (według normy PN-EN 12350-5 [19]), oraz badaniem metodą opadu stożka (według normy PN-EN 12350-2 [20]).
- Zawartość powietrza w mieszance betonowej została określona metodą ciśnieniową, zgodnie z normą PN-EN 12350-7 [21].
- Wytrzymałość na ściskanie została określona zgodnie z normą PN-EN 12390-3:2019-07 po 2 i 28 dniach pielęgnacji.
- Nasiąkliwość betonu badana była na próbkach 15x15x15 cm³ zgodnie z procedurą normy PN-88-B-06250 [22].
- Przepuszczalność chlorków została określona zgodnie z normą ASTM C 1202-97 [23], .
- Mrozoodporność została określona poprzez badanie ubytku masy oraz spadku wytrzymałości po 100 cyklach zamrażania/rozmarzania, zgodnie z normą PN-B-06265:2018-10 [24].

3. Wyniki badań

3.1. Konsystencja

Wyniki badania konsystencji przedstawione są na Rys. 2.



Rys. 2. Wyniki badań konsystencji a) metodą stolika rozplwowego, b) metodą opadu stożka

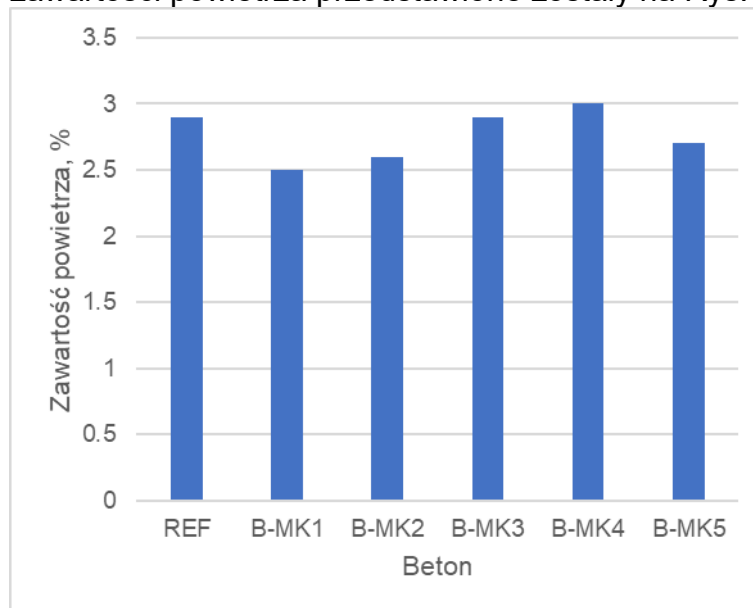
Wyniki badań konsystencji betonu stolikiem rozplwu są porównywalne dla wszystkich betonów, co było założeniem przygotowywanego składu, i ilość superplastifikatora dodana do każdej mieszanki była dobrana pod tym względem. Należy więc zauważyć, że dodatek wszystkich wapieni pogorszył konsystencję mieszanki, gdyż w celu uzyskania porównywalnej konsystencji do betonu referencyjnego należało użyć superplastifikatora, co może być związane z wysoką mialkością mielonych wapieni, a co za tym idzie, możliwą wysoką absorpcją wody na powierzchni cząstek wapienia. Pomimo że dodatek wapienia sprawia że w mieszance znajduje się więcej zaczynu a mniej kruszywa, większa absorpcja wody sprawia że dostępność wody jest mniejsza a co za tym idzie, konsystencja się pograsza.

W przypadku opadu stożka, można zauważyć różnice pomiędzy konsystencją mieszanek, co wskazuje na różnice w ich właściwościach reologicznych. Jedynie mieszanka MK3 uzyskała podobny opad stożka, natomiast inne mieszanki charakteryzowały się większym opadem stożka, w szczególności w przypadku mieszanki MK2, której opad stożka był dwukrotnie większy niż mieszanki referencyjnej. Należy przy tym zauważyć, że mieszanki MK1 oraz MK3-MK5 mieściły się, tak jak mieszanka referencyjna, w klasie konsystencji S2, jedynie MK2 była w klasie S3. Wskazuje to, że pomimo różnic we wpływie właściwości reologicznych, różnice w konsystencji mogą być dla niektórych wapieni pomijalne w praktyce. Wapieniem który poprawił znacząco konsystencję był wapień MK2, w przypadku którego do uzyskania założonej konsystencji zastosowano najmniejszą porcję superplastifikatora, oraz miał największy opad stożka – jak można zauważyć na Rys. 1 charakteryzuje się on najdrobniejszym uziarnieniem, co w obecności superplastifikatora przekładać się może na poprawę konsystencji mieszanek [25].

Wskazuje to na wyraźny wpływ powierzchni właściwej wapienia na konsystencję – wraz ze wzrostem powierzchni właściwej wapienia, opad stożka betonów z wapieniem i superplastifikatorem zwiększa się. Wpływ rodzaju mączki nie jest natomiast wyraźny, gdyż mączki z tego samego źródła, a o innym uziarnieniu (MK1 i MK2) różnią się znacząco, a mączki o podobnym uziarnieniu (MK1, MK4 i MK5) charakteryzują się porównywalną konsystencją.

3.2. Zawartość powietrza

Wyniki badania zawartości powietrza przedstawione zostały na Rys. 3.

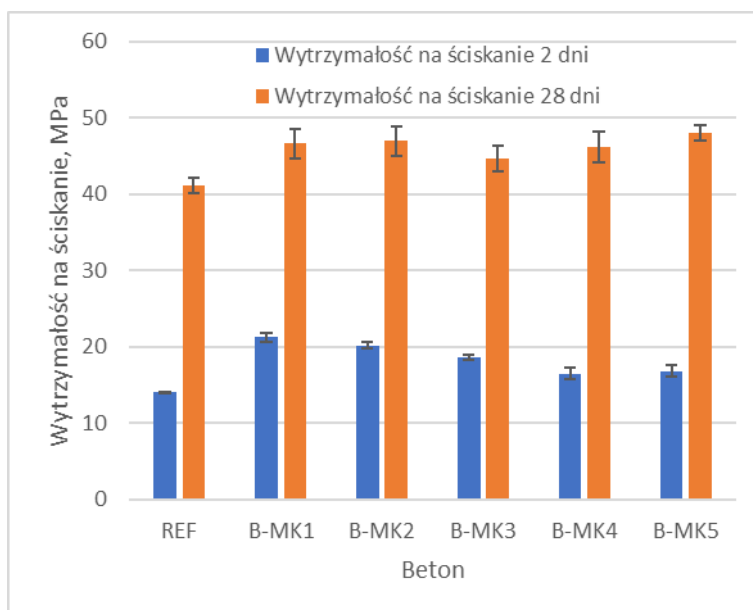


Rys. 3. Wyniki badania zawartości powietrza

Jak można zauważyć, dodatek wapienia zmniejsza lub nie zmienia zawartości powietrza w mieszance betonowej. Różnice, które można zaobserwować w przypadku betonów z wapieniem MK1, MK2 i MK5, są jednak niewielkie, bo różnica między zawartością powietrza w mieszance referencyjnej w i mieszankach z wapieniem nie przekracza 0.5 punktu procentowego. Wskazuje to na niewielki wpływ dodatku wapienia na zawartość powietrza w mieszance betonowej – wapien może doszczelniać strukturę mieszanki i poprawić upakowanie cząstek w mieszance, a co za tym idzie, może zmniejszać ilość powietrza. W przypadku zawartości powietrza, rodzaj wapienia miał większe znaczenie niż powierzchnia właściwa, jako że betony z wapieniem MK1 i MK2, różniące się jedynie powierzchnią właściwą wapienia, uzyskały porównywalne wyniki. Powód dla którego rodzaj wapienia wpływa na zawartość powietrza w większym stopniu niż uziarnienie nie jest jasny, ale może być to związane z kształtem ziaren wapienia – temat ten wymaga jednak dodatkowych badań.

3.3. Wytrzymałość na ściskanie

Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie po 2 i 28 dniach przedstawione zostały na Rys. 4. Wszystkie betony spełniają wymagania założonej klasy wytrzymałości C30/37.



Rys. 4. Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie

Jak można zauważyć, dodatek każdego wapienia do betonu zwiększył zarówno wczesną wytrzymałość betonów, jak i 28 dniową wytrzymałość. W przypadku dwudniowej wytrzymałości różnica jest wysoka – najwyższą wytrzymałość osiągnął beton z MK1, i wytrzymałość ta jest o 51% wyższa niż wytrzymałość betonu referencyjnego, natomiast beton z dodatkiem wapienia o najniższej wytrzymałości był mocniejszy od betonu referencyjnego o 17%. Po 28 dniach różnica wytrzymałości nie jest aż tak wysoka, i zawiera się w przedziale 9% - 17%.

Należy także zauważyć, że jakkolwiek różnice we wpływie wapienia na wczesną wytrzymałość na ściskanie są bardzo wyraźne i sięgają 34 punktów procentowych, w przypadku wytrzymałości 28 – dniowej różnica jest znacząco mniejsza, i sięga jedynie 8 punktów procentowych, co przekłada się na różnice między wytrzymałością betonów z wapieniem rzędu 2 MPa, i choć beton z wapieniem MK3 uzyskał najniższą wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach pośród betonów z wapieniem, różnica nie jest znacząca.

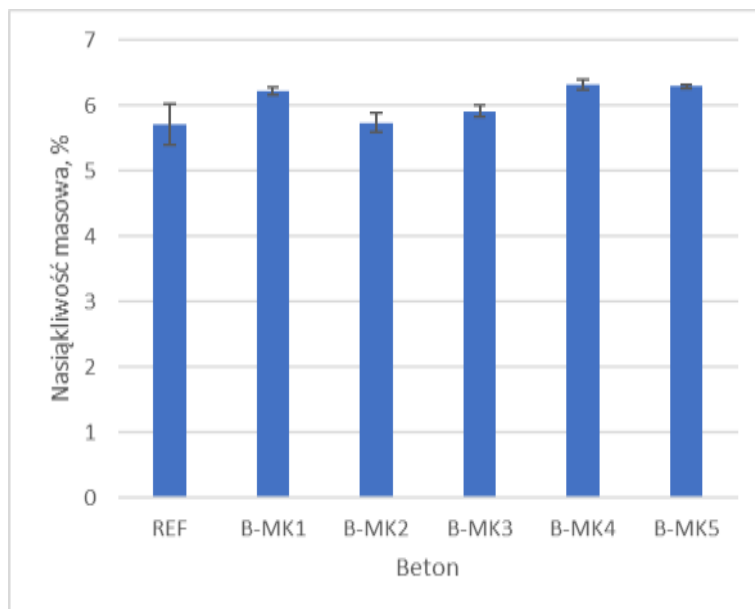
Pozytywny wpływ dodatku wapienia na wytrzymałość wapienia jest związany z kilkoma nakładającymi się efektami. Wapień wprowadzony był do betonu zamiast kruszywa, bez redukcji w ilości cementu, a dzięki swojej mianości wapień może współpracować z cementem i być wliczony w poczet spoiwa w kontekście stosunku wodno-cementowego. Oznacza to, że stosunek w/s betonów z wapieniem jest niższy, a co za tym idzie, można oczekiwać wyższej wytrzymałości na ściskanie. Oprócz tego wapień ma wpływ fizyczny i chemiczny na hydratację cementu, działając jak załączek nukleacji i wypełniacz zapobiegający aglomeracji ziaren cementu, co przyspiesza hydratację cementu i prowadzi do wyższego stopnia hydratacji cementu [26].

Wpływ wapienia na wytrzymałość nie był bezpośrednio zależny od powierzchni właściwej czy uziarnienia wapieni, gdyż najwyższą wytrzymałość 2 dniową i 28 dniową osiągnęły beton z wapieniem MK1 i MK2, które pochodzą z jednego kamieniołomu, natomiast mają bardzo różne uziarnienie. Istnieją więc przesłanki by sądzić, że wpływ wapienia na wytrzymałość jest zależny w większym stopniu od

rodzaju wapienia, jego składu chemicznego i pochodzenia, niż powierzchni właściwej, natomiast dokładny charakter tego wpływu wymaga dodatkowych badań.

3.4. Nasiąkliwość betonu

Wyniki badania nasiąkliwości betonu pokazane zostały na Rys. 5.



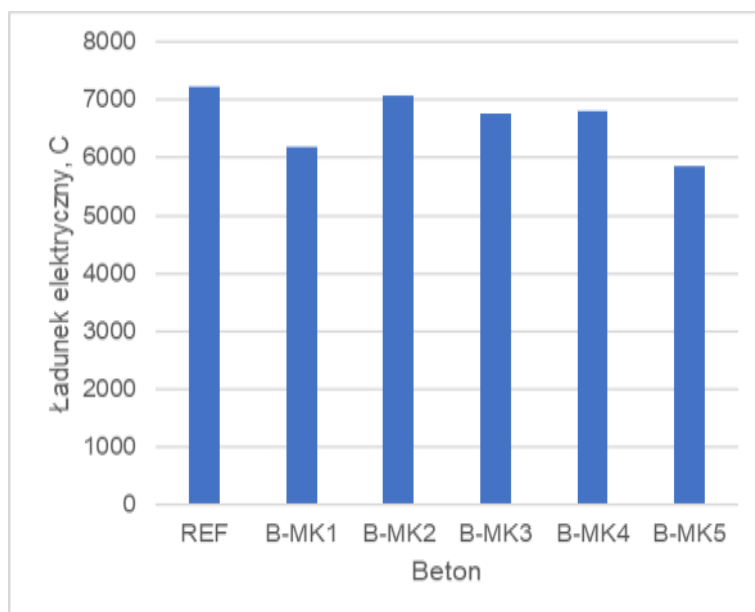
Rys. 5. Wyniki badania nasiąkliwości masowej betonów

Dla wszystkich badanych betonów nasiąkliwość masowa przekroczyła najczęściej przyjmowaną graniczną nasiąkliwość wynoszącą 4% [27]. Nasiąkliwość masowa betonów z wapieniem była porównywalna (MK2, MK3), lub nieznacznie wyższa niż betonu referencyjnego. Należy jednocześnie zauważyć, że różnica w nasiąkliwości jest niewielka i wynosi maksymalnie 0.5% (MK1). Może być to związane z większą absorpcją wody przez wapień niż przez kruszywo w miejsce którego został wprowadzony.

Nie zaobserwowano jednoznacznego wpływu ani rodzaju wapienia, ani uziarnienia i powierzchni właściwej na nasiąkliwość.

3.5. Przepuszczalność chlorków

Wyniki badania przepuszczalności chlorków zostały przedstawione na Rys. 6.



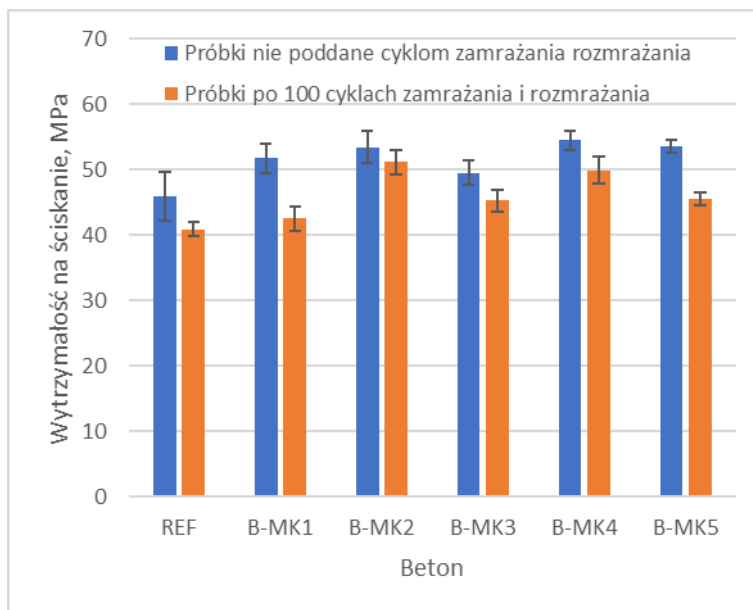
Rys. 6. Wyniki badania przepuszczalności chlorków

Wszystkie przebadane betony charakteryzują się znaczną przepuszczalnością chlorków mierzoną przepływem ładunku elektrycznego wynoszącym >4000 kulombów, co według normy ASTM C 1202 [23] plasuje je w kategorii wysokiej przepuszczalności jonów chlorkowych. Jakkolwiek dodatek wapienia nie poprawił kategorii przepuszczalności chlorków betonu, należy zauważyć że przepływający ładunek elektryczny był porównywalny dla wapieni MK2-4 (różnica <6%), natomiast w przypadku dodatku wapienia MK1 i MK5 można zauważyć wyraźny spadek, o odpowiednio 14% i 19%. MK1 i MK2 różnią się tylko przemiałem, co wskazuje na wpływ uziarnienia lub powierzchni właściwej na przepuszczalność chlorków w większym zakresie niż składu chemicznego wapienia, natomiast nie ma jasnego związku pomiędzy uziarnieniem badanych wapieni czy ich powierzchnią właściwą a przepuszczalnością chlorków.

Jakkolwiek można więc wnioskować że wpływ dodatku wapienia na przepuszczalność chlorków jest pozytywny, konieczne są dodatkowe badania mikrostruktury i porowatości które mogą pozwolić na dokładniejsze scharakteryzowanie wpływu rodzaju i przemiału wapienia na przepuszczalność chlorków.

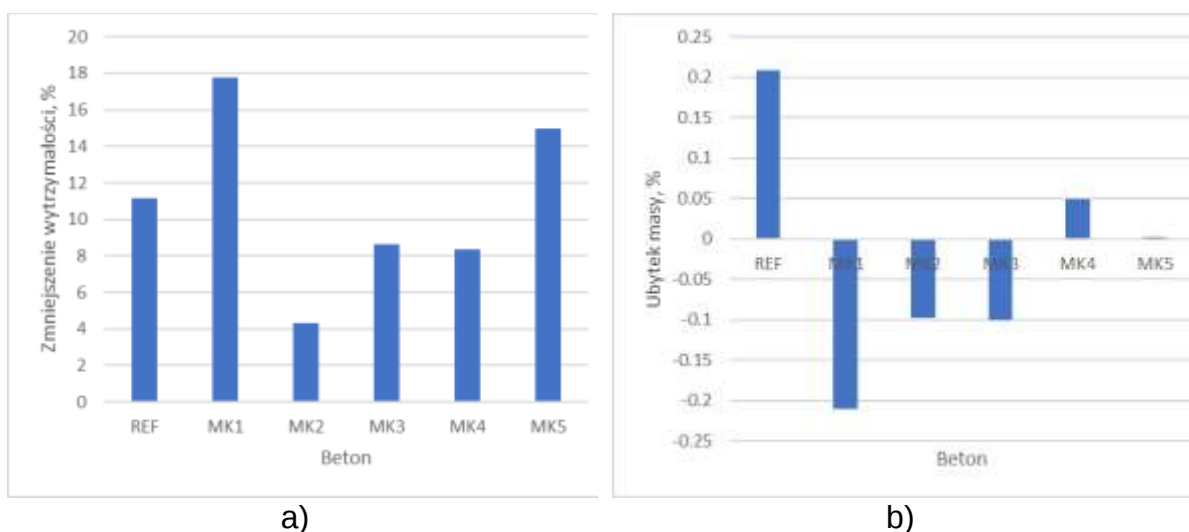
3.6. Mrozoodporność

Wyniki badania wytrzymałości betonów poddanych 100 cyklom zamrażania i rozmrażania zostały przedstawione na Rys. 7. Na Rys. 8 przedstawiono ubytek masy i zmniejszenie wytrzymałości betonów poddanych 100 cyklom zamrażania i rozmrażania



Rys. 7. Wyniki badania wytrzymałości betonów poddanych 100 cyklom zamrażania i rozmrażania

Wytrzymałość na ściskanie betonów zarówno referencyjnych, jak i poddanych 100 cyklom zamrażania i rozmrażania spełniają wymagania klasy wytrzymałości C30/37 (założoną przy projektowaniu mieszanki) za wyjątkiem betonu referencyjnego poddanego cyklowi zamrażania i rozmrażania. Podobnie jak w wynikach badania wytrzymałości na ściskanie betonów po 28 dniach, wytrzymałości betonów z wapieniem są wyższe od wytrzymałości betonu referencyjnego. W przypadku betonów po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania, wytrzymałość betonów z dodatkiem wapienia pozostała wyższa od wytrzymałości betonu referencyjnego, z wyjątkiem betonu z dodatkiem wapienia MK1.



Rys. 7. Wyniki badania betonów poddanych 100 cyklom zamrażania i rozmrażania:
a) spadek wytrzymałości, b) ubytek masy

Spadek wytrzymałości wszystkich badanych betonów mieścił się w granicach spadku dla betonów mrozoodpornych, czyli 20%. Największym spadkiem wytrzymałości charakteryzowały się betony MK1 i MK5, i sięgał on odpowiednio 17.7% i 15.0%. Najmniejszy spadek wytrzymałości wystąpił w przypadku betonu z wapieniem MK2 i wynosił 4,1%. Wskazuje to na brak dominującego wpływu rodzaju wapienia na spadek wytrzymałości, jako że MK1 i MK2 pochodzą z tego samego złoża i różnią się jedynie przemiałem. Należy jednocześnie zauważyć, że powierzchnia właściwa i uziarnienie także nie mają jednoznacznego wpływu na spadek wytrzymałości. Ubytek masy betonów po 100 cyklach zamrażania rozmrażania (Rys. 7b) dla wszystkich badanych betonów był mniejszy niż 5 procent masy i nie przekraczał 0,25%, co oznacza że wszystkie próbki spełniły wymagania dla betonów mrozoodpornych. Należy zauważyć, że betony z dodatkiem wapienia charakteryzowały się mniejszym ubytkiem masy niż próbka referencyjna, i w przypadku betonów z wapieniem MK1, MK2 oraz MK3 wystąpił niewielki przyrost masy, co może być związane z wnikaniem wody do wnętrza próbki przez spękania powstałe w procesie zamrażania-rozmrażania. Ani rodzaj wapienia, ani powierzchnia właściwa nie miały jednoznacznego wpływu na ubytek masy betonów.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazały na szereg pozytywnych efektów zastosowania wapienia jako dodatku do betonu. Betony z dodatkiem wapienia charakteryzowały się wyższą wytrzymałością 2dniową i 28 dniową, mniejszą przepuszczalnością chlorków i mniejszym ubytkiem masy po 100 cyklach zamrażania rozmrażania, oraz większą nasiąkliwością i powodowały pogorszenie konsystencji badanej stolikiem rozplwowym. Zaobserwowano następujący wpływ rodzaju wapienia na badane właściwości:

- W przypadku konsystencji betonu badanej stolikiem rozplwu i opadem stożka, powierzchnia właściwa wapienia odgrywała znaczącą rolę i wapienie o wyższej powierzchni właściwej w większym stopniu poprawiały konsystencję w obecności superplastyfikatora. Rodzaj wapienia nie miał wyraźnego wpływu na konsystencję.
- Rodzaj wapienia w większym stopniu niż powierzchnia właściwa wpływał na zawartość powietrza, należy jednak zauważyć że wpływ wapienia był niewielki.
- Wpływ wapienia na wytrzymałość jest zależny w większym stopniu od rodzaju wapienia, niż powierzchni właściwej, natomiast dokładny charakter tego wpływu wymaga dodatkowych badań.
- Nie zaobserwowano jednoznacznego wpływu ani rodzaju wapienia, ani wpływu uziarnienia i powierzchni właściwej na nasiąkliwość.
- Nie ma jasnego związku pomiędzy uziarnieniem badanych wapieni czy ich powierzchnią właściwą a przepuszczalnością chlorków.
- Wpływ uziarnienia na przepuszczalność chlorków jest większy niż rodzaju wapienia, natomiast nie ma jasnego związku pomiędzy uziarnieniem badanych wapieni czy ich powierzchnią właściwą a przepuszczalnością chlorków.
- Ani rodzaj wapienia, ani powierzchnia właściwa nie miały jednoznacznego wpływu na spadek wytrzymałości, ani na ubytek masy betonów.

2. Literatura

- [1] CEMBUREAU The European Cement Association, Cements for a low-carbon Europe, CEMBUREAU The European Cement Association, 2013.
- [2] Spajamy Europejski Zielony Ład – ROADMAP 2050, (n.d.).
https://www.polskicement.pl/content/uploads/2025/01/CEMBUREAU-2050-ROADMAP_PL-OK-final.pdf (accessed May 24, 2025).
- [3] Z. Krzowski, Mineralogia i petrografia dla inżynierów budownictwa i drogownictwa, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2005.
- [4] PN-EN 206+A2:2021-08 Beton -- Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność,.
- [5] M. Zajac, A. Rossberg, G. Le Saout, B. Lothenbach, G.L. Saout, B. Lothenbach, Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Composites* 46 (2014) 99–108.
- [6] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The role of calcium carbonate in cement hydration, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 551–558.
<https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2006.10.013>.
- [7] P. Turcry, A. Loukili, P. Mounanga, J. Legrand, Influence of limestone filler on cement hydration and chemical shrinkage at early age, in: *Creep, Shrinkage and Durability of Concrete and Concrete Structures CONCREEP7*, Nantes, France, 2005. <https://hal.science/hal-01008328> (accessed May 24, 2025).
- [8] D. Wang, C. Shi, N. Farzadnia, Z. Shi, H. Jia, A review on effects of limestone powder on the properties of concrete, *Construction and Building Materials* 192 (2018) 153–166. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.119>.
- [9] G. Bajorek, M. Barć, S. Warchoł, Ł. Kosturkiewicz, Możliwość zastosowania mączek wapiennych jako dodatku w betonie, in: *Dni Betonu 2023*, Wisła, 2023: pp. 646–658.
- [10] C. Varhen, I. Dilonardo, R.C. de Oliveira Romano, R.G. Pileggi, A.D. de Figueiredo, Effect of the substitution of cement by limestone filler on the rheological behaviour and shrinkage of microconcretes, *Construction and Building Materials* 125 (2016) 375–386.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.062>.
- [11] L. Courard, R. Degeimbre, A. Darimont, X. Willem, F. Michel, S. Flamant, S. Flamant, Some effects of limestone fillers as a partial substitute for cement in mortar composition, *ConMat'05 Third International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications*, Vancouver, Canada (2005).
- [12] J. Gołaszewski, M. Gołaszewska, G. Cygan, Performance of Ordinary and Self-Compacting Concrete with Limestone after Freeze–Thaw Cycles, *Buildings* 12 (2022) 2003. <https://doi.org/10.3390/buildings12112003>.
- [13] S. Grzeszczyk, P. Podkowa, W. Putra, Wpływ mączki wapiennej i granulowanego żużla wielkopiecowego w cemencie na właściwości betonów samozagęszczalnych, in: *Wisła*, 2008: pp. 533–542.
- [14] J. Gołaszewski, M. Gołaszewska, G. Cygan, Wpływ rodzaju mączki wapiennej na mrozoodporność betonów zwykłych i samozagęszczalnych, in: *Wisła*, 2021.

- [15] Y.-J. Kim, R. van Leeuwen, B.-Y. Cho, V. Sriraman, A. Torres, Evaluation of the Efficiency of Limestone Powder in Concrete and the Effects on the Environment, *Sustainability* 10 (2018) 550. <https://doi.org/10.3390/su10020550>.
- [16] Z. Guemmadi, M. Resheidat, H. Chabil, B. Toumi, Modeling the Influence of Limestone Filler on Concrete: A Novel Approach for Strength and Cost, *Jordan Journal of Civil Engineering* 3 (2009).
- [17] P. Boos, R. Haerdtl, Experience report Portland limestone cement, 2004.
- [18] N. Bouazza, A. El Mrihi, A. Maate, Geochemical Assessment of Limestone for Cement Manufacturing, *Procedia Technology* 9th Intern (2016) 211–218.
- [19] PN-EN 12350-5:2019-08 Badania mieszanki betonowej -- Część 5: Badanie konsystencji metodą stolika rozplwowego,
- [20] PN-EN 12350-2:2019-07 Badania mieszanki betonowej -- Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka,
- [21] PN-EN 12350-7:2019-08 Badania mieszanki betonowej -- Część 7: Zawartość powietrza -- Metody ciśnieniowe,
- [22] PN-88-B-06250 Beton zwykły,
- [23] ASTM C 1202-97 Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration,
- [24] PN-B-06265:2018-10 Beton - Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność - Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A1:2016-12,
- [25] Stefania Grzeszczyk, Reologia mieszanek betonowych z proszków reaktywnych – przegląd zagadnienia, *Cement Wapno Beton* 302–323. <https://doi.org/10.32047/CWB.2024.29.4.4>.
- [26] S. Adu-Amankwah, L. Black, Z. M, Effect of Limestone Addition on the Early Age Hydration and Microstructure Evolution of Composite Slag Cements, 2015. <http://eprints.whiterose.ac.uk/94482/>.
- [27] Artur Golda, Sebastian Kaszuba, Nasiąkliwość betonu – wymagania a metody badawcze, *Cement Wapno Beton* (2009) 308–313.

Michał Drabczyk; Sebastian Kasper
Holcim Polska S.A.

"Beton Reaktywacja 2 – czyli o nowym dodatku do cementu na przykładzie CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N"

Streszczenie

Dynamicznie zmieniające się wymagania dotyczące produkcji materiałów budowlanych oraz zmiany w zakresie normalizacji, otwierają nowe możliwości w zakresie stosowania alternatywnych surowców w produkcji cementu. Mając to na uwadze autorzy referatu postanowili kontynuować rozpoczęty na poprzedniej, XII edycji Konferencji Dni Betonu 2023, cykl referatów p.t. „Beton – Reaktywacja”. W pierwszej części pracy dokonano analizy wpływu kruszyw grubych pochodzących z recyklingu betonu, typu A i typu B na właściwości betonu. Natomiast w części drugiej rozważa się problematykę ponownego wykorzystania betonu z recyklingu, jako głównego składnika cementu portlandzkiego wieloskładnikowego. Impulsem do podjęcia takich badań było wprowadzenie, jako pierwszego na polskim rynku, cementu zawierającego pył z gruz betonowego, CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N.

W celu porównania wpływu cementu z dodatkiem drobnych frakcji z recyklingu betonu (F) na właściwości oraz trwałość betonu, autorzy artykułu przeprowadzili badania betonów referencyjnych wykonanych na cementach CEM II/B-V 32,5 R i CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R oraz betonu na nowym cemencie CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N. W artykule przedstawiono wyniki analizy właściwości mieszanki i stwardniałego betonu oraz trwałości w zakresie, głębokości penetracji wody pod ciśnieniem jak również, co jest istotne z punktu widzenia zmian w Eurokodzie 2, wyniki badań karbonatyzacji metodą przyspieszoną oraz migracji jonów chlorkowych.

Abstrakt

Dynamically changing requirements for the production of building materials and changes in standardization open up new possibilities for the use of alternative raw materials in cement production. With this in mind, the authors of the paper decided to continue the series of papers entitled 'Concrete – Reactivation,' which began at the previous, XII edition of the Concrete Days Conference 2023. The first part of the work analyzed the influence of coarse aggregates derived from recycled concrete, type A and type B, on the properties of concrete. The second part, however, considers the issue of reusing recycled concrete as the main component of multi-component Portland cement. The impetus for undertaking such research was the introduction, as the first on the Polish market, of cement containing dust from concrete rubble, CEM II/C-M (V-F-LL) 32.5 N.

In order to compare the influence of cement with the addition of fine fractions from recycled concrete (F) on the properties and durability of concrete, the authors of the article conducted tests on reference concretes made with CEM II/B-V 32.5 R and CEM II/C-M (V-LL) 32.5 R cements, as well as concrete made with the new CEM II/C-M (V-F-LL) 32.5 N cement. The article presents the results of the analysis of the properties of the mix and hardened concrete, as well as durability in terms of water penetration

depth under pressure and, importantly from the perspective of changes in Eurocode 2, the results of accelerated carbonation and chloride ion migration tests.

1. Wprowadzenie

Współczesny przemysł budowlany stoi w obliczu znaczącego wyzwania, jakim jest rosnąca produkcja odpadów. Wśród tych odpadów, gruz betonowy stanowi jeden z głównych składników, generowany zarówno podczas rozbiórek i demontaży istniejących konstrukcji, jak i w trakcie remontów czy modernizacji. Efektywne zagospodarowanie tego materiału ma kluczowe znaczenie nie tylko z punktu widzenia logistyki, ale również w kontekście zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska. Gruz betonowy jest materiałem odpadowym, który powstaje w różnych fazach cyklu życia obiektu budowlanego. Do głównych źródeł jego pozyskiwania zalicza się rozbiórki budynków, remonty i modernizacje istniejących konstrukcji. Odpady te, ze względu na swój skład i właściwości, wymagają odpowiedniego przetworzenia przed ponownym wykorzystaniem. Proces przetwarzania gruzu betonowego jest kluczowy dla jego ponownego wykorzystania. Początkowo gruz poddawany jest rozdrobnieniu na mniejsze fragmenty, co ułatwia dalszą obróbkę. Następnie przeprowadza się segregację, mającą na celu oddzielenie poszczególnych frakcji materiału o różnej wielkości. Stosowanie sit separacyjnych pozwala na wydzielenie zanieczyszczeń, przed końcowym wykorzystaniem. Przetworzony gruz betonowy znajduje szerokie spektrum zastosowań w budownictwie. Jednym z podstawowych jest jego wykorzystanie jako kruszywo recyklingowe do produkcji betonu. Choć beton wytworzony z kruszyw recyklingowych może wykazywać pewne odmienne właściwości w porównaniu do betonu z kruszyw naturalnych, to jednak w wielu aplikacjach budowlanych stanowi on pełnowartościowy materiał. Ponadto, gruz betonowy może być używany do wyrównywania terenu, czy w inżynierii drogowej. W naszych rozważaniach skupimy się na wykorzystaniu pyłu betonowego z recyklingu. W Polsce znajduje on odzwierciedlenie w normalizacji. Przykładem takiego podejścia jest norma EN 197-6 „Cement – Część 6: Cement z materiałów budowlanych pochodzących z recyklingu.”, który definiuje nowy główny składnik cementu, jakim są frakcje drobne (pyły) z recyklingu betonu (z ang. recycled concrete fines) o oznaczeniu normowym F. Może on stanowić interesujący składnik cementu, zwłaszcza przy ograniczonej dostępności szeroko stosowanych w składzie cementu, zarówno popiołów lotnych, jak i granulowanego żużla wielkopiecowego. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań betonów projektowanych na cemencie zawierającym pył betonowy jako nowy dodatek na przykładzie CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N.

2. Charakterystyka pyłów z recyklingu betonu oraz cementów użytych w badaniach.

Cement CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N z cementowni Holcim Kujawy wpisuje się w rozwój gospodarki obiegu zamkniętego, poprzez wykorzystanie w procesie produkcyjnym materiału mineralnego z recyklingu betonu. Do produkcji cementu CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N użyto dodatku F o składzie tlenkowym oraz stratach prażenia przedstawionych w tabeli 1.

Tabela 1 Skład tlenkowy używanego gruzu betonowego.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O _{Eq}	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI	Suma
64,27	6,20	3,42	12,31	1,85	1,15	1,24	1,15	1,97	0,23	0,64	7,03	99,49

Natomiast podstawowe właściwości cementów, w zakresie wytrzymałości na ściskanie, wodożądności oraz powierzchni właściwej ujęto w tabeli 2.

Tabela 2 Wybrane właściwości przedstawianych cementów.

	Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [MPa]	Wodożądność [%]	Blain [cm ² /g]
CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R	21,8	44,0	29,6	5544
CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N	22,0	45,4	29,5	5525
CEM II/B-V 32,5 R - HSR/NA	16,6	45,4	26,1	4090

Składy rozpatrywanych cementów były godne z wymaganiami PN-EN 197-1, PN-EN 197-5 oraz PN-EN 197-6, a których autorzy nie mogą podać szczegółowo ze względu na tajemnicę producenta.

3. Wykaz przeprowadzonych badań oraz uzyskane wyniki podstawowych właściwości betonów z cementami CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R , CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N oraz CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA

W ramach badań analizie poddano właściwości betonów przygotowanych zgodnie z PN-EN 206+A2. Porównywano cementy siostrzane tj.: CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N, CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R oraz CEM II/B-V 32,5 R - HSR/NA. Wykonano badania pod kątem wytrzymałości oraz trwałości betonu. Cementy pochodziły z cementowni Holcim. Zaprojektowano 5 receptur w klasach ekspozycji XC1, XC2, XC3, XC4/XD1, XC4/XD2 zgodnie z wymaganiami Tablicy F1 normy PN-B 06265:2022-08. W obrębie danej klasy ekspozycji utrzymano stałą zawartość cementu oraz w/c. Ustalono stały, procentowy udział wszystkich frakcji kruszyw w stosie okruszowym. Wykorzystano zmienną ilość plastyfikatora i zmienną ilość superplastyfikatora potrzebną do osiągnięcia porównywalnej konsystencji wyjściowej. W trakcie prac oznaczano parametry mieszanki betonowej po 10 i 90 minutach w zakresie konsystencji mierzonej metodą opadu stożka zgodnie z normą PN-EN 12350-2, gęstości wg normy PN-EN 12350-6 oraz zawartości powietrza metodą ciśnieniową zgodnie z normą PN-EN 12350-7. Beton stwardniały zbadano pod kątem wytrzymałości na ściskanie zgodnie z PN-EN 12390-3, współczynnik migracji jonów chlorkowych według PN-EN 12390-18, odporności betonu na karbonatyzację metodą przyspieszoną według PN-EN 12390-12 oraz penetracji wody pod ciśnieniem według PN-EN 12390-8.

3.1. Wyniki badań konsystencji, gęstości i zawartości powietrza.

Na potrzeby badań mieszanki betonowe projektowano w taki sposób aby wyjściowa konsystencja była na poziomie 190 mm +/- 20 mm. Współczynnik wodno-cementowy utrzymywano na stałym poziomie, natomiast w koniecznych przypadkach skład korygowano domieszką upłynniającą lub uplastyczniającą. Wszystkie rozwiązania sprawdzono również po 90 minutach.

Uzyskane wyniki zaprezentowano w tabeli 3.

Tabela 3 Wyniki konsystencji, zawartości powietrza i gęstości mieszanki betonowej.

Numer receptury		(1) CEM II/C- M(V- LL)32,5 R	(2) CEM II/C-M (V-F- LL)32,5 R	(3) CEM II/B-V 32,5 R - HSR/N A	(4) CEM II/C- M(V- LL)32,5 R	(5) CEM II/C-M (V-F- LL)32,5 R	(6) CEM II/B-V 32,5 R - HSR/N A	(7) CEM II/C- M(V- LL)32,5 R	(8) CEM II/C-M (V-F- LL)32,5 R	(9) CEM II/B-V 32,5 R - HSR/N A	(10) CEM II/C- M(V- LL)32,5 R	(11) CEM II/C-M (V-F- LL)32,5 R	(12) CEM II/B-V 32,5 R - HSR/N A	(13) CEM II/C- M(V- LL)32,5 R	(14) CEM II/C-M (V-F- LL)32,5 R	(15) CEM II/B-V 32,5 R - HSR/N A
Opad stożka 10'	mm	175	190	190	190	200	200	190	210	195	185	190	190	180	195	205
Powietrze 10'	%	2,5	1,4	1,2	2,2	2,3	1,5	3,3	2,5	2,5	2,7	2,9	2,1	3,6	4,2	2,2
Gęstość 10'	kg/d m³	2,338	2,383	2,367	2,335	2,336	2,369	2,346	2,370	2,375	2,310	2,338	2,354	2,334	2,307	2,360
Opad stożka 90'	mm	110	160	150	140	150	155	125	165	145	100	155	115	95	100	130
Powietrze 90'	%	2,4	1,6	1,2	2,2	2,6	2,0	2,3	2,4	1,8	2,0	2,4	2,8	2,4	2,5	2,2
Gęstość 90'	kg/d m³	2,361	2,370	2,371	2,340	2,321	2,342	2,380	2,373	2,381	2,375	2,347	2,346	2,347	2,357	2,370

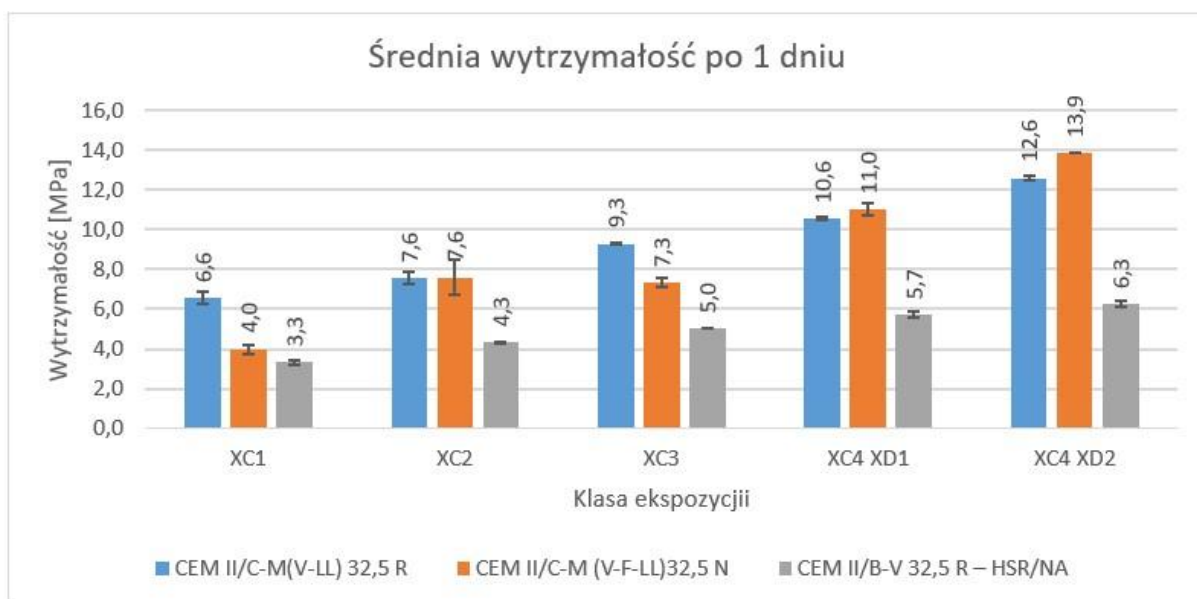
3.2. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie wykonanych betonów.

W celu oznaczenia wytrzymałości na ściskanie zgodnie z normą PN-EN 12390-3 zaformowano 15 kostek (a=100 mm) z każdego zarobu celem wykonania badania po 1, 2, 7, 28 i 56 dniach dojrzewania. Próbkę zaformowano i przechowywano zgodnie z normą PN-EN 12390-2. Każdy z uzyskanych wyników został dodatkowo przemnożony przez współczynnik 0,95 celem uzyskania wartości odpowiadającej wytrzymałości otrzymanej w badaniu na próbkach o wymiarze boku a=150 mm. Otrzymane wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskane na kostkach 100 mm przeliczone na kostki 150 mm przedstawiono w tabeli nr 4.

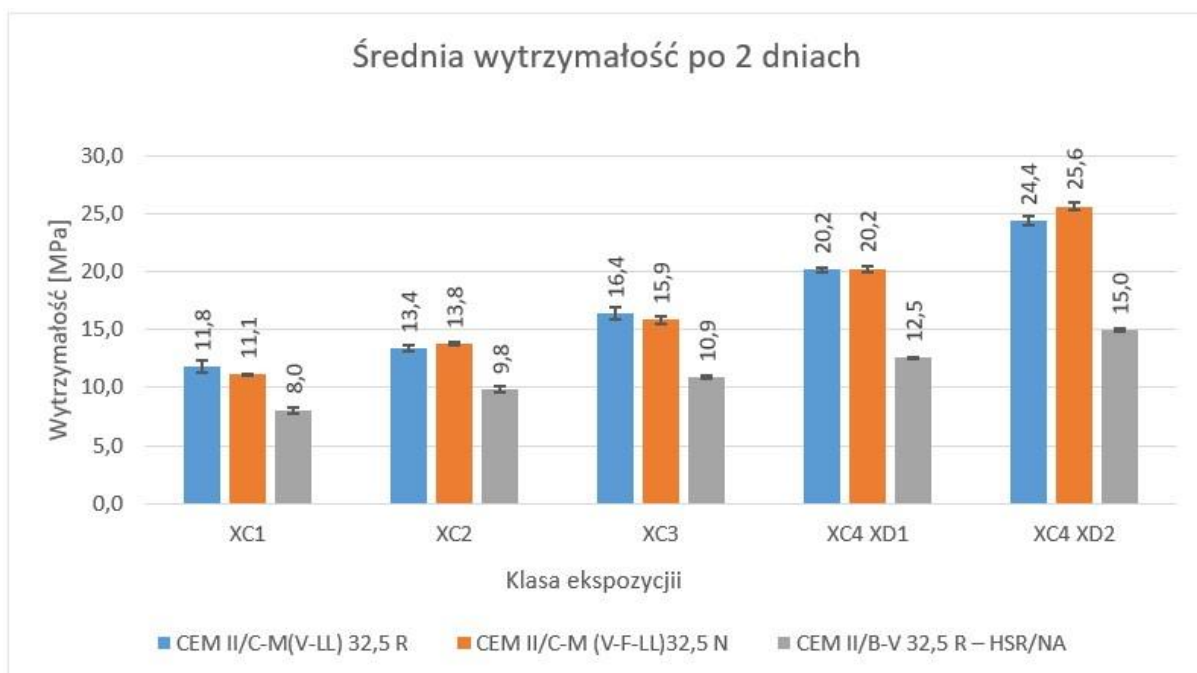
Tabela 4 Zestawienie wyników badań wytrzymałości na ściskanie.

Klasa ekspozycji	Klasa wytrzymałości	Rodzaj cementu	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]				
			fc1	fc2	fc7	fc28	fc56
XC1	C16/20	CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R	6,6	11,8	17,5	22,6	27,2
XC1	C16/20	CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N	4,0	11,1	18,2	24,9	31,1
XC1	C16/20	CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA	3,3	8,0	14,6	23,0	28,2
XC2	C16/20	CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R	7,6	13,4	19,6	26,1	31,0
XC2	C16/20	CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N	7,6	13,8	21,1	29,2	34,9
XC2	C16/20	CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA	4,3	9,8	19,2	28,3	35,1
XC3	C20/25	CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R	9,3	16,4	23,4	30,8	37,0
XC3	C20/25	CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N	7,3	15,9	25,0	33,5	40,6
XC3	C20/25	CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA	5,0	10,9	21,7	33,2	40,3
XC4 XD1	C30/37	CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R	10,6	20,2	28,6	38,5	44,8
XC4 XD1	C30/37	CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N	11,0	20,2	31,3	41,9	50,0
XC4 XD1	C30/37	CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA	5,7	12,5	23,9	36,3	45,9
XC4 XD2	C30/37	CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R	12,6	24,4	35,1	44,3	52,0
XC4 XD2	C30/37	CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N	13,9	25,6	36,0	46,7	55,6
XC4 XD2	C30/37	CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA	6,3	15,0	29,0	42,6	52,4

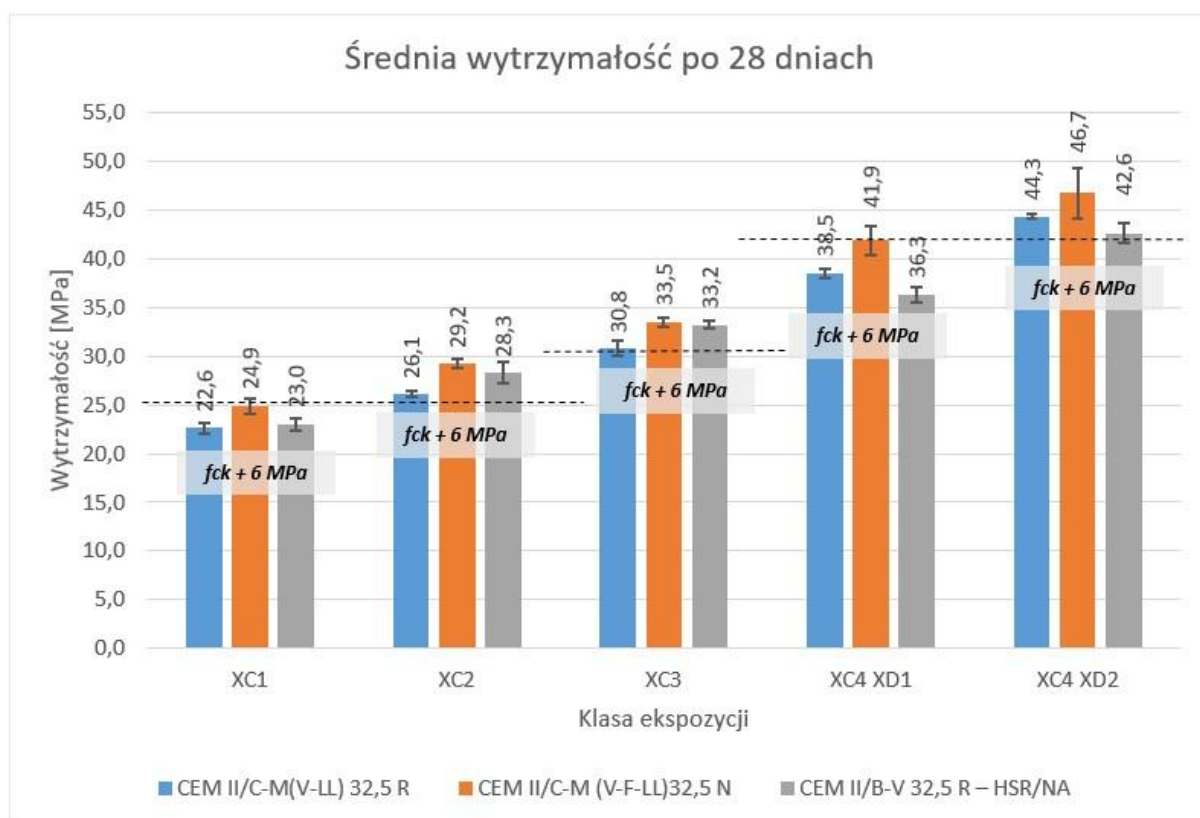
Dla lepszego zobrazowania uzyskanych wyników wytrzymałości przedstawione zostały w formie graficznej wraz z odchyleniem standardowym na rysunkach 1, 2, 3 i 4.



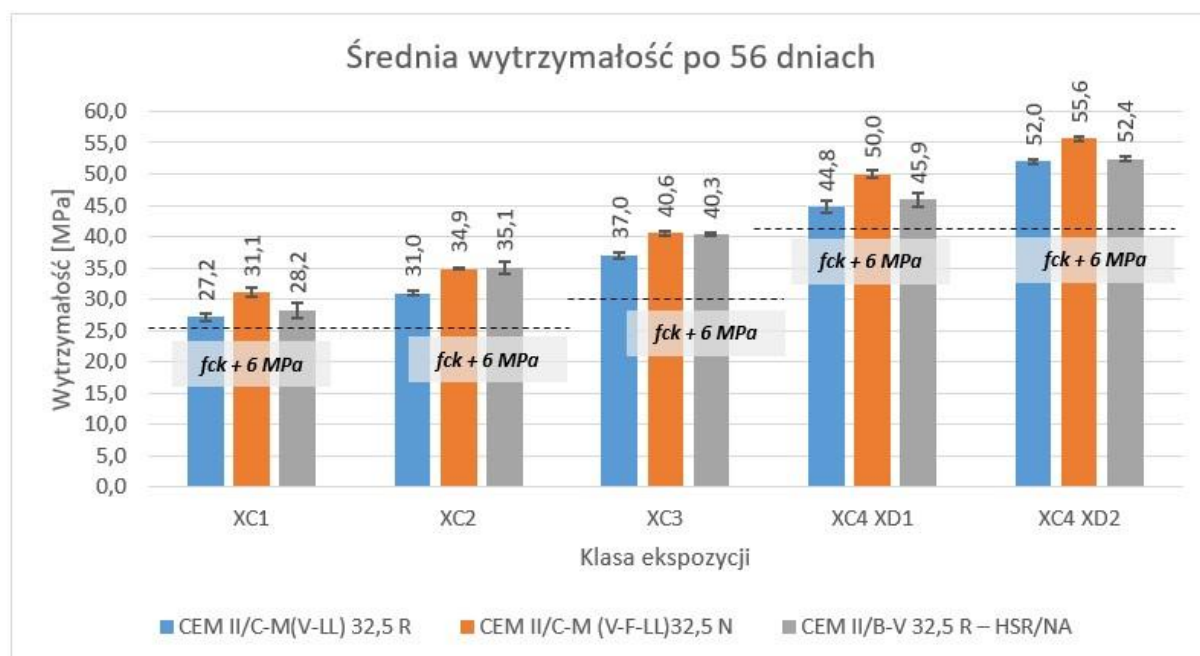
Rysunek 1 Porównanie wytrzymałości na ściskanie betonów po 1 dniu.



Rysunek 2 Porównanie wytrzymałości na ściskanie betonów po 2 dniach.



Rysunek 3 Porównanie wytrzymałości na ściskanie betonów po 28 dniach.



Rysunek 4 Porównanie wytrzymałości na ściskanie betonów po 56 dniach.

Wytrzymałości wczesne, na CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N w żadnym stopniu nie odstają od wartości wytrzymałości uzyskanych na CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R. W tym terminie CEM II/B-V 32,5 R -HSR/NA wypada najgorzej.

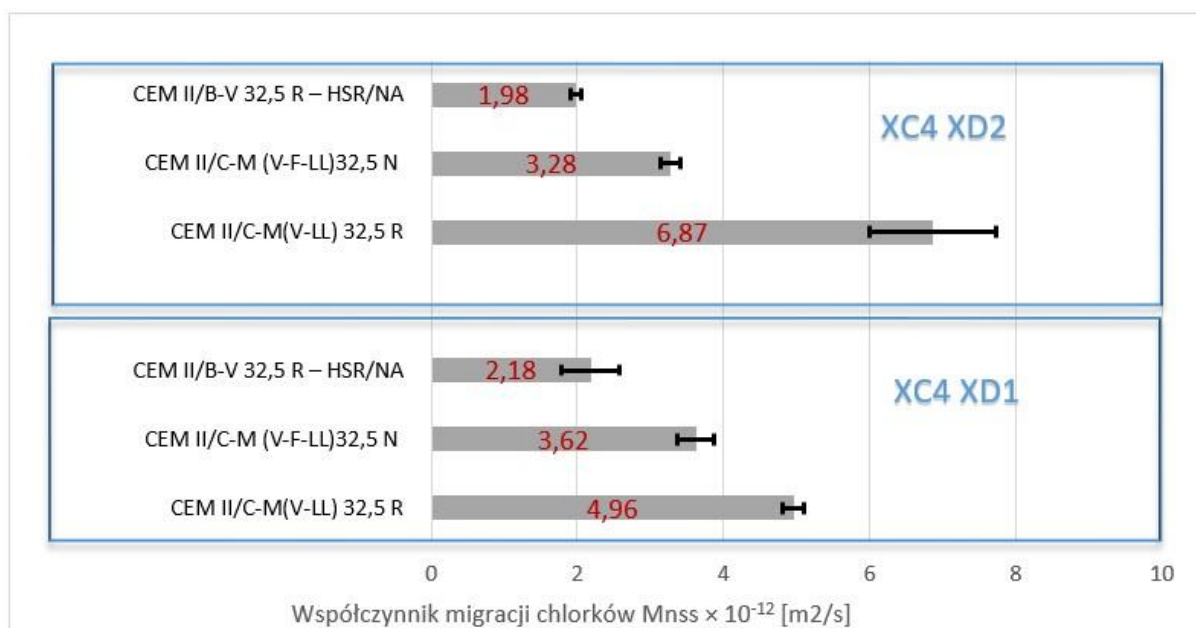
Oceniając spełnienie wymaganej klasy wytrzymałości w zależności od zakładanej klasy ekspozycji od XC1 do XC4 można stwierdzić, że dla badanych serii betonów po 28 dniach wymaganą klasę wytrzymałości uzyskano dla betonów:

- XC2 – dla wszystkich zastosowanych cementów.
- XC3 – wymagania spełnił beton na CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N oraz CEM II/B-V 32,5 R -HSR/NA
- XC4 XD2 - wymagania spełnił beton na CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N oraz CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R

Po 56 dniach dojrzewania wymaganą klasę wytrzymałości według tablicy F.1 spełniły wszystkie betony.

3.3. Oznaczanie współczynnika migracji jonów chlorkowych

Kolejnym przeanalizowanym parametrem betonów była odporność na korozję chlorkową oznaczona w badaniu niestacjonarnej migracji jonów chlorkowych, wykonanym zgodnie z normą PN-EN 12390-18:2021-08. W celu wykonania tego badania zaformowano po 3 próbki $d=100\text{mm}$ i $h=120\text{mm}$, które następnie przycięto do wysokości $h=50\pm 2\text{ mm}$, zgodnie z wytycznymi normy badawczej. Badanie wykonane po upływie 90 dni od momentu zaformowania próbek. Badanie wykonano dla klas ekspozycji XD1 oraz XD2. Jako wynik przedstawiono średni współczynnik migracji jonów chlorkowych dla betonów wraz z odchyleniem standardowym. Rysunek nr 5.



Rysunek 5 Oznaczanie współczynnika migracji chlorków.

Zaprezentowane wyniki wskazują na zmniejszenie migracji jonów chlorkowych dla betonów wykonanych na CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N względem CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R w obu wariantach. Najniższy wynik natomiast uzyskał beton na CEM II/B-V 32,5 R - HSR/NA osiągając $1,98 M_{nss} \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$ dla klasy XD2 oraz $2,18 M_{nss} \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$ dla XD1. Jak pokazują dane z literatury (Rysunek 6) klasa odporności jaką uzyskano dla betonu na CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N jest o stopień wyższa. CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N plasuje się w kategorii bardzo wysokiej odporności. Natomiast beton na CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R w klasie wysokiej odporności.

Klasa odporności	Zakres współczynnika migracji D_{nssm} [m ² /s]
Niska odporność	$D_{nssm} > 16 \times 10^{-12}$
Średnia odporność	$8 \times 10^{-12} < D_{nssm} \leq 16 \times 10^{-12}$
Wysoka odporność	$4 \times 10^{-12} < D_{nssm} \leq 8 \times 10^{-12}$
Bardzo wysoka odporność	$2 \times 10^{-12} < D_{nssm} \leq 4 \times 10^{-12}$
Ekstremalna odporność	$D_{nssm} \leq 2 \times 10^{-12}$

Rysunek 6 Zakres współczynnika migracji jonów chlorkowych wg. [11]

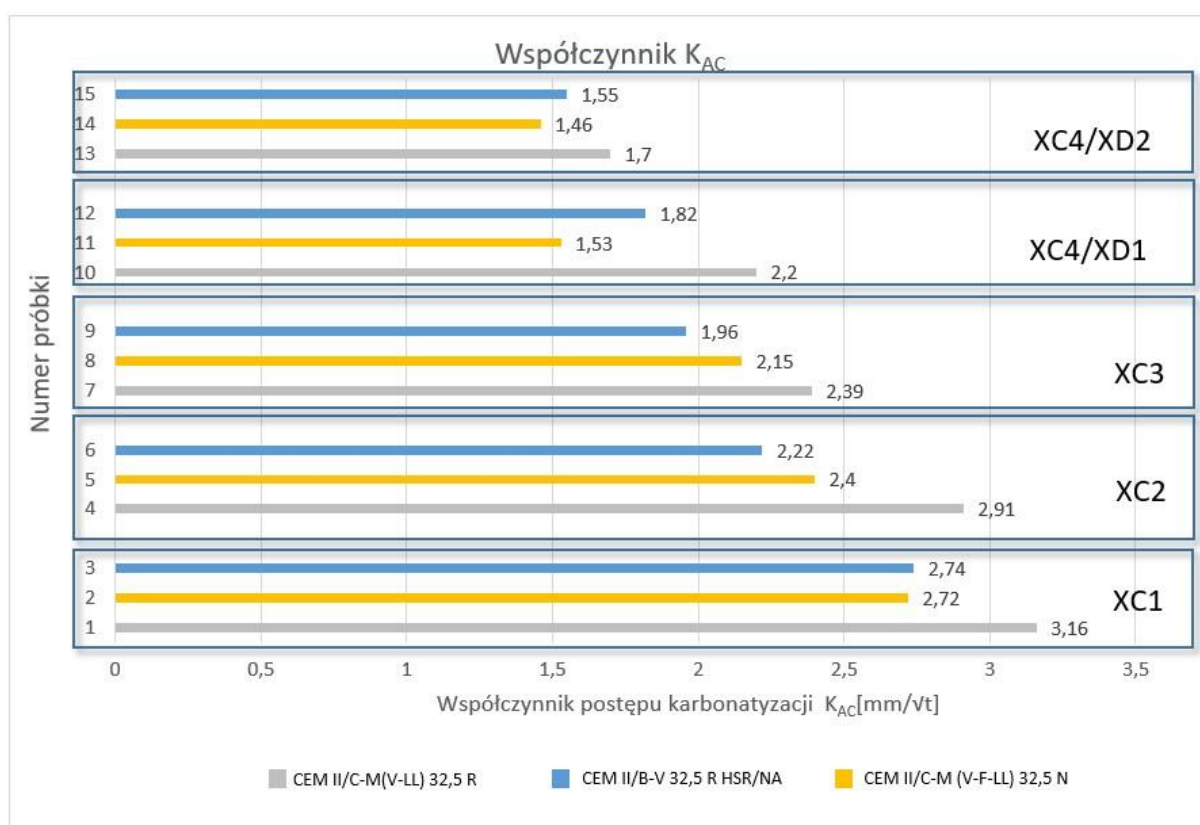
Zaprezentowany podział może być dobrym odniesieniem do uzyskanych wyników, gdyż brakuje znormalizowanych wytycznych dotyczących klas odporności korozyjnych względem uzyskanych wyników wsółczynnika migracji jonów chlorkowych.

3.4. Wyniki badań głębokości karbonatyzacji betonów.

Ocenie poddano również odporność betonów na karbonatyzację. Badanie wykonano metodą przyspieszoną zgodnie z normą PN-EN 12390-12:2020-06. Do oznaczenia karbonatyzacji betonu metodą przyspieszoną zaformowano po 8 próbek, kostek $a=100\text{mm}$. Badanie wykonane zostało po 28 dniach dojrzewania betonu w wodzie i 14 dniach dojrzewania w komorze klimatycznej w określonych warunkach temperatury i wilgotności, po czym próbki poddano oddziaływaniu 3% CO₂ przez 7, 28 i 70 dni, zgodnie z normą badawczą. Jako wynik przedstawiono średnią głębokość karbonatyzacji odpowiednio dla próbek zbadanych po 0, 7, 28 i 70 dniach kondycjonowania oraz współczynnik karbonatyzacji. Jako wskaźnika do oceny grubości strefy skarbonatyzowanej użyto tymoloftaleiny. Naniesienie tego odczynnika na powierzchnię świeżego przełamu betonu powoduje zabarwienie betonu nieskarbonatyzowanego na kolor ciemno niebieski. Warstwa betonu skarbonatyzowanego nie ulega zabarwieniu. Jako graniczną wielkość rozdzielającą obie fazy betonu przyjmuje się pH ~ 9,3 do 10,5. W tabeli 5 oraz na rysunku 7 przedstawiono uzyskane wartości głębokości karbonatyzacji (D_K) i współczynnik karbonatyzacji (K_{AC}).

Tabela 5 Wyniki głębokości karbonatyzacji i współczynnika karbonatyzacji.

Rodzaj cementu		(1) CEM II/C- M(V- LL) 32,5 R	(2) CEM II/C-M (V-F- LL)32,5 N	(3) CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA	(4) CEM II/C- M(V- LL) 32,5 R	(5) CEM II/C-M (V-F- LL)32,5 N	(6) CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA	(7) CEM II/C- M(V- LL) 32,5 R	(8) CEM II/C-M (V-F- LL)32,5 N	(9) CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA	(10) CEM II/C- M(V- LL) 32,5 R	(11) CEM II/C-M (V-F- LL)32,5 N	(12) CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA	(13) CEM II/C- M(V- LL) 32,5 R	(14) CEM II/C-M (V-F- LL)32,5 N	(15) CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA
Klasa ekspozycji		XC1			XC2			XC3			XC4 XD1			XC4 XD2		
dk 7	mm	5,1	4,4	8,3	7,4	5,6	6,6	6,0	5,2	6,8	4,0	3,9	3,6	2,6	2,1	2,6
dk 28	mm	15,2	12,8	14,2	13,3	12,0	12,4	11,6	10,9	10,5	9,7	7,8	10,0	8,4	7,3	8,2
dk 70	mm	26,2	22,6	24,1	25,0	20,7	18,7	20,2	18,0	17,1	16,6	12,7	15,1	14,1	11,7	12,5
Kac70	mm/√t	3,2	2,7	2,7	2,9	2,4	2,2	2,4	2,2	2,0	2,2	1,5	1,8	1,7	1,5	1,6
R2	-	0,98	0,98	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98



Rysunek 7 Współczynnik postępu karbonatyzacji badanych betonów.

Analiza graficzna rozkładu współczynnika postępu karbonatyzacji (rysunek 7) w zależności od zastosowanego cementu, ukazuje trend spadku zasięgu karbonatyzacji w próbkach z udziałem CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N względem cementu CEM II/C-M (V-LL) 32,5 N bez dodatku pyłu z recyklingu betonu. Natomiast jeśli chodzi o porównanie wyników betonów na CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N względem tych na CEM II/B-V 32,5 R HSR/NA w niskich klasach ekspozycji XC1, XC2, XC3 to są one porównywalne. Dla klas ekspozycji XC4/XD1 oraz XC4/XD2 najkorzystniejsze parametry osiąga beton wykonany na CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N. Wszystkie wartości współczynnika determinacji R^2 uzyskały wartości powyżej 0,95.

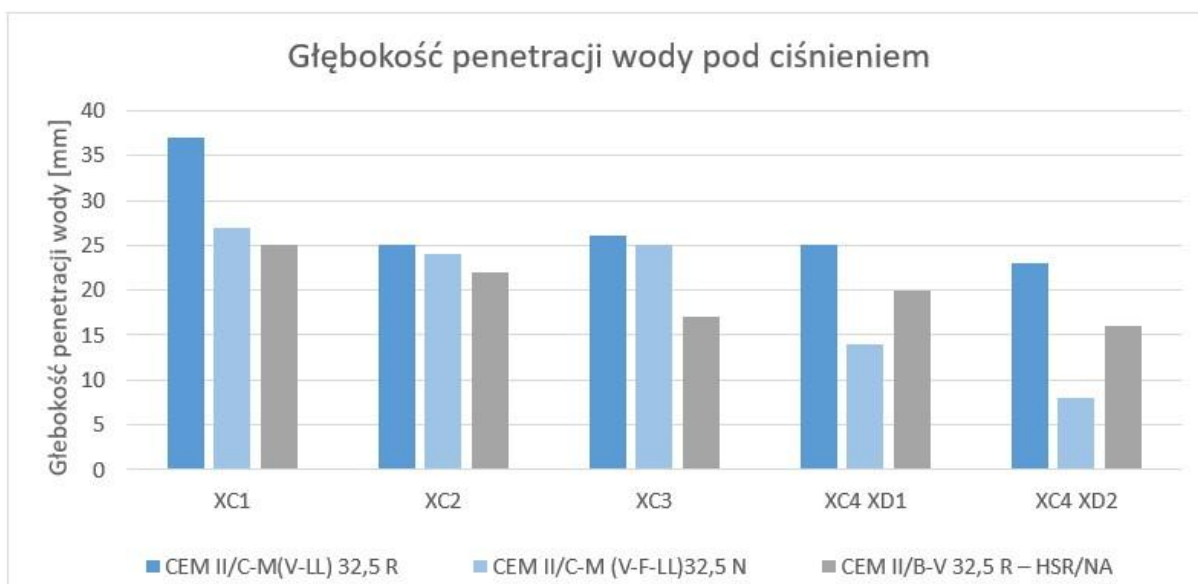
W celu porównania uzyskanych wyników należy mieć na uwadze również powtarzalność metody badawczej, która w przypadku badania karbonatyzacji zgodnie z PN-EN 12390-12, tabela 1, w zakresie uzyskanych wartości współczynnika K_{AC} wynosi od 0,2 – 0,3 mm/ $\sqrt{\text{dzień}}$. Mając na uwadze powyższe oraz ustalając beton odniesienia jako beton na cemencie CEM II/B-V 32,5 R - HSR/NA, można wyciągnąć następujące wnioski:

- dla klasy ekspozycji XC1 wynik karbonatyzacji betonu na CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R znacznie odstaje od referencji, a dokładnie o 0,42 mm/ $\sqrt{\text{dzień}}$. Natomiast różnica między karbonatyzacją betonu na CEM II/B-V 32,5 R - HSR/NA a CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N jest nieznaczna, na poziomie 0,02 mm/ $\sqrt{\text{dzień}}$
- dla klasy ekspozycji XC2 wynik dla CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R jest istotnie wyższy od referencji, o 0,69 mm/ $\sqrt{\text{dzień}}$. Różnica między CEM II/B-V 32,5 R - HSR/NA a CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N jest na poziomie 0,18 mm/ $\sqrt{\text{dzień}}$, tak więc w zakresie odtwarzalności metody

- dla klasy ekspozycji XC3 wynik dla betonu na CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R jest istotnie wyższy o 0,43 mm/ $\sqrt{\text{dzień}}$ od referencji. Podobnie jak poprzednio, dla klasy XC2, różnica między CEM II/B-V 32,5 R - HSR/NA a CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N jest na poziomie 0,19 mm/ $\sqrt{\text{dzień}}$
- dla klas ekspozycji XC4 XD1 wynik dla betonu na CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R jest znacząco wyższy od referencji, o 0,38 mm/ $\sqrt{\text{dzień}}$. W tym przypadku znacznie niższą wartość współczynnika Kac (o 0,29 mm/ $\sqrt{\text{dzień}}$) uzyskano dla betonu na cemencie CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 R.
- dla klas ekspozycji XC4 XD2 wyniki badań karbonatyzacji można zinterpretować jako podobne do betonu odniesienia

3.5. Wyniki badania głębokości penetracji wody pod ciśnieniem.

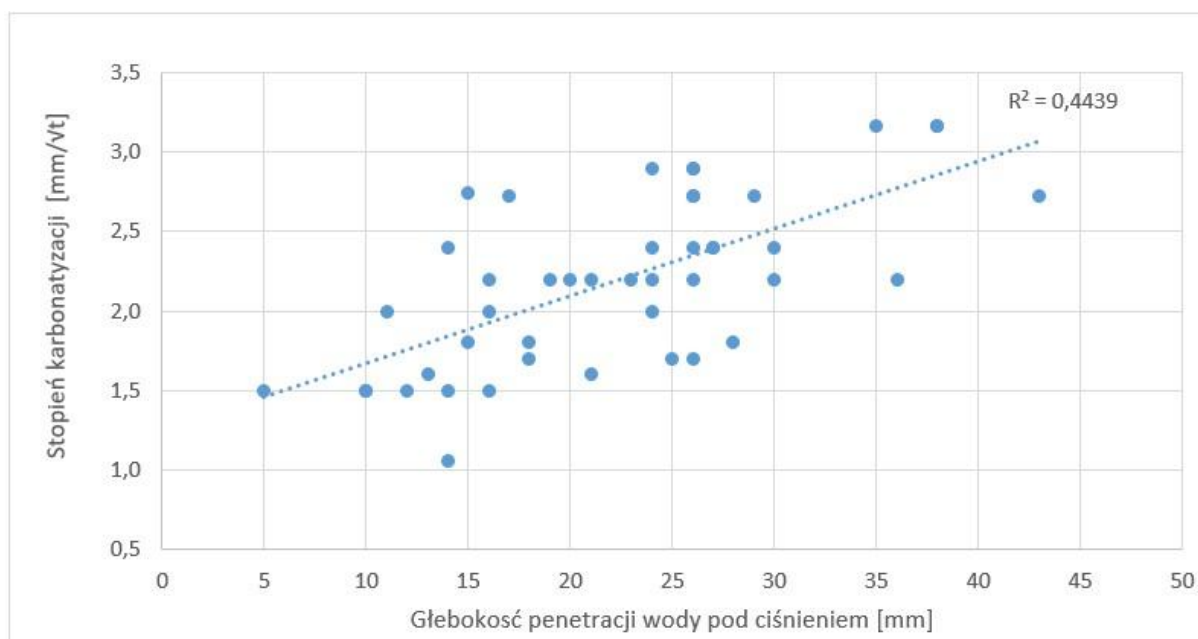
Zgodnie z normą EN 12390-8:2009 przeprowadzono badania głębokości penetracji wody pod ciśnieniem dla betonów we wszystkich badanych klasach ekspozycji. Wyniki badań pomiarów głębokości zaprezentowano na rysunku 8 jako średni wynik z 3 próbek.



Rysunek 8 Wyniki głębokości penetracji wody pod ciśnieniem.

W klasach ekspozycji XC1 XC2 oraz XC3 głębokość penetracji wody pod ciśnieniem jest najniższa dla betonu na CEM II/B-V 32,5 R - HSR/NA. Natomiast w klasach ekspozycji XC4 XD1 oraz XD2 najniższą wartość uzyskały betony na CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N, czyli cemencie z dodatkiem pyłu recyklingowego.

Wykorzystując wyniki badania głębokości penetracji wody pod ciśnieniem zestawiono je również z wynikami badań karbonatyzacji, chcąc sprawdzić tym samym ewentualną zależność tych dwóch parametrów (rysunek 9).



Rysunek 9 Wykres zależności stopnia karbonatyzacji K_{AC} od głębokości penetracji wody.

W ocenie autorów dopasowanie na poziomie 45 % wyników do proponowanego modelu może być dobrym wstępem do poprowadzenia dalszych badań w zakresie zależności porównywanych parametrów. Możliwość korelacji głębokości karbonatyzacji i głębokości wnikania wody w strukturę betonu, z jednej strony umożliwiłoby skrócenie czasu oczekiwania na wynik z 70 dni (czas trwania badania karbonatyzacji metodą przyspieszoną) do 3 dni (czas badania penetracji wody pod ciśnieniem). Z drugiej strony dałoby możliwość powszechniejszego badania i potwierdzania trwałości betonu poprzez bardziej znaną i rozpowszechnioną metodę.

4. Analiza i Wnioski

- Wszystkie betony na analizowanych cementach uzyskały zakładaną klasę wytrzymałości po 56 dniach dojrzewania. Wytrzymałości wczesne betonów uzyskane na CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N oraz CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R są porównywalne we wszystkich klasach ekspozycji. Beton na CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA w pierwszym i drugim dniu osiąga najniższe wartości.
- Uzyskanie odpowiedniej konsystencji wymagało użycia różnych ilości superplastyfikatora w zależności od stosowanego cementu. Mieszanka betonowa na CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N potrzebowała najmniejszej ilości domieszki do uzyskania porównywalnej konsystencji co mieszanka na CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA. W porównaniu z CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R ilość ta była mniejsza o 0,12 % masy cementu w klasie ekspozycji XC4/XD2 oraz o 0,2% m.c. w XC4/XD1. W klasach ekspozycji XC1, XC2 oraz XC3 te różnice są nieznaczne z powodu wyższego wskaźnika w/c. W zestawieniu CEM II/C-M (V-F-LL) 32,5 N z CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA ilość domieszki była bardzo podobna. By jednak wykazać większą zależność w tym zakresie należało by przeprowadzić dodatkowe badania porównawcze.

- c) W badaniu migracji jonów chlorkowych, beton wykonany z CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA okazał się najbardziej odporny. Jednak beton z CEM II/C-M(V-F-LL) 32,5 N, wzbogacony o dodatek pyłu z recyklingu betonu, wykazał znacznie lepsze parametry szczelności w porównaniu z CEM II/C-M(V-LL) 32,5 R. W XD1 wartość migracji poprawiła się o $1,34 \text{ Mnss} \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$, a w XD2 o $3,59 \text{ Mnss} \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$.
- d) Analizując otrzymane wyniki odporności na karbonatyzację można zauważyć, najwyższą odporność dla betonu na CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA a najniższą na CEM II/C-M(V-LL) 32,5 N z wyjątkiem receptur projektowanych w klasach ekspozycji XC4 XD2. Zastosowanie cementu z dodatkiem „F” poprawia odporność betonu na karbonatyzację, która jest zbliżona do betonu na CEM II/B-V 32,5 R – HSR/NA.
- e) Zastosowanie nowego dodatku oznaczonego „F” jako składnika głównego w cemencie portlandzkim wieloskładnikowym, w ilości stosowanej przez producenta, wpływa na zmniejszenie wodo- i domieszko- żądności mieszanki betonowej w porównaniu do mieszanek na cemencie (V-LL). Poprawia również wytrzymałości 28 i 56 dniowe betonów oraz trwałość w aspekcie karbonatyzacji oraz migracji jonów chlorkowych. Jednak na uwadze należy mieć potencjalną zmienność tego dodatku wynikająca z różnych źródeł jego pozyskania co bezpośrednio może przekładać się na jakość cementów produkowanych z jego udziałem.

5. Literatura

- [1] PN-EN 206+A2: Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [2] PN-B 06265:2022-08: Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność – Uzupełnienie krajowe PN-EN 206+A2:2021-08.
- [3] PN-EN 12350-2: Badania mieszanki betonowej – Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka.
- [4] PN-EN 12350-6: Badania mieszanki betonowej – Część 6: Gęstość.
- [5] PN-EN 12350-7: Badania mieszanki betonowej – Część 7: Zawartość powietrza – Metody ciśnieniowe.
- [6] PN-EN 12390-3: Badania betonu stwardniałego – Część 3: Wytrzymałość na ścislenie próbek do badań.
- [7] PN-EN 12390-18: Badania betonu stwardniałego – Część 18: Oznaczanie współczynnika migracji jonów chlorkowych.
- [8] PN-EN 12390-12: Badania betonu stwardniałego – Część 12: Oznaczanie odporności betonu na karbonatyzację – Metoda przyspieszona.
- [9] PN-EN 12390-8: Badania betonu stwardniałego – Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem.
- [10] PN-EN 197-6:2023 Cement – Część 6: Cement z recyklingowymi materiałami budowlanymi
- [11] Tang, L. (1996) *Chloride Transport in Concrete - Measurement and Prediction*. Doctoral thesis, Chalmers University of Technology, Department of Building Materials, Göteborg, Szwecja.
- [12] Kourosh, M. Mohammadi, A. Shirzadi (2021) Using Fines from Recycled High-Quality Concrete as a Substitute for Cement
- [13] Ł. Sadowski, J. Krawczyk (2017) Ecological aspect of waste concrete fines application as cement replacement in fine-grained composites.

- [14] L. Yang, Z. B. Feng, Y. H. Guo, J. Yang (2021) The Durability of Recycled Fine Aggregate Concrete: A Review
- [15] G. Bajorek P. Górak A. Łagosz (2023) Ocena właściwości użytkowych betonu z cementem CEM II/C-M w aspekcie rozszerzenia obszaru możliwości aplikacji

XIII
KONFERENCJA

DNI BETONU 2025

13-15 października 2025



PARTNERZY PROGRAMOWI



SPONSORZY / FIRMY



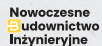
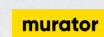
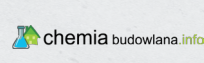
PATRONAT MEDIALNY



www.bta-czasopismo.pl



WSPÓŁPRACA MEDIALNA



ORGANIZATOR



Stowarzyszenie Producentów Cementu

30-003 Kraków • ul. Lubelska 29 • tel.: +48-12-423-33-55

biuro@polskicement.pl • dnibetonu@polskicement.pl

www.polskicement.pl

Bądź z nami w kontakcie:

www.facebook.com/PolskiCement

www.facebook.com/ArchitekturaBetonowa

x.com/polskicement

www.instagram.com/architektura_betonowa



ISBN: 978-83-61331-51-3