

## STOSOWANIE SPOIWA RECYKLINGOWEGO JAKO PRZYKŁAD REDUKCJI CO<sub>2</sub>

Katarzyna KALINOWSKA-WICHROWSKA\*

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok

**Streszczenie:** Artykuł przedstawia dane dotyczące skali produkcji cementu i wpływu tego procesu na emisję dwutlenku węgla na świecie i w Polsce. W dobie polityki zrównoważonego rozwoju oraz dyrektyw unijnych, słusznie narzucających redukcję emisji gazów cieplarnianych (w tym CO<sub>2</sub>), zaproponowano rozwiązanie, które w pewnym stopniu może przyczynić się do zmniejszenia zużycia cementu poprzez stosowanie odpowiednio przygotowanego spoiwa recyklingowego jako jego zamiennika. Przedstawiono niektóre wyniki badań własnych dotyczących możliwości zastosowania materiału odpadowego w postaci odpowiednio przetworzonego zaczynu cementowego jako częściowego zamiennika cementu w kompozytach cementowych. Ze względu na dużą ilość zanieczyszczeń w przemysłowym spoiwie wtórnym, które mogłyby zakłócić jednorodność wyników, spoiwo recyklingowe pozyskano w warunkach laboratoryjnych. Mineralny materiał wtórny uzyskano w procesie wieloetapowego rozdrabniania przygotowanych do tego celu próbek laboratoryjnych wykonanych z zaczynów cementowych. Przygotowany materiał przeanalizowano pod kątem zawartości frakcji pylastych oraz aktywności pucołanowej. Uzyskane wyniki badań wykazały, że w przyjętych warunkach obróbki spoiwa recyklingowego, spoiwo to może być z powodzeniem stosowane jako zamiennik cementu w kompozytach cementowych, co pozwala na redukcję potrzebnej ilości cementu, a sięgając do procesu jego produkcji (wypalania klinkieru) do zmniejszenia emisji CO<sub>2</sub>.

*Słowa kluczowe:* kompozyty cementowe, spoiwo recyklingowe, właściwości fizyczno-mechaniczne betonów.

### 1. Wprowadzenie

Emisję CO<sub>2</sub> w Polsce (bez kategorii 4 – Użytkowanie gruntów, zmiany użytkowania gruntów i leśnictwo) w roku 2014 oszacowano na około 310,31 milionów ton (GUS, 2016). Emisja CO<sub>2</sub> (bez kat.4) stanowiła 81,65% całkowitej emisji gazów cieplarnianych w Polsce w roku 2014. Głównym źródłem emisji CO<sub>2</sub> jest podkategoria Spalanie Paliw. Udział tej podkategorii stanowił 91,8% w całkowitej emisji CO<sub>2</sub> w roku 2014, w tym zawierały się: przemysły energetyczne – 51,5%, przemysł wytwórczy i budownictwo – 9,6%, transport – 14,1% oraz inne sektory – 16,6%. Dla Procesów przemysłowych udział w całkowitej emisji CO<sub>2</sub> w roku 2014 wyniósł 6,6%. W tej kategorii głównym źródłem emisji są Produkty mineralne (szczególnie produkcja cementu). Jak podaje Stowarzyszenie Producentów Cementu ([www.polskicement.pl](http://www.polskicement.pl), 2016) produkcja jego jednej tony zwykle generuje emisję 600-700 kg CO<sub>2</sub>. Wynika to z faktu, że wymaga ona energii (zarówno z paliw, jak i elektrycznej), a w procesie wytwarzania uwalniany jest CO<sub>2</sub> związany w surowcach. W skali całego świata produkcja cementu odpowiada za około 5% antropogenicznej emisji CO<sub>2</sub>.

Większa liczba ludności i wzrost gospodarczy dodatkowo obciąża już i tak ograniczone zasoby naturalne, będzie też wymagać utrzymania działań w celu zneutralizowania wpływu na zmiany klimatu. Jako kluczowy składnik betonu, cement stanowi istotną rolę w gospodarce zasobami, tak więc zagadnienie ponownego wykorzystania starej zaprawy cementowej jest obiektem badań wielu naukowców za sprawą szerokiej tematyki recyklingu betonu i produktów wtórnych w kontekście ich efektywnego zagospodarowania oraz ochrony środowiska (Bołtryk i Kalinowska-Wichrowska, 2016; Kalinowska-Wichrowska, 2016; Duan i Poon, 2014)

Celem badań podjętych w niniejszym artykule jest wykazanie możliwości ponownego wykorzystania spoiwa uzyskanego z recyklingu betonu jako zamiennika cementu w kompozytach cementowych. Redukcja ilości stosowanego cementu, pochodzącego z wytwórni (gdzie najwięcej CO<sub>2</sub> emitowana jest do atmosfery podczas wypalania klinkieru) ogranicza emisję tego gazu.

\* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: [k.kalinowska@pb.edu.pl](mailto:k.kalinowska@pb.edu.pl)

Tab. 1. Całkowita emisja głównych zanieczyszczeń powietrza (GUS, 2016)

Wyszczególnienie	2000	2005	2010	2014
	W tysiącach ton			
Dwutlenek węgla	319120	323373	334026	310307
Dwutlenek siarki	1498	1246	970	800
Tlenki azotu	842	851	874	723
Tlenek węgla	2646	2738	3119	2704
Niemetanowe organiczne związki lotne	865	879	949	888
przyroda	290	295	284	282
amoniak	287	274	274	265
Pyły	444	469	462	383

## 2. Obiekt i metodyka badań własnych

### 2.1. Charakterystyka surowców

Do badań zastosowano CEM I 42,5R oraz odpowiadający wymogom normy PN-EN 197-1 *Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku*. Zastosowano do badań tylko kruszywo drobne w postaci piasku normowego.

Ze względu na możliwą obecność zanieczyszczeń w spoiwie z recyklingu, pochodzenia „przemysłowego”, które mogłyby zakłócić uzyskane wyniki badań, do zrealizowania eksperymentu przyjęto spoiwo wtórne uzyskane w wyniku przetworzenia wykonanych wcześniej próbek laboratoryjnych z zaczynów cementowych. Zaczyny przygotowano z cementu i wody, o stosunkach w/c: 0,35; 0,45; 0,55 w formach 4×4×16 cm. Po 28 dniowym okresie dojrzewania w warunkach wodnych próbki zaczynów przez kolejny miesiąc próbki oczekiwały na dalsze czynności w warunkach powietrzno-suchych. Następnie zostały przekruszone w kruszarce szczękowej do wymiarów zbliżonych do około 2 cm. W takiej postaci umieszczono je w piecu termicznym, gdzie były poddawane prażeniu w temperaturach określonych w planie eksperymentu. Po tym procesie materiał domielano przez około 20 minut w bębnie micro Devala, w celu uzyskania jak największej powierzchni właściwej. Po domiale cały wsad stanowiła frakcja < 0,125 mm, a zbadana powierzchnia właściwa materiału oscylowała w granicach 3500-3800 cm<sup>2</sup>/g.

Receptura kompozytów cementowych została przyjęta, jak dla zapraw normowych według PN-EN 196-7:2009 *Metody badania cementu - Część 7: Metody pobierania i przygotowania próbek cementu*, gdzie stosunek w/c = 0,5.

Do zaformowania beleczek 4×4×16 cm zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R, którego 25% (masowo) zastąpiono materiałem recyklingowym. Po upływie 28 dni dojrzewania w warunkach wodnych, próbki poddano badaniom wytrzymałości na zginanie i ściskanie. Wyniki badania przedstawiono w punkcie 4.

### 2.2. Metodyka badań

Wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych z materiałem recyklingowym:

- badanie wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono na 6 losowo wybranych z każdej serii beleczkach 4×4×16 cm zgodnie z normą PN-EN 196-1:2006 *Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości*.
- aktywność pucolanową określono według normy PN-EN 450-1:2009 *Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności*.
- procentową zawartość poszczególnych rozmiarów cząstek w materiale recyklingowym po obróbce termiczno-mechanicznej oznaczono za pomocą analizatora wielkości cząstek Fritsch Analysette 22 NanoTec plus.

## 3. Eksperyment badawczy

### 3.1. Plan eksperymentu

W celu ustalenia wpływu obróbki termicznej spoiwa z recyklingu na wybrane właściwości kompozytów cementowych zaplanowano eksperyment badawczy składający się z 9 serii podstawowych oraz 1 serii kontrolnej (numer 10), która nie zawierała spoiwa recyklingowego.

W eksperymentcie uwzględniono dwa czynniki ( $X_1$ ,  $X_2$ ), o trzech poziomach zmienności każdy:

- $X_1$  – temperatura prażenia spoiwa recyklingowego (550°C, 650°C, 750°C),
- $X_2$  – stosunek w/c wyjściowych zaczynów cementowych poddawanych recyklingowi (0,35; 0,45; 0,55).

Czas prażenia wynosił 60 minut. Plan eksperymentu zawierający kodowane wartości zmiennych przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Plan eksperymentu badawczego

Numer serii	$X_1$ - temp.prażenia [°C]	Temp.prażenia	$X_2$ - w/c materiału rec. w/c materiału w	
1	-1	550	-1	0,35
2	-1	550	0	0,45
3	-1	550	1	0,55
4	0	650	-1	0,35
5	0	650	0	0,45
6	0	650	1	0,55
7	+1	750	-1	0,35
8	+1	750	0	0,45
9	+1	750	1	0,55
10	Seria kontrolna 100% cementu			

### 3.2. Wykonanie i pielęgnacja próbek

Wykonanie zarobów przeprowadzono przy użyciu automatycznej mieszarki laboratoryjnej. W pierwszej kolejności odważono i wymieszano składniki sypkie przez 5 minut, następnie dodawano wodę i mieszano przez kolejne 10 minut. Tak przygotowany materiał umieszczano w formie stalowej umożliwiającej jednoczesne zaformowanie trzech próbek o wymiarach 4×4×16 cm każda. Następnie umieszczone w formie próbki zagęszczano na stoliku wibracyjnym. Po wyjęciu próbek z formy umieszczano je w basenie z wodą o temperaturze około 20°C do momentu przeprowadzenia stosownych badań.

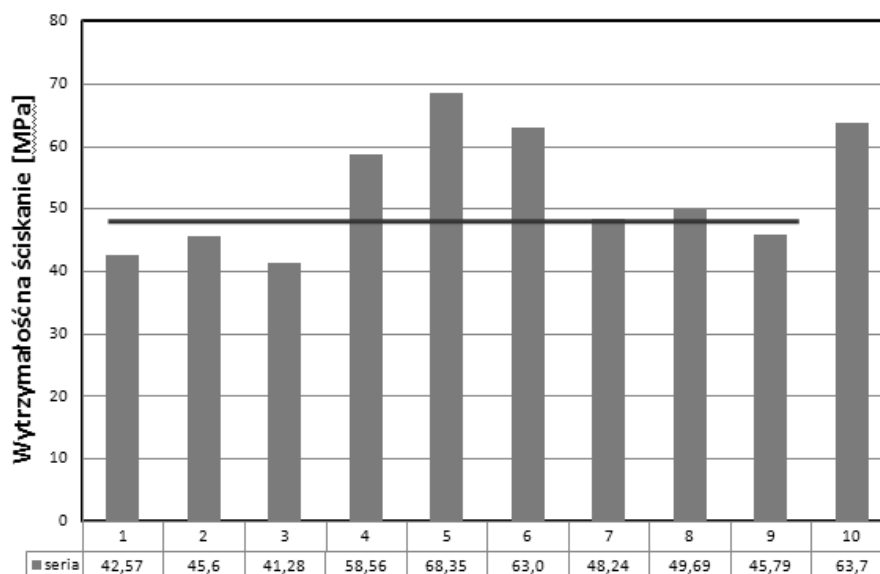
## 4. Wyniki badań i dyskusja

Najwyższe wyniki wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla kompozytów, w skład których wchodził dodatek recyklingowy poddawany obróbce termicznej w 650°C (serie 4, 5, 6). Wielkości uzyskanych wytrzymałości w tych seriach dorównywały wynikom uzyskanym dla serii kontrolnej (10) pozbawionej dodatku recyklingowego, a w przypadku serii 6 odnotowano wzrost wytrzymałości o 7%. Według metody badawczej podanej w normie PN-EN 450-1:2009 badany materiał wykazuje właściwości pucolanowe, kiedy wytrzymałość na ściskanie kompozytu z 25% dodatkiem materiału w charakterze zamiennika cementu wynosi minimum 75% wytrzymałości próby świadka. W badanych kompozytach, wszystkie wyniki wytrzymałości dla serii, gdzie materiał recyklingowy poddawany był prażeniu w temperaturze 650°C i 750°C, wykazywał cechy pucolanowe. Tylko w seriach, gdzie obróbka termiczna materiału recyklingowego wynosiła 550°C (serie 1, 2, 3) właściwości pucolanowe nie zostały uaktywnione.

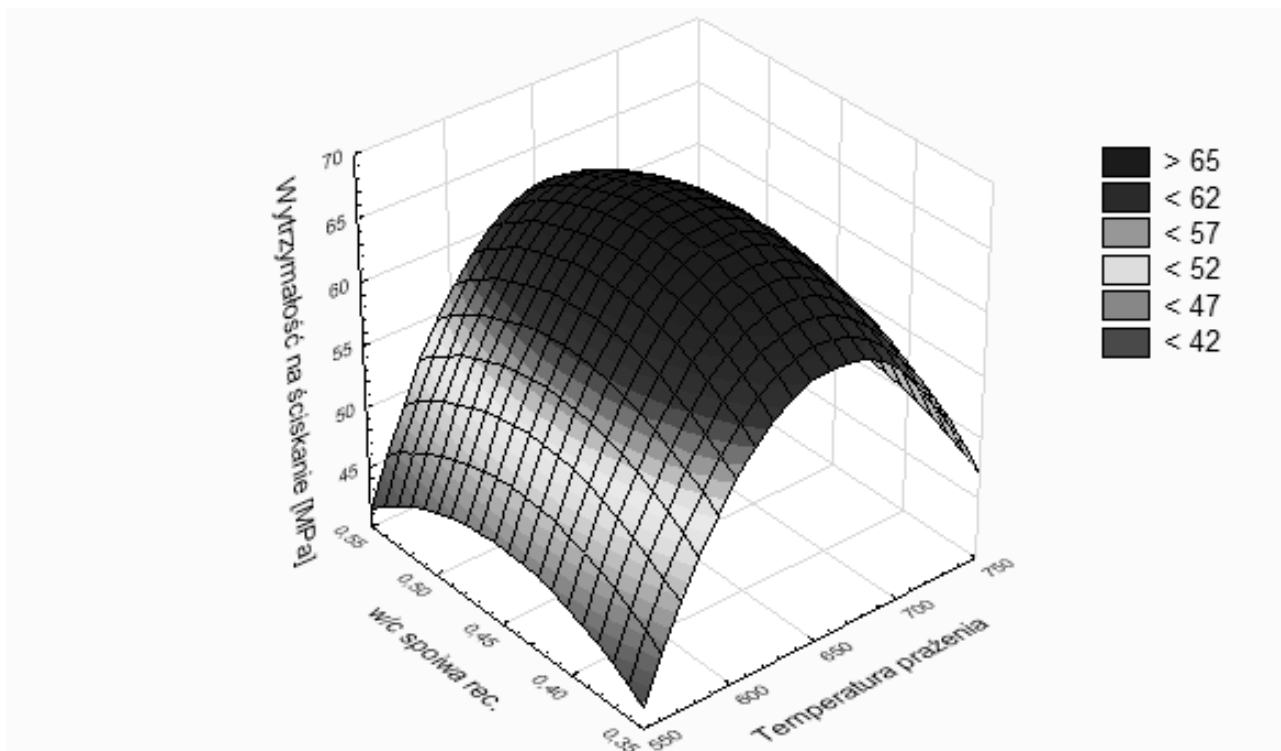
Przypuszcza się, iż w tym zakresie temperatur obecna jest znaczna ilość nierozłożonego portlandytu (Krzywobłocka-Laurów, 1998). Wyniki przedstawiono na rysunku 1.

W prowadzonym badaniu oprócz czynnika temperaturowego rozpatrywano także wpływ stosunku w/c spoiwa recyklingowego na osiąganą wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych. Jak pokazuje rysunek 2 zmiany stosunku w/c przy towarzyszących im różnych temperaturach wyprażenia nie miały wpływu na wielkość wytrzymałości na ściskanie. Czynniki te można zatem uznać za nieistotny, lecz potwierdzeniem byłoby przeprowadzenie analizy statystycznej, którą pominięto w artykule.

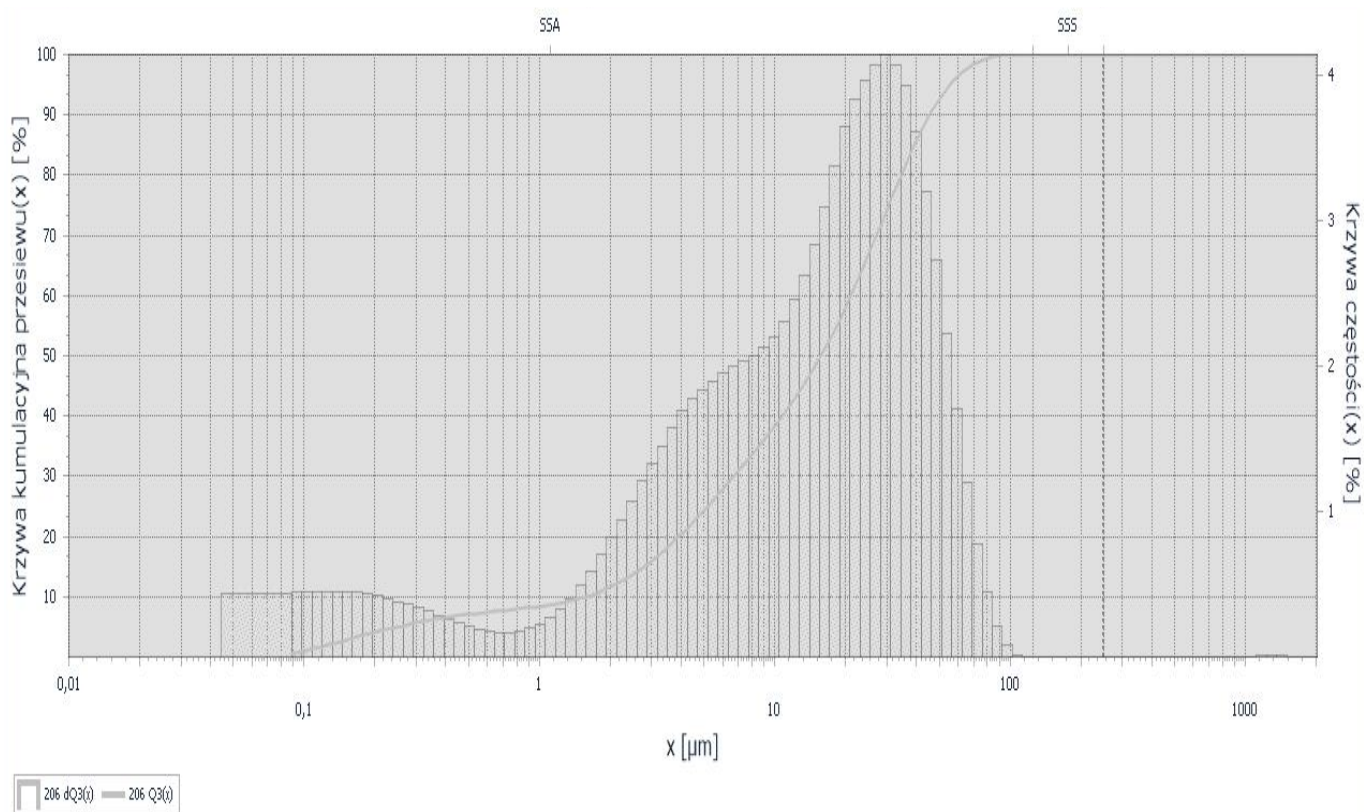
Na brak wpływu zmiennego stosunku w/c materiału recyklingowego na wytrzymałość na ściskanie kluczową rolę odgrywają wysokie temperatury jego obróbki oraz stopień zmielenia. Jak opisywano wcześniej, materiał recyklingowy po procesie prażenia, poddawany był domielaniu w młynku planetarnym do powierzchni właściwej zbliżonej do powierzchni cementu 42,5 R i to te procesy mogły mieć główny wpływ na taki efekt. Nie bez znaczenia jest także przyjęty zakres w/c (0,35-0,55), być może dopiero przy niższych stosunkach w/c niż 0,35 dałoby to bardziej widoczne efekty. Na rysunku 3 i 4 przedstawiono zawartość poszczególnych rozmiarów cząstek dla materiału recyklingowego prażonego w temperaturze 650°C, poddanemu domielaniu oraz cementu 42,5 R. Do tych badań materiał recyklingowy przesiano przez sito 0,063 mm i analizowano jedynie zakresy od 1 do 1000 µm. Z rysunku 3 i 4 wynika, że w cemencie maksymalny wymiar cząstek zawiera się w przedziale do 100 µm, natomiast w starym mielonym zaczynie występują także znaczne ilości cząstek o wymiarach powyżej 100 µm. Zróżnicowanie wymiarów cząstek starego zaczynu (jak udowadniają to wyniki wytrzymałościowe), nie pogarszają właściwości kompozytów.



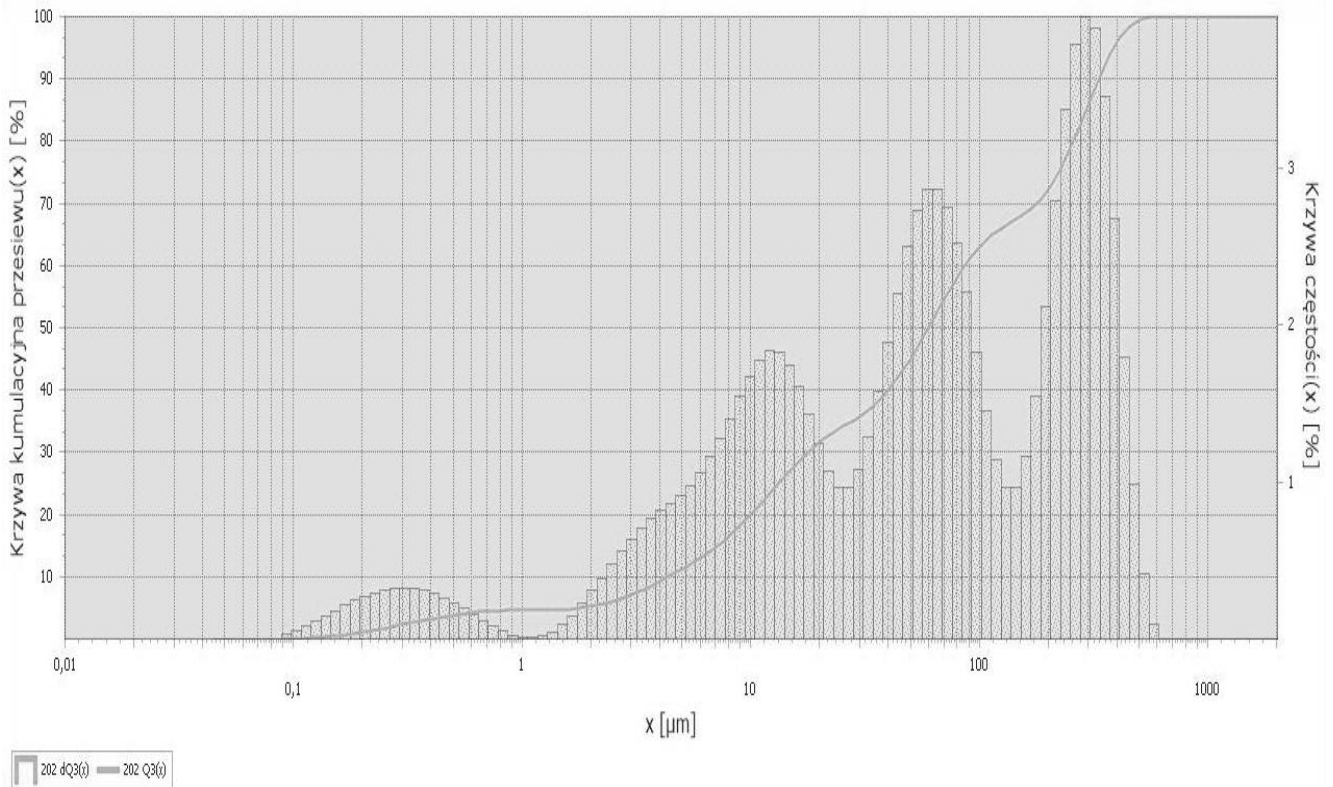
Rys. 1. Wyniki wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych z dodatkiem spoiwa z recyklingu (linia pozioma przecina serie, w których materiał wykazywał właściwości pucolanowe)



Rys. 2. Wykres obrazujący zależności pomiędzy wpływem temperatury wartości stosunku w/c spoiwa recyklingowego na wielkość wytrzymałości na ściskanie



Rys. 3. Procentowa zawartość poszczególnych rozmiarów cząstek w CEM I 42,5R



Rys. 4. Procentowa zawartość poszczególnych rozmiarów cząstek w spoiwie recyklingowym (650°C)

## 5. Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań potwierdziły, że po odpowiedniej obróbce badany materiał recyklingowy wykazuje właściwości pucolanowe w kompozytach cementowych, wpływając na zachowanie, a w niektórych przypadkach nawet poprawę wielkości wytrzymałości na ściskanie. Optymalne parametry wytrzymałościowe oraz najwyższy poziom wskaźnika aktywności pucolanowej uzyskano dla temperatury prażenia wynoszącej 650 stopni. Podwyższenie temperatury obróbki o 100 °C spowodowało obniżenie parametrów wytrzymałościowych i pucolanowych.

Na przydatność badanego materiału jako aktywnego dodatku istotny wpływ ma także stopień zmielenia zbliżony do powierzchni właściwej cementu, z którego stary zaczyn pochodzi.

W prowadzonych badaniach przyjęty zakres stosunku w/c materiału recyklingowego nie miał wpływu na właściwości wytrzymałościowe kompozytu. Jak dowodzą wyniki badań z powodzeniem można wykorzystywać tak wytworzony materiał recyklingowy jako alternatywę dla cementu, przyczyniając się tym samym do redukcji jego stosowania w przemyśle budowlanym.

## Literatura

Bołtryk M., Kalinowska-Wichrowska K. (2016) The cement composites with modified recycled addition. *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, Vol.7, No. 1, 7-10.

Duan Z.H., Poon C.S. (2014). Properties of recycled aggregate concrete made with recycled aggregates with different amounts of old adhered mortars. *Materials and Design*, Vol. 58, 19-29.

Główny Urząd Statystyczny (2016). Ochrona Środowiska, Opracowania i informacje statystyczne. *Główny Urząd Statystyczny*, Warszawa, 220-224

Kalinowska-Wichrowska K. (2016). Właściwości kompozytów cementowych z recyklingowym dodatkiem mineralnym. W: *materiały konferencji „Energia, Ekologia, Etyka 2016”*, Wydawnictwo Instytutu Zrównoważonej Energetyki, Kraków 2016, 122-129.

Krzywobłocka-Laurów R. (1998). Badania składu fazowego betonu. Instrukcja 357/98. *Instytut Techniki Budowlanej*, Warszawa.

Stowarzyszenie Producentów Cementu, [www.polskicement.pl](http://www.polskicement.pl), dostęp 10.11.2016.

## APPLYING RECYCLING CEMENT BINDER AS AN EXAMPLE OF CO<sub>2</sub> REDUCTION

**Abstract:** The article shows of the scale of present cement production and its influence on carbon dioxide emission in the world and in Poland. In the era of sustainable development policy and EU directives, rightly reducing greenhouse gas emissions (including CO<sub>2</sub>), a solution has been proposed that can to some extent contribute to reducing cement consumption by using a properly prepared recycled binder as its replacement. Some own research results were presented on the possibility of using waste concrete material in the form of properly processed cement as partial cement substitute in cement composites. Since large amount of contamination in the industrial secondary binder that could interfere with the homogeneity of the results, it was decided to obtain recycled binder under laboratory conditions. Mineral secondary material

was obtained in a multi-stage shredding process prepared for this purpose laboratory samples made of cement paste. The prepared material was analysed for pozzolanic activity. The obtained results show that under the conditions of treatment the recycler binder, the binder can be used successfully as a substitute for cement in cement composites, thus reducing the amount of cement needed and reaching the production process (burning clinker) – reducing CO<sub>2</sub> emissions.

Pracę wykonano w Politechnice Białostockiej w ramach realizacji pracy statutowej numer S/WBiIŚ/1/16.