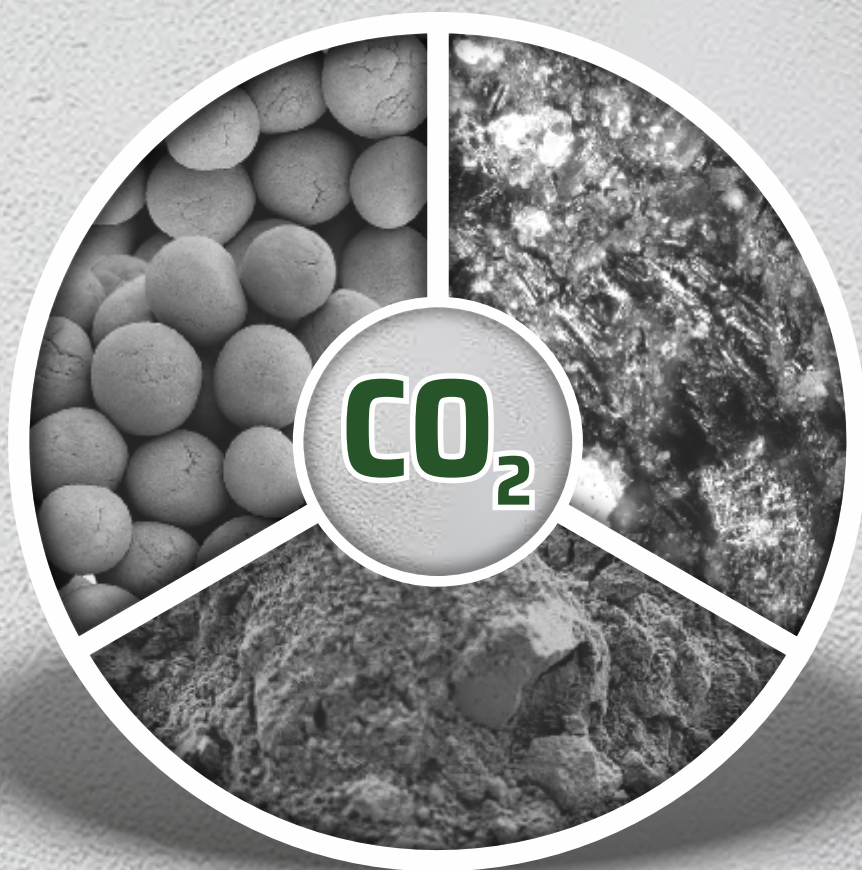


# WPŁYW OBRÓBKİ NISKOTEMPERATUROWEJ I KARBONATYZACJI NA WŁAŚCIWOŚCI ODPADOWYCH KRUSZYW SZTUCZNYCH

Katarzyna Kalinowska-Wichrowska



# **WPLÝW OBRÓBK NISKOTEMPERATUROWEJ I KARBONATYZACJI NA WŁÁŚCIWOŚCI ODPADOWYCH KRUSZYW SZTUCZNYCH**

Katarzyna Kalinowska-Wichrowska



OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI BIAŁOSTOCKIEJ  
BIAŁYSTOK 2026

Recenzenci:  
prof. dr hab. inż. Krzysztof Schabowicz  
prof. dr hab. inż. Piotr Wojciechowski

Redaktor naukowy dyscypliny inżynieria lądowa, geodezja i transport:  
prof. dr hab. inż. Katarzyna Zabielska-Adamska

Redakcja i korekta językowa:  
Katarzyna Duniewska

Skład i okładka:  
Marcin Dominów

© Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2026

ISBN 978-83-68673-35-7  
ISBN 978-83-68673-36-4 (e-Book)  
DOI: 10.24427/978-83-68673-36-4



Publikacja jest udostępniona na licencji  
Creative Commons Uznanie autorstwa-Użycie niekomercyjne-Bez utworów zależnych 4.0  
(CC BY-NC-ND 4.0).

Pełną treść licencji udostępniono na stronie  
[creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.pl](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.pl).  
Publikacja jest dostępna w internecie na stronie Oficyny Wydawniczej PB.

Druk: Agencja Reklamowa TOP Agnieszka Łuczak

---

Oficina Wydawnicza Politechniki Białostockiej  
ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok  
e-mail: [oficina.wydawnicza@pb.edu.pl](mailto:oficina.wydawnicza@pb.edu.pl)  
[www.pb.edu.pl](http://www.pb.edu.pl)

# Spis treści

Wstęp .....	7
1. Sektor budowlany a globalna emisja CO <sub>2</sub> .....	9
1.1. Znaczenie budownictwa w gospodarce światowej .....	9
1.2. Główne źródła emisji CO <sub>2</sub> w budownictwie .....	10
1.3. Kluczowe wyzwania klimatyczne – dekarbonizacja budownictwa .....	17
2. Kruszywa sztuczne i ich rola w niskoemisyjnym budownictwie.....	27
2.1. Wyzwania środowiskowe i surowcowe związane z pozyskiwaniem kruszyw naturalnych .....	27
2.2. Definicja i klasyfikacja kruszyw sztucznych.....	29
2.3. Rynek kruszyw sztucznych i jego znaczenie w ograniczaniu śladu węglowego sektora budowlanego.....	33
3. Technologie produkcji kruszyw sztucznych.....	37
3.1. Obróbka wysokotemperaturowa .....	37
3.1.1. Spiekanie .....	37
3.1.2. Obróbka mikrofalowa .....	41
3.2. Procesy hydrotermalne .....	44
3.2.1. Autoklawizacja .....	44
3.2.2. Naparzanie bezciśnieniowe .....	45
3.3. Procesy niskotemperaturowe .....	46
3.3.1. Metoda wiązania na zimno (ang. <i>cold bonding</i> ) .....	46
3.3.2. Aktywacja alkaliczna.....	48
3.4. Modyfikacje chemiczne i procesowe.....	49
3.4.1. Utwardzanie poprzez karbonatyzację .....	50
3.4.2. Zastosowanie dodatków funkcjonalnych .....	55
3.5. Podsumowanie i porównanie metod produkcji kruszyw sztucznych.....	56
4. Wpływ karbonatyzacji na właściwości kruszyw sztucznych z odpadami.....	59
4.1. Kruszywa sztuczne z wykorzystaniem odpadów betonowych .....	59
4.2. Kruszywa sztuczne z wykorzystaniem odpadów przemysłowych .....	64
4.3. Kruszywa sztuczne z wykorzystaniem odpadów z biomasy .....	66
5. Sformułowanie problemów badawczych .....	71

6. Autorska koncepcja materiałowo-technologiczna otrzymywania kruszyw sztucznych .....	75
6.1. Założenia ogólne.....	75
6.2. Proces technologiczny wytwarzania kruszyw sztucznych .....	76
6.3. Oczekiwane rezultaty .....	77
6.4. Techniki badawcze.....	78
6.5. Warianty badawcze i program badań.....	79
7. Składniki i ich przygotowanie do procesu wytwarzania kruszyw (badania własne) .....	81
7.1. Zaprawa z recyklingu betonu.....	81
7.2. Metakaolin.....	91
7.3. Biokarbonizat .....	94
7.4. Szkło wodne .....	98
8. Opracowanie i optymalizacja procesu technologicznego wytwarzania kruszyw z zaprawą recyklingową ZREC (badania własne) .....	101
8.1. Wpływ temperatury na stabilność fazową i potencjał karbonatyzacyjny syntetycznych faz C-S-H i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w aspekcie doboru niskotemperaturowej obróbki kruszyw .....	102
8.1.1. Syntetyczna faza C-S-H .....	102
8.1.2. Syntetyczny portlandyt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	107
8.2. Wpływ obróbki termicznej oraz przyspieszonej karbonatyzacji na właściwości kruszyw na bazie ZREC .....	110
8.2.1. Otrzymywanie kruszyw sztucznych.....	110
8.2.2. Właściwości fizyczno-mechaniczne kruszyw w wyniku obróbki temperaturowej oraz po karbonatyzacji.....	113
9. Modyfikacje kruszywa sztucznego (badania własne).....	123
9.1. Właściwości kruszyw sztucznych z zaprawą recyklingową ZREC i metakaolinem MET poddanych obróbce niskotemperaturowej.....	123
9.1.1. Otrzymywanie kruszyw sztucznych .....	123
9.1.2. Właściwości fizyczno-mechaniczne kruszyw ZREC-MET.....	126
9.1.3 Analiza mineralogiczna .....	135
9.1.4. Analizy mikrostrukturalne.....	137
9.1.5. Ocena zdolności sorpcyjnych kruszyw.....	141
9.2. Właściwości kruszyw sztucznych z zaprawą recyklingową i metakaolinem poddanych przyspieszonej karbonatyzacji .....	145
9.2.1. Otrzymywanie kruszyw sztucznych .....	145
9.2.2. Właściwości fizyczno-mechaniczne .....	145
9.2.3. Analiza mineralogiczna .....	152
9.2.4. Analizy mikrostrukturalne .....	157

9.3. Właściwości kruszyw sztucznych ze ZREC i biokarbonizatu BC .....	166
9.3.1. Otrzymywanie kruszyw sztucznych .....	166
9.3.2. Właściwości fizyczno-mechaniczne kruszyw ZREC-BC poddanych obróbce niskotemperaturowej i karbonatyzacji .....	170
9.3.3. Analiza mineralogiczna .....	178
9.3.4. Analizy mikrostrukturalne .....	179
10. Właściwości techniczne otrzymanych kruszyw sztucznych i ich ślad węglowy .....	189
10.1. Właściwości techniczne .....	189
10.2. Analiza śladu węglowego kruszyw .....	190
Wnioski .....	201
Bibliografia .....	203
Streszczenie .....	237
Summary .....	239



# Wstęp

Sektor budowlany stanowi jeden z kluczowych obszarów globalnej gospodarki, zarówno pod względem ekonomicznym, jak i środowiskowym. Wytwarzanie materiałów budowlanych, a zwłaszcza betonów i kruszyw, generuje znaczący ślad węglowy oraz odpowiada za intensywną eksploatację surowców naturalnych. Rosnąca urbanizacja, presja infrastrukturalna oraz ograniczona dostępność wysokiej jakości kruszyw naturalnych powodują, że konieczne staje się poszukiwanie alternatywnych surowców oraz wdrażanie technologii zgodnych z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym. W tym kontekście szczególnego znaczenia nabierają kruszywa sztuczne oraz rozwiązania umożliwiające recykling materiałów budowlanych, będące jednym z istotniejszych kierunków redukcji wpływu środowiskowego budownictwa.

Jednym z najbardziej obiecujących źródeł materiałowych jest drobna frakcja z recyklingu gruzu betonowego, zwana zaprawą recyklingową (ZREC), która dotychczas pozostaje w dużej mierze niezagospodarowana, mimo wysokiego potencjału aplikacyjnego. ZREC posiada właściwości chemiczne i mineralne, które – odpowiednio modyfikowane – mogą umożliwić jej wykorzystanie jako głównego komponentu kruszyw sztucznych. Jednocześnie literatura wskazuje na istotne luki badawcze dotyczące materiałów o wysokim udziale frakcji recyklingowej (powyżej 70%), zwłaszcza w kontekście ich właściwości fizycznych i mechanicznych oraz reaktywności chemicznej. Szczególnie słabo poznane pozostają procesy sorpcji i sekwestracji CO<sub>2</sub> w zmodyfikowanych niskotemperaturowo fazach cementowych, które mogą stanowić istotny mechanizm mineralnego wiązania dwutlenku węgla.

Wobec rosnącego zapotrzebowania na rozwiązania ograniczające ślad środowiskowy budownictwa pojawia się potrzeba rozwoju technologii, które pozwolą jednocześnie zagospodarować odpady mineralne, stworzyć pełnowartościowy produkt budowlany oraz przyczynić się do trwałego wiązania CO<sub>2</sub>. Niskotemperaturowe procesy utwardzania kruszyw, których głównym składnikiem jest drobna frakcja z recyklingu betonu, są obiecującym kierunkiem badań, przy znacznie niższym zużyciu energii niż w klasycznych metodach spiekania.

Przedstawione w niniejszej monografii badania skupiono na ocenie właściwości kruszyw sztucznych na bazie ZREC i biokarbonizatu, utwardzanych w różnych temperaturach, tj. na analizie ich właściwości fizycznych, mechanicznych i chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem procesów sorpcji i sekwestracji CO<sub>2</sub>. Praca obejmuje również analizę śladu węglowego i wytwarzania kruszyw. Takie ujęcie zagadnienia pozwala na pogłębienie wiedzy o materiałach budowlanych opartych na recyklingu

i dostarcza podstaw do wdrażania rozwiązań wspierających dekarbonizację sektora budowlanego. Szczególne znaczenie ma także analizowany dodatek biokarbonizatu – stabilnego, porowatego produktu pirolizy biomasy, który zwiększa powierzchnię reaktywną i wpływa na poprawę zdolności sorpcji i trwałego wiązania CO<sub>2</sub>, pełniąc jednocześnie funkcję lekkiego komponentu strukturalnego. Połączenie ZREC i biokarbonizatu jako składników kruszyw lekkich otwiera drogę do nowych, bardziej zrównoważonych rozwiązań materiałowych.

# 1. Sektor budowlany a globalna emisja CO<sub>2</sub>

## 1.1. Znaczenie budownictwa w gospodarce światowej

Sektor budowlany stanowi jeden z kluczowych filarów gospodarki światowej. Ma istotny wpływ na poziom zatrudnienia oraz determinuje globalne zużycie surowców mineralnych. W ujęciu globalnym, zgodnie z raportem AECOM (b.d.) *Global Construction Prospects 2024*, wartość światowego rynku budownictwa w 2024 r. osiągnęła poziom 17–18 bln USD, co odpowiada ok. 18% światowego PKB. Prognozy wskazują na dalszy wzrost tego sektora w kolejnych latach. W Stanach Zjednoczonych, będących jedną z największych gospodarek budowlanych świata, udział sektora budowlanego w PKB wyniósł, według danych Federal Reserve Bank of St. Louis (2024), 4,4% w IV kwartale 2024 r. W Unii Europejskiej (UE) budownictwo posiada szczególnie istotne znaczenie makroekonomiczne. Komisja Europejska wskazuje, że sektor ten generuje ok. 9% PKB UE, odgrywając kluczową rolę w rozwoju infrastruktury i dając zatrudnienie ponad 16 mln pracowników (Komisja Europejska, 2024).

Jednocześnie rosnący stopień urbanizacji – zarówno na świecie, jak i w Europie – wywiera znaczącą presję na sektor budowlany. Urbanizacja stanowi jeden z najsilniejszych czynników stymulujących rozwój budownictwa. Według raportu Organizacji Narodów Zjednoczonych *World Urbanization Prospects (2025)* w 2023 r. 57% światowej populacji mieszkało w miastach, a do 2050 r. odsetek ten wzrośnie do 68%, co oznacza wzrost liczby mieszkańców obszarów zurbanizowanych o 2,2 mld. UN-Habitat (2024) podaje, że aby sprostać temu trendowi, konieczne będzie coroczne wznoszenie ponad 3 mld m<sup>2</sup> nowych budynków, co istotnie zwiększy globalny popyt na materiały budowlane. W raporcie McKinsey & Company (2020) oszacowano, że do 2035 r. na rozwój infrastruktury światowej konieczne będą inwestycje rządu 69,4 bln USD, co jednoznacznie wskazuje na ogromną skalę przyszłego zapotrzebowania na materiały budowlane. Z kolei wartość rynku materiałów budowlanych w 2025 r. oszacowano na 1,42 bln USD, z prognozą wzrostu do ok. 2,01 bln USD w 2034 r. (Precedence Research, 2025). Rosnąca urbanizacja i rozwój ekonomiczny dają impuls do intensyfikacji zużycia materiałów, co generuje znaczące wyzwania dla zrównoważonego rozwoju: zużycie surowców mineralnych prowadzi do degradacji środowiska i zwiększonych emisji CO<sub>2</sub>. Z punktu widzenia ekonomicznego i społecznego budownictwo jest również ważną gałęzią zatrudnienia – udział budownictwa w PKB oraz jego znaczenie dla zatrudnienia sprawiają, że transformacje w tym sektorze mają szerokie implikacje makroekonomiczne.

Znaczenie budownictwa w gospodarce UE wpisuje się zatem w globalny trend rosnącego zapotrzebowania na surowce, energię i przestrzeń miejską. Jednocześnie sektor ten znajduje się w centrum strategicznych działań na rzecz transformacji energetycznej i dekarbonizacji gospodarki europejskiej, odgrywając rolę zarówno filaru wzrostu gospodarczego, jak i głównego obszaru oddziaływania środowiskowego.

## 1.2. Główne źródła emisji CO<sub>2</sub> w budownictwie

### Produkcja materiałów budowlanych

W ujęciu sektora budynków i budownictwa uwzględnia się zarówno emisję operacyjną, jak i emisję wynikającą z procesów przemysłowych związanych z produkcją materiałów budowlanych. Zgodnie z raportem *Global Status Report for Buildings and Construction 2023*, opracowanym przez Program Środowiskowy Organizacji Narodów Zjednoczonych (UNEP, 2024), w 2022 r. łączna emisja CO<sub>2</sub> związana ze zużyciem energii oraz procesami przemysłowymi w sektorze budynków i budownictwa odpowiadała za ok. 37% światowej emisji CO<sub>2</sub>. W szerszym ujęciu, obejmującym wszystkie gazy cieplarniane (ang. *greenhouse gases*, GHG), sektor budynków i budownictwa odpowiadał w 2022 r. za ok. 21% globalnych emisji gazów cieplarnianych wyrażonych jako ekwiwalent CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>e). Różnica ta wynika z odmiennej bazy odniesienia oraz uwzględnienia emisji innych niż CO<sub>2</sub>, takich jak na przykład metanu (CH<sub>4</sub>) (IEA, 2023; UNEP, 2024).

Warto zauważyć, że w przypadku uwzględnienia pozostałych materiałów wykorzystywanych w budownictwie, takich jak tworzywa sztuczne, pianki, tkaniny czy inne materiały o różnym stopniu trwałości, udział ten mógłby być jeszcze wyższy.

W 2022 r. odnotowano niewielki spadek bezpośredniej emisji CO<sub>2</sub> pochodzącej z eksploatacji budynków, która wyniosła 3 Gt. Oznacza to odejście od trendu niemal jednoprocentowego corocznego wzrostu obserwowanego w latach 2015–2021 (IEA, 2023). Z kolei emisja pośrednia – wynikająca głównie ze zużycia energii elektrycznej – wzrosła w tym samym okresie o ok. 1,4%, osiągając poziom bliski 6,8 Gt. Wzrost ten można przypisać coraz większemu znaczeniu energii elektrycznej w codziennej eksploatacji budynków.

Poza emisjami bezpośrednią i pośrednią wynikającymi z użytkowania budynków w 2022 r., ok. 2,5 Gt CO<sub>2</sub> było generowane w związku z ich budową – obejmuje to zarówno produkcję, jak i obróbkę materiałów, takich jak cement, stal czy aluminium. Dodatkowo emisja związana z wytwarzaniem cegieł i szkła szacowana jest na kolejne 1,2 Gt CO<sub>2</sub>. Podsumowując, całkowita emisja pochodząca z eksploatacji i realizacji inwestycji budowlanych stanowiła ponad jedną trzecią całkowitej globalnej emisji związanej z wykorzystaniem energii, osiągając w sumie ok. 13,6 Gt CO<sub>2</sub>.

Mając to wszystko na uwadze, UE podejmuje szereg działań mających na celu redukcję emisji gazów cieplarnianych do atmosfery, a tym samym powstrzymanie kryzysu klimatycznego. Unijny sektor cementu, aby spełnić ambitne cele klimatyczne

UE na lata 2030 i 2050, musi przede wszystkim zdekarbonizować swoje procesy produkcyjne, mierząc się jednocześnie z rosnącą globalną konkurencją i wymagającym otoczeniem biznesowym (Marmier, 2023). W związku z tym, że do roku 2050 pozostał już tylko jeden cykl inwestycyjny, sektor musi w obecnej dekadzie skomercjalizować nowe technologie niskoemisyjne. Wydaje się, że branża koncentruje się na technologiach wychwytywania i utylizacji dwutlenku węgla, podczas gdy w celu ograniczenia emisji wciąż testowane są przełomowe rozwiązania dotyczące alternatywnych materiałów. Rozwój badań w kierunku stworzenia cementu niepowodującego emisji CO<sub>2</sub>, produkcji materiałów go pochłaniających oraz technologii ograniczających jego emisję daje natomiast UE możliwość bycia liderem w tworzeniu rynków zielonego cementu (Marmier, 2023).

## Produkcja cementu i betonu

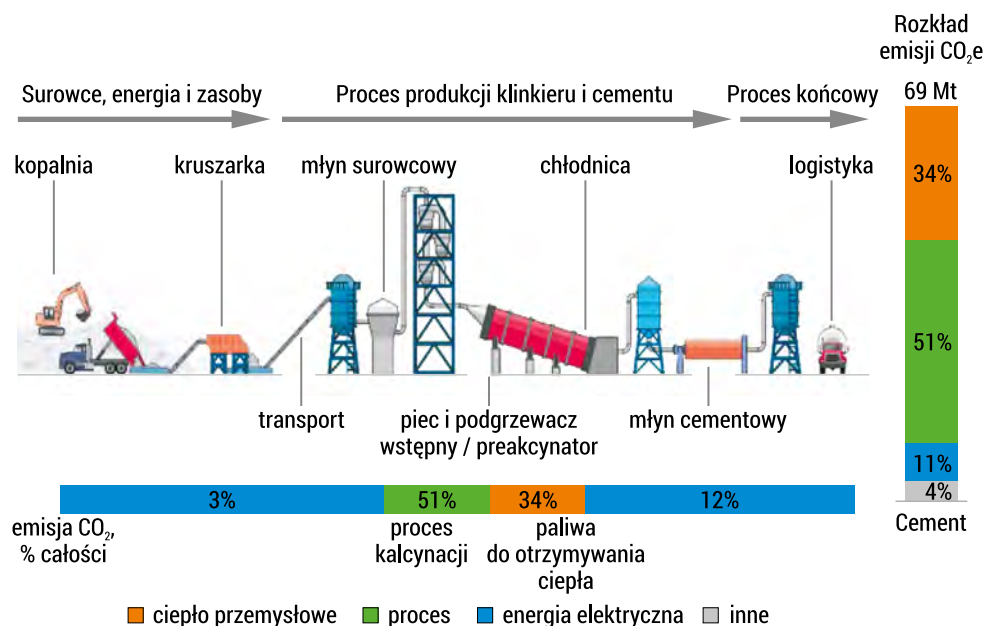
W ciągu ostatnich 30 lat procesy globalnej industrializacji i urbanizacji znacząco przyczyniły się do wzrostu produkcji cementu, który jest najczęściej stosowanym materiałem w budownictwie. W efekcie przemysł cementowy stał się drugim co do wielkości przemysłowym emitentem CO<sub>2</sub>, odpowiadając za ok. 25% jego globalnej przemysłowej emisji, ustępując jedynie sektorowi energetycznemu (Chen i in., 2022a).

Produkcja cementu portlandzkiego odpowiada za ok. 7% rocznej globalnej emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery (Nejad i in., 2025; Durastanti i Moretti, 2024). Emisja dwutlenku węgla w procesie produkcji cementu pochodzi głównie z dwóch źródeł: procesu kalcynacji wapienia oraz spalania paliw kopalnych. Proces kalcynacji, w którym główny składnik wapieni (kalcyt CaCO<sub>3</sub>) jest przekształcany w wapno palone (CaO), odpowiada za ok. 50–60% emisji CO<sub>2</sub> generowanej przez przemysł cementowy (Andrew, 2019). Wapno palone reaguje następnie z krzemionką, gliną i innymi materiałami, tworząc klinkier – główny składnik cementu. Druga część emisji (40–50%) pochodzi ze spalania paliw kopalnych (w dużej mierze węgla), które są niezbędne do dostarczania energii potrzebnej do procesu produkcji klinkieru (Andrew, 2019; Ige i in., 2024).

Na rysunku 1.1 przedstawiono schemat procesu produkcji cementu wraz z profilami emisji gazów cieplarnianych (CO<sub>2</sub>e). Proces ten został podzielony na trzy główne etapy: pozyskiwanie surowców, produkcję klinkieru oraz procesy związane z przetwarzaniem i logistyką.

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 1.1, cały proces rozpoczyna się od wydobycia i przetwarzania surowców naturalnych (wapień, glina) stanowiących źródło tlenu wapnia (CaO), krzemionki (SiO<sub>2</sub>), tlenu glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oraz tlenu żelaza (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), które następnie są rozdrabniane w młynie w celu przygotowania surowca do produkcji klinkieru cementowego. W tej fazie emisja CO<sub>2</sub> jest stosunkowo niewielka i stanowi jedynie 3% całkowitych emisji gazów cieplarnianych występujących w procesie produkcji cementu. Emisje te wynikają głównie z użycia elektryczności wykorzystywanej w procesach kruszenia, transportu oraz mielenia surowców. Kolejnym kluczowym etapem jest produkcja klinkieru, który jest

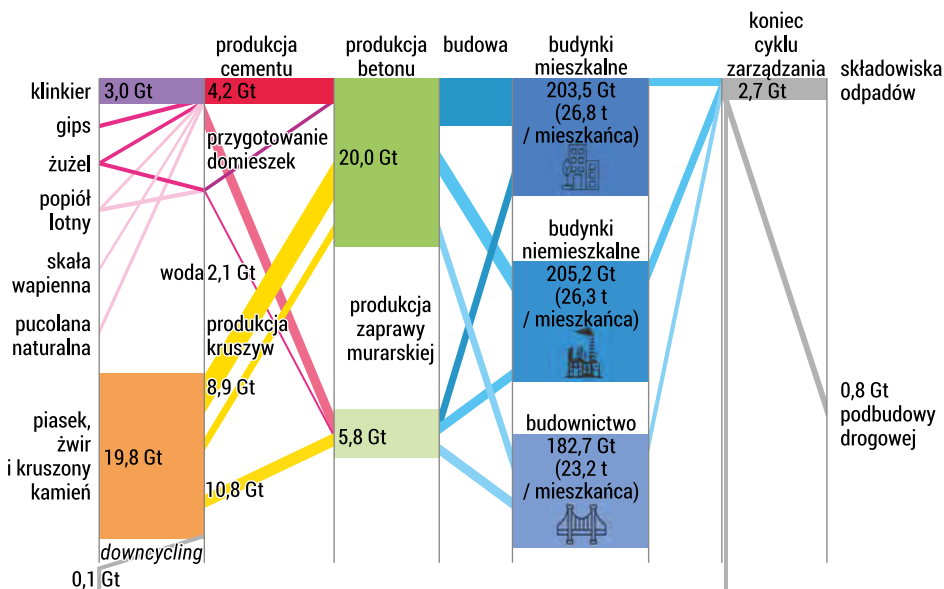
podstawowym składnikiem cementu. Proces ten zachodzi w piecach obrotowych, gdzie w temperaturach przekraczających 1400°C następuje chemiczne przekształcenie surowców w klinkier. Ten etap, zwany również kalcynacją chemiczną, odpowiada za 51% emisji CO<sub>2</sub>, co stanowi jej największą część. Jest to związane z uwalnianiem CO<sub>2</sub> podczas dekarbonizacji wapienia (CaCO<sub>3</sub>), który przekształca się w wapno palone (CaO). Dodatkowo emisje pochodzą także z paliw kopalnych (34% wszystkich emisji) spalanych w celu wytworzenia wymaganej energii cieplnej. Ostatnia faza to schładzanie klinkieru i dalsze przetwarzanie cementu, w tym mielenie klinkieru na drobny proszek w młynach cementowych, oraz procesy logistyczne. Etap ten odpowiada za 12% emisji CO<sub>2</sub>, pochodzącej głównie z wykorzystania energii elektrycznej oraz transportu materiałów (U.S. Department of Energy, 2023).



RYSUNEK 1.1. Emisje gazów cieplarnianych związane z trzema głównymi etapami produkcji cementu

ŹRÓDŁO: U.S. Department of Energy, 2023.

Poniższy diagram Sankeya (rysunek 1.2) przedstawia globalne przepływy materiały związane z produkcją cementu i betonu oraz ich zastosowaniem w różnych sektorach budownictwa. Schemat ten ukazuje zarówno ilości surowców, jak i poszczególne etapy ich przetwarzania w procesie produkcji materiałów budowlanych – począwszy od wydobycia surowców, poprzez produkcję cementu i betonu, aż po ich ostateczne wykorzystanie w budownictwie.



RYSUNEK 1.2. Globalne przepływy materiałowe związane z produkcją cementu i betonu oraz ich zastosowaniem w różnych sektorach budownictwa

ŹRÓDŁO: Watari i in., 2023.

Jak podają Watari i in. (2023), roczna światowa produkcja cementu wynosi ok. 4,2 Gt, co w efekcie prowadzi do wytworzenia ok. 26 Gt betonu i zapraw, czyli 26 bln kg tych materiałów. Szacunki wskazują, że w przypadku zrealizowania się scenariusza najwyższego prognozowanego wzrostu produkcji cementu emisja CO<sub>2</sub> może do 2050 r. wynieść nawet 45,45 mld t. Wówczas jego największymi emitentami będą Indie, Chiny, Nigeria, Stany Zjednoczone i Pakistan (Zhang i in., 2018a). Znaczny popyt na beton bezpośrednio wpływa na zwiększone zapotrzebowanie w łańcuchu dostaw na cement, klinkier oraz wapień. Globalne zapotrzebowanie na beton towarowy wzrosło czterokrotnie w latach 1990–2020, co znacząco zwiększyło presję na pozyskiwanie zasobów mineralnych. Warto zauważyć, że zapotrzebowanie na kruszywo do betonu, wynoszące w przybliżeniu 20 Gt rocznie, znacznie przewyższa ilość wydobywanych kruszyw, co szacuje się na ok. 15 Gt (Watari i in., 2023).

Tabela 1.1 przedstawia zestawienie produkcji cementu w wybranych krajach G20 i UE w latach 2001–2022. Jak można zauważyć, największym producentem cementu na świecie są Chiny, z produkcją, która w 2021 r. wyniosła niemal 2400 mln t i spadła do 2118 mln t w r. 2022. W porównaniu do roku 2001 jest to trzykrotny wzrost. Indie, będące drugim co do wielkości producentem cementu, również znacząco zwiększyły swoją produkcję – z 102,9 mln t w 2001 r. do 387 mln t w roku 2022.

TABELA 1.1. Produkcja cementu w latach 2001–2022 dla UE i innych wybranych krajów

Kraj	Produkcja cementu [mln t]										
	2001	2005	2010	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Chiny	661,0	1079,6	1881,9	2350,0	2403,0	2316,3	2176,7	2300,0	2376,9	2362,8	2118,0
Indie	102,9	146,8	220,0	270,0	289,3	285,0	327,7	320,0	290,0	351,6	387,6
EU28/27*	225,6	251,1	192,1	167,2	169,1	175,1	179,8	182,1	171,5	182,5	175,8
USA	88,9	99,4	65,2	83,4	84,7	86,1	87,8	88,6	89,3	93,0	93,0
Niemcy	32,1	31,9	29,9	31,1	32,7	34,0	33,7	34,2	35,5	35,0	32,9
Włochy	39,8	46,4	34,4	20,8	19,3	19,3	19,3	19,2	18,1	20,6	18,8
Hiszpania	40,5	50,3	26,2	15,1	15,0	16,1	16,6	17,4	16,2	18,6	18,5
Polska	12,3	12,6	15,5	15,6	15,7	17,14	18,78	18,65	18,59	19,18	18,75

\* EU28 do 2019 r., EU27 od roku sprawozdawczego 2021.

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie Cembureau, 2024; SPC, 2024.

Produkcja cementu w krajach UE (EU28/EU27) w 2022 r. uplasowała się na poziomie 175,8 mln t, wykazując tendencję spadkową w porównaniu do 2001 r., kiedy to wynosiła 225,6 mln t. Stopniowy wzrost z 88,9 mln t w 2001 r. do 93 mln t w roku 2022 odnotowały Stany Zjednoczone. Jednak według najnowszych danych Amerykańskiej Służby Geologicznej (United States Geological Survey, USGS) w 2023 r. amerykańskie cementownie wyprodukowały 91 mln t cementu (NMIC, 2024), co stanowiło o 2 mln t mniej w porównaniu do roku 2022. Wracając do rynku cementowego UE, należy zaznaczyć, że Polska jest jednym z czołowych producentów cementu w Europie (18,75 mln t), w związku z czym w 2022 r. zajęła trzecie miejsce pod względem wielkości produkcji po Niemczech (32,9 mln t) i Włoszech (18,8 mln t), przeganiając tym samym Hiszpanię (18,5 mln t). Warto wspomnieć, że emisja CO<sub>2</sub> z przemysłu cementowego w Polsce w 2022 r. wyniosła 11,15 mln t, a udział ciepła z paliw alternatywnych przy procesie produkcji cementu w roku 2021 stanowił 75%. Z kolei według danych przedstawionych przez Stowarzyszenie Producentów Cementu (SPC, 2024) w 2023 r. produkcja cementu w naszym kraju spadła do ok. 16,6 mln t.

## Transport

Szeroko pojęty transport jest kluczowym czynnikiem wpływającym na globalną emisję CO<sub>2</sub>. Sektor ten odpowiada za ok. 25% całkowitej emisji CO<sub>2</sub> związanej z energią (Du i in., 2019). Wynika to z powszechnego uzależnienia od stosowania paliw kopalnych w przypadku różnych środków transportu. Dodatkowo, wraz z trwającą ekspansją gospodarek światowych, popyt na usługi transportowe rośnie, co jeszcze bardziej podnosi rozmiar emisji pochodzącej z tego sektora (Łukasik i in., 2013; Komisja Europejska, b.d.).

Poszczególne gałęzie transportu, takie jak transport drogowy, lotniczy, kolejowy i morski, w różnym stopniu przyczyniają się do generowania emisji CO<sub>2</sub>. Spośród nich największym emitentem CO<sub>2</sub> jest transport drogowy, który odpowiada za prawie 75% całkowitej emisji, przy czym generują ją głównie pojazdy osobowe, ciężarówki i autobusy. Transport lotniczy, chociaż procentowo stanowi źródło mniejszej emisji CO<sub>2</sub> niż transport drogowy, ma nieproporcjonalnie duży wpływ na emisję na pasażerokilometr ze względu na wysokie zużycie paliwa przez samoloty. Transport kolejowy to natomiast najefektywniejszy środek transportu masowego, który przyczynia się do emisji globalnej w mniej niż 2% (Hung i in., 2019). W tabeli 1.2. zestawiono emisję CO<sub>2</sub> w zależności od rodzaju środka transportu.

TABELA 1.2. Emisja CO<sub>2</sub> według środka transportu

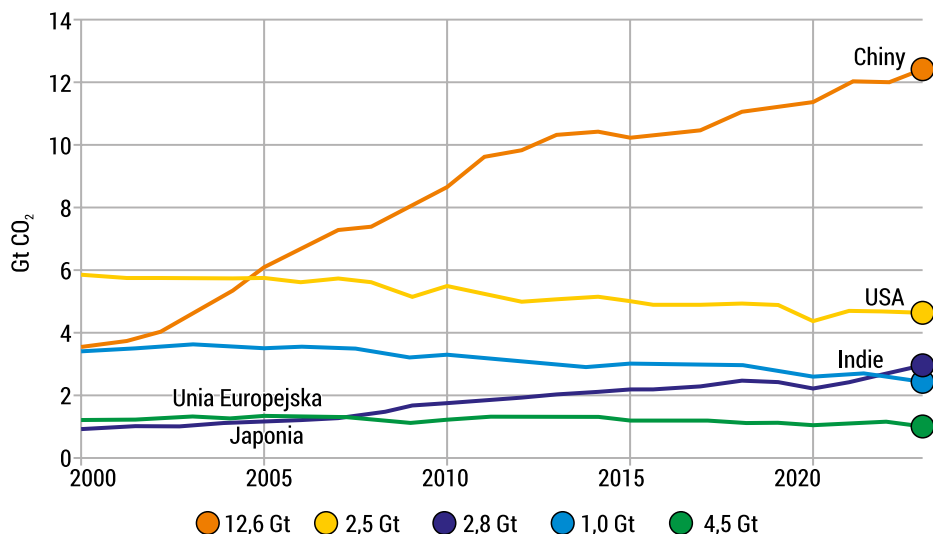
Rodzaj transportu	Emisja CO <sub>2</sub> [Mt]	Udział globalny [%]
drogowy	5678	74,6%
lotniczy	918	12,0%
kolejowy	105	1,5%
morski	932	11,9%

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie Du i in., 2019; Łukasik i in., 2013; Komisja Europejska, b.d.; Hung i in., 2019; Purnell, 2013; IEA, 2018.

W ostatnich latach pojawiło się kilka innowacji technologicznych mających na celu zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub> pochodzącej z transportu, spośród których jedno z najbardziej znaczących osiągnięć stanowi stopniowe przechodzenie na pojazdy elektryczne (ang. *electric vehicles*, EV). Ich zastosowanie zamiast konwencjonalnych pojazdów spalinowych eliminuje emisję zanieczyszczeń na poziomie jednostkowym, a w przypadku zasilania energią pochodzącą ze źródeł odnawialnych umożliwia dodatkowo istotne ograniczenie całkowitej emisji gazów cieplarnianych generowanej przez sektor transportu. Według danych Międzynarodowej Agencji Energetycznej (IEA) od 2023 r. pojazdy elektryczne stanowią ponad 5% globalnej floty, a prognozy wskazują na wzrost ich udziału do 30% do roku 2030 (IEA, 2018). Europejski Zielony Ład wyznaczył ambitne cele dotyczące redukcji emisji związanej z transportem o co najmniej 55% do 2030 r. (Komisja Europejska, b.d.). Polityka ta jest wspierana przez rozmaite działania, takie jak ustalanie cen emisji dwutlenku węgla, dotacje na zakup pojazdów elektrycznych czy inwestycje w infrastrukturę związaną z transportem publicznym. Oczekuje się, że sektor transportu będzie ewoluował w kierunku powszechnego stosowania bardziej zrównoważonych i niskoemisyjnych technologii. Do 2050 r. globalna emisja transportowa może zostać zmniejszona o połowę, jeśli wszystkie kraje członkowskie UE będą solidnie realizować ustaloną politykę klimatyczną i nadal inwestować w zielone technologie. Pojazdy elektryczne, paliwo wodorowe i zaawansowane biopaliwa prawdopodobnie będą dominować w krajobrazie transportowym, zmniejszając tym samym zależność sektora od paliw kopalnych. W celu osiągnięcia globalnych

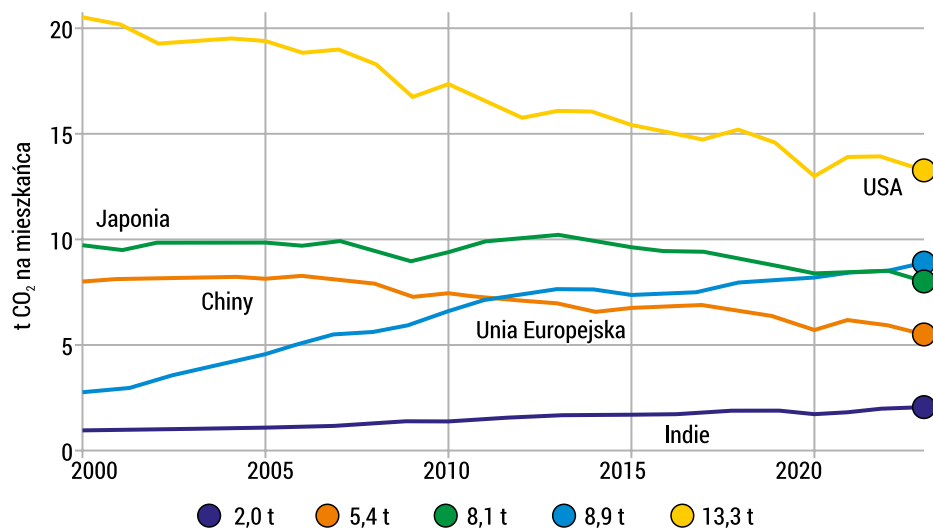
celów klimatycznych kluczem jest podejmowanie stałych wysiłków w zakresie rozwoju polityki klimatycznej, inwestycji w infrastrukturę i wspomagania postępu technologicznego (IEA, 2018).

Na rysunkach 1.3 i 1.4 przedstawiono całkowitą globalną emisję CO<sub>2</sub> w zależności od regionu i emisję na mieszkańca danego regionu (IEA, 2024).



RYSUNEK 1.3. Całkowita globalna emisja CO<sub>2</sub> w zależności od regionu

ŹRÓDŁO: IEA, 2024.



RYSUNEK 1.4. Emisja CO<sub>2</sub> na mieszkańca danego regionu

ŹRÓDŁO: IEA, 2024.

Charakterystyka emisji pozostaje dynamiczna i podlega ciągłym zmianom w odpowiedzi na czynniki środowiskowe, technologiczne oraz regulacyjne. Jak widać na wykresie 1.3, całkowita emisja CO<sub>2</sub> w Chinach przekroczyła w 2020 r. łączny poziom emisji wszystkich krajów rozwiniętych, natomiast w 2023 r. była ona o 15% wyższa. Indie wyprzedziły natomiast UE, stając się tym samym trzecim największym źródłem globalnej emisji w 2023 r. Kraje rozwijającej się Azji odpowiadają zaś obecnie za ok. połowę globalnej emisji, podczas gdy w 2015 r. były to prawie dwie piąte, a w 2000 r. jedna czwarta. Należy podkreślić, że same Chiny odpowiadają za 35% globalnej emisji CO<sub>2</sub>.

Z wykresu 1.4. można odczytać, że kraje rozwinięte nadal generują stosunkowo wysoką emisję w przeliczeniu na mieszkańca, która to w 2023 r. była aż o ok. 70% wyższa niż średnia globalna. Emisja gazów cieplarnianych *per capita* w Indiach utrzymuje się na poziomie poniżej połowy średniej światowej i wynosi ok. 2 t CO<sub>2</sub> rocznie. W UE emisje te uległy znacznemu ograniczeniu – obecnie są jedynie o ok. 15% wyższe od średniej globalnej, a jednocześnie o ok. 40% niższe niż w przypadku Chin. Emisja na mieszkańca w Chinach przekroczyła bowiem w 2020 r. poziom emisji krajów rozwiniętych jako całości i jest obecnie od niej o 15% wyższa. Rok 2023 był pierwszym, w którym emisja na mieszkańca w Chinach przewyższyła tę w Japonii, choć trzeba zaznaczyć, że nadal pozostaje o jedną trzecią niższa niż w Stanach Zjednoczonych (IEA, 2024).

### 1.3. Kluczowe wyzwania klimatyczne – dekarbonizacja budownictwa

#### Transformacja przemysłu cementowego

Pierwszym międzynarodowym porozumieniem dotyczącym walki ze zmianami klimatycznymi, które zobowiązało kraje uprzemysłowione do podjęcia kroków w kierunku redukcji emisji gazów cieplarnianych był protokół z Kioto. Podczas szczytu państw G8 w Hokkaido w Japonii w 2008 r. ich obecni tam liderzy potwierdzili swoje zobowiązanie do osiągnięcia wyznaczonego przez ONZ celu, jakim było zmniejszenie globalnych emisji o co najmniej 50% do 2050 r. Czterdziestu wiodących na świecie producentów cementu i betonu, reprezentujących 80% światowej produkcji poza Chinami (oraz kilka kluczowych chińskich firm), wspólnie ogłosiło gotowość do zapewnienia społeczeństwu betonu o niemal zerowej wartości emisji netto do 2050 r. i odegrania pozytywnej roli w dążeniu do bardziej zrównoważonego rozwoju. Ten plan działania stanowił pierwsze zobowiązanie każdej z gałęzi tzw. przemysłu ciężkiego dotyczące zerowego wskaźnika netto, przy czym szczegółowo określał on ścieżki i kamienie milowe niezbędne do osiągnięcia tego ambitnego celu. Cała branża zobowiązała się także wspólnie do przyspieszenia transformacji w kierunku produkcji ekologicznego betonu poprzez ograniczenie emisji CO<sub>2</sub> o kolejne 25% do 2030 r. i osiągnięcie pełnej dekarbonizacji do roku 2050 (*Cement industry net zero progress*, b.d.).

W odpowiedzi na rosnącą presję ze strony rządów i organizacji międzynarodowych przemysł cementowy wdraża różne strategie mające na celu zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub> (tabela 1.3). Jednym z najważniejszych kierunków jest częściowe zastąpienie tradycyjnych surowców odpadami z budownictwa cywilnego, co może prowadzić do redukcji emisji CO<sub>2</sub> nawet o ok. 8,1%, jak podają Costa i Ribeiro (2020). Dodatkowo wykorzystanie alternatywnych surowców, takich jak popiół lotny czy żużel wielkopiecowy, może znacznie zmniejszyć ilość CO<sub>2</sub> emitowanego podczas produkcji klinkieru (Fridrichová i in., 2014). Inną strategią jest zaś na przykład opracowanie modeli wspierających zarządzanie emisją opartych na algorytmach uczenia maszynowego, co pozwalałoby na bardziej efektywne monitorowanie i redukcję generowanego CO<sub>2</sub> (Zhou i in., 2023).

TABELA 1.3. Szacowana redukcja emisji CO<sub>2</sub> w produkcji cementu przy zastosowaniu różnych strategii

Strategia	Redukcja CO <sub>2</sub> [%]	Źródło
Zastąpienie surowców naturalnych odpadami	8,1	Costa i Ribeiro, 2020
Zastosowanie alternatywnych paliw	15–20	Fridrichová i in., 2014
Wykorzystanie popiołu lotnego i żużla	25–30	Zhou i in., 2023

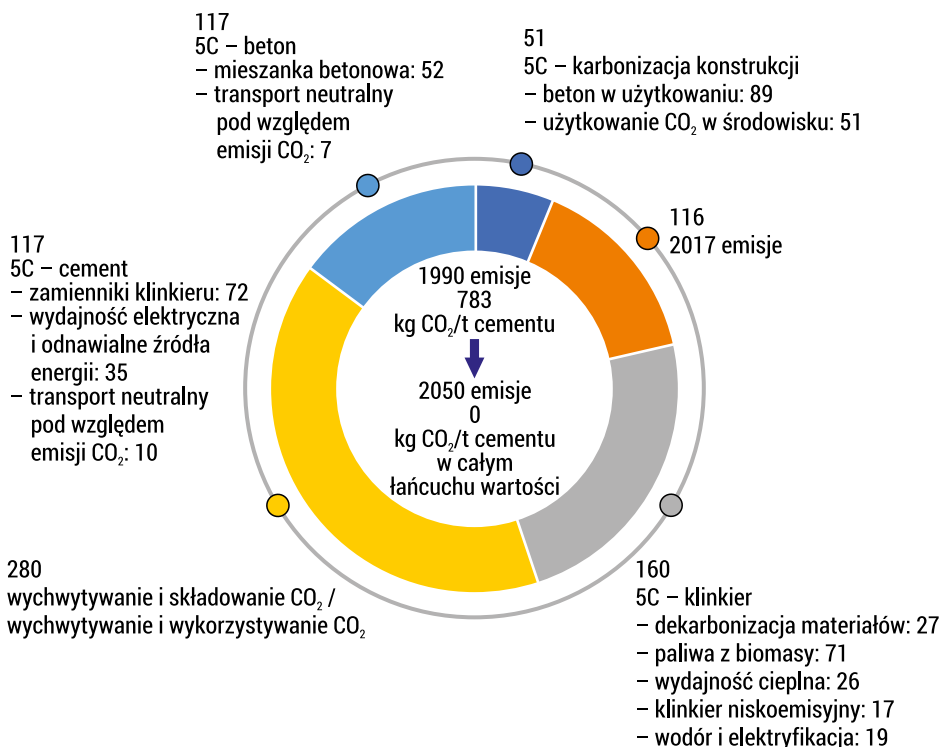
ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie Costa i Ribeiro, 2020; Fridrichová i in., 2014; Zhou i in., 2023.

Zrównoważony rozwój przemysłu cementowego będzie stanowił kluczowy element globalnych wysiłków podejmowanych na rzecz walki ze zmianami klimatycznymi. Przewiduje się, że odpowiednie połączenie zastosowania niskoemisyjnych technologii i wprowadzenia środków regulacyjnych może do 2050 r. doprowadzić do redukcji emisji CO<sub>2</sub> pochodzącej z produkcji cementu nawet o 65% rocznie w krajach rozwijających się, z wyłączeniem Chin (Cheng i in., 2023).

Na rysunku 1.5 przedstawiono plany redukcji emisji CO<sub>2</sub> w krajach UE do 2050 r.

Rysunek przedstawia kompleksową ścieżkę redukcji emisji CO<sub>2</sub> w przemyśle cementowym od 1990 do 2050 r., czyli prognozowanego momentu osiągnięcia celu neutralności klimatycznej. Punktem wyjścia jest emisja wynosząca 783 kg CO<sub>2</sub> na t cementu w 1990 r. Do 2017 r. udało się ją zredukować o 116 kg CO<sub>2</sub>/t, co w istocie stanowi znaczący postęp, jednak dalsza transformacja wymaga zastosowania szeregu komplementarnych działań w całym łańcuchu wartości.

Największy potencjał redukcji emisji, sięgający 280 kg CO<sub>2</sub>/t, przypisywany jest technologiom wychwytywania i składowania lub wykorzystania dwutlenku węgla (CCS/CCU). Kolejnym kluczowym obszarem jest ograniczenie emisji związanej z produkcją klinkieru (o 160 kg CO<sub>2</sub>/t) poprzez dekarbonizację surowców, zastosowanie paliw wytworzonych z biomasy, poprawę efektywności energetycznej, wprowadzenie niskoemisyjnych typów klinkieru oraz elektryfikację procesów z wykorzystaniem wodoru.



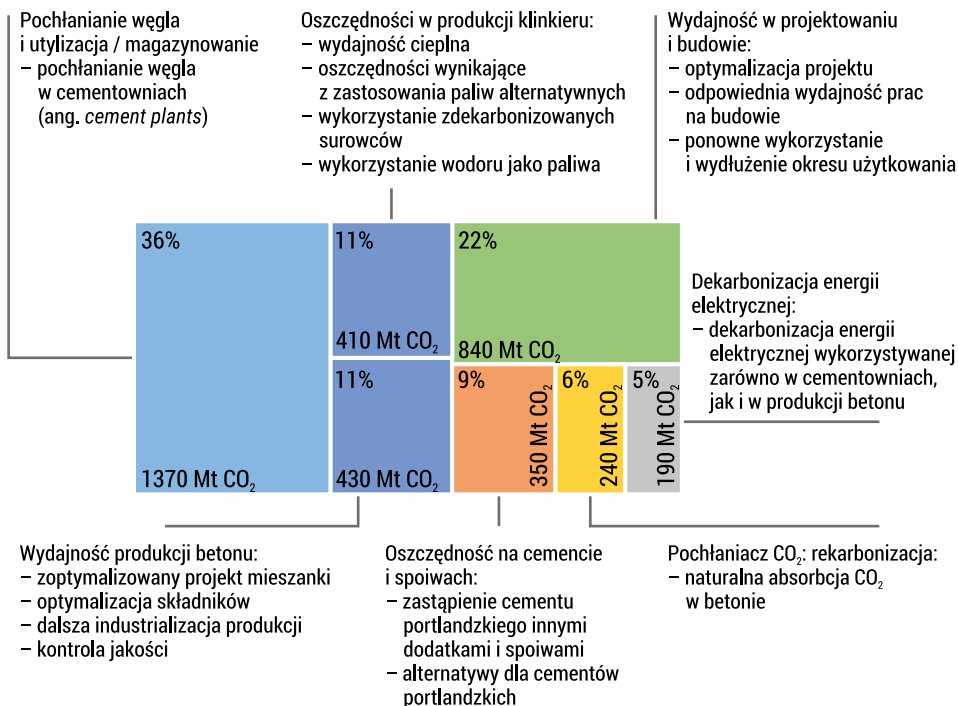
RYSUNEK 1.5. Plany redukcji emisji CO<sub>2</sub> w UE do 2050 r.

ŹRÓDŁO: Cembureau, 2021.

Redukcja emisji po stronie samego cementu (o 117 kg CO<sub>2</sub>/t) obejmuje głównie zastosowanie zamienników klinkieru, wykorzystanie odnawialnych źródeł energii oraz neutralnych emisyjnie form transportu. Usprawnienia na etapie produkcji i stosowania betonu (ograniczenie o 59 kg CO<sub>2</sub>/t) koncentrują się na optymalizacji składu mieszanek betonowych oraz logistyce materiałów. Istotnym uzupełnieniem procesu dekarbonizacji jest również uwzględnienie potencjału karbonizacji konstrukcji betonowych oraz retencji CO<sub>2</sub> w środowisku (ograniczenie o 51 kg CO<sub>2</sub>/t).

Podsumowując, wdrożenie opisanych powyżej działań umożliwi całkowitą redukcję emisji netto do poziomu 0 kg CO<sub>2</sub>/t cementu do 2050 r., co wpisuje się w założenia neutralności klimatycznej dotyczące sektora materiałów budowlanych.

W celu zobrazowania procentowego udziału poszczególnych strategii w ograniczaniu emisji CO<sub>2</sub> na rysunku 1.6 przedstawiono interpretację graficzną, gdzie zestawiono potencjalne efekty różnych podejść do dekarbonizacji sektora cementowo-betonowego. Analiza ta pozwala określić, które obszary mają największy wpływ na zmniejszenie śladu węglowego oraz w jaki sposób działania takie, jak karbonatyzacja betonu i kruszyw mogą wpisywać się w globalne strategie na rzecz zrównoważonego rozwoju.



RYSUNEK 1.6. Emisja CO<sub>2</sub> i możliwości jej ograniczenia w sektorze produkcji betonu i cementu

ŹRÓDŁO: *Getting to net zero*, b.d.

Jak pokazują dane zawarte na wykresie 1.6, największy potencjał redukcji emisji mają technologie pochłaniania i magazynowania dwutlenku węgla (zwane z ang. CCS – *carbon capture and storage*), które odpowiadają za 36% całości tego potencjału, co przekłada się na 1370 mln t CO<sub>2</sub>. Wspomniane technologie zakładają bezpośrednie wychwytywanie CO<sub>2</sub> w procesach produkcyjnych cementu, a następnie jego trwałe składowanie lub przekształcanie do postaci stabilnych produktów, co umożliwi radykalne ograniczenie emisji powstającej podczas produkcji klinkieru.

Drugim pod względem znaczenia działaniem jest poprawa wydajności produkcji klinkieru cementowego, której przypisano 22% całkowitego potencjału redukcji emisji, co odpowiada 840 mln t CO<sub>2</sub>. Strategia ta obejmuje szereg działań, w tym zwiększenie efektywności procesów wypalania klinkieru, stosowanie alternatywnych paliw o niższym śladzie węglowym, wykorzystywanie zdekarbonizowanych surowców oraz wdrażanie innowacyjnych źródeł energii, takich jak wodór.

Kolejne strategie, takie jak poprawa wydajności produkcji betonu oraz projektowania i budowy konstrukcji, mają porównywalne znaczenie, przy czym każda z nich odpowiada za 11% potencjalnych oszczędności emisji CO<sub>2</sub>, co przekłada się odpowiednio na 410 i 430 mln t CO<sub>2</sub>. W przypadku produkcji betonu działania te obejmują optymalizację składu mieszanek betonowych poprzez zmniejszenie ilości stosowanego cementu oraz poprawę kontroli jakości procesu produkcyjnego. W projektowaniu

i budowie konstrukcji działania te obejmują natomiast optymalizację projektów inżynierskich, zwiększenie trwałości wyrobów betonowych, ich ponowne wykorzystywanie, a także projektowanie konstrukcji w taki sposób, aby umożliwić ich łatwiejsze przekształcanie lub rozbiórkę.

Ograniczenie emisji związanych z cementem i spoiwami odpowiada za ok. 9% całkowitego potencjału redukcji emisji, co stanowi ok. 350 mln t CO<sub>2</sub>. Efekt ten wynika z zastosowania alternatywnych materiałów wiążących o obniżonym śladzie węglowym. Przykłady takich materiałów stanowią popioły lotne, żużle wielkopieczowe oraz pucolany naturalne, które częściowo lub całkowicie zastępują cement portlandzki w mieszankach betonowych.

Dekarbonizacja energii elektrycznej stosowanej w przemyśle cementowym i betonowym odpowiada natomiast za 6% ogółu możliwej redukcji emisji, czyli 240 mln t CO<sub>2</sub>. Obejmuje ona działania takie, jak wykorzystanie energii odnawialnej, poprawa efektywności energetycznej urządzeń przemysłowych oraz zastosowanie nowych technologii produkcji o niższym zużyciu energii.

Najmniejszy udział w całkowitym potencjale redukcji emisji ma naturalna rekarbonizacja betonu, obejmująca proces adsorpcji dwutlenku węgla przez utwardzający się beton w czasie jego eksploatacji. Rekarbonizacja odpowiada za 5% potencjalnej redukcji emisji, co przekłada się na 190 mln t CO<sub>2</sub>. Choć udział ten jest stosunkowo niewielki, to stanowi ważny, długofalowy mechanizm ograniczania śladu węglowego generowanego przez produkcję i stosowanie materiałów budowlanych, zwłaszcza w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym.

Największy wpływ na dekarbonizację sektora cementowo-betonowego mają technologie wychwytywania CO<sub>2</sub> oraz działania związane z poprawą efektywności produkcji klinkieru. Osiągnięcie globalnych celów klimatycznych wymaga jednak wdrożenia bardziej kompleksowej strategii, obejmującej zarówno zmiany technologiczne w procesie produkcji cementu, jak i optymalizację wykorzystania materiałów, poprawę efektywności energetycznej, rozwój alternatywnych spoiw oraz uwzględnienie naturalnych procesów pochłaniania CO<sub>2</sub>, takich jak rekarbonizacja. Z punktu widzenia prowadzonej pracy badawczej dotyczącej karbonatyzacji kruszyw z recyklingu istotne jest podkreślenie, że działania związane z naturalnym pochłanianiem dwutlenku węgla mogą wspierać strategię ograniczania emisji w sektorze budowlanym, wpisując się w szerszy kontekst globalnych działań na rzecz ochrony klimatu.

## Sekwestracja CO<sub>2</sub> w cyklu życia betonu

Jednym z kluczowych priorytetów współczesnego sektora budowlanego jest ograniczenie emisji gazów cieplarnianych. Istotną rolę odgrywa podejście oparte na analizie cyklu życia obiektów budowlanych, obejmujące pozyskanie surowców, produkcję materiałów budowlanych oraz fazę eksploatacji konstrukcji.

Beton, będący podstawowym materiałem budowlanym, odgrywa istotną rolę w redukcji emisji dwutlenku węgla dzięki naturalnemu procesowi karbonatyzacji. Karbonatyzacja, polegająca na reakcji CO<sub>2</sub> z wodorotlenkiem wapnia Ca(OH)<sub>2</sub> i innymi

produktami hydratacji cementu, prowadzi do powstawania stabilnych węglanów wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ). Proces ten, choć powszechnie występujący w cyklu życia betonu, może być znacząco wzmocniony poprzez stosowanie specjalnych dodatków oraz optymalizację warunków utwardzania. Zwykły beton (bez dodatków i zastosowania specjalnych warunków produkcji) w wyniku karbonatyzacji poprzez powierzchnię mającą styczność z powietrzem atmosferycznym podczas całego cyklu życia konstrukcji (50–70 lat) może wchłonąć 10–15% ilości  $\text{CO}_2$ , która została wyemitowana podczas produkcji cementu użytego do jego wytworzenia (SPC, 2019), lub też ok. 10–20% masy wodorotlenku wapnia zawartego w cemencie, co odpowiada 0,1–0,3 t  $\text{CO}_2$  na t cementu w mieszance betonowej (Chen i in., 2024; Kayode i Ayoade, 2024). Z kolei 1 kg w pełni uwodnionego cementu portlandzkiego jest źródłem ok. 0,3 kg  $\text{Ca(OH)}_2$ , natomiast typowy stopień hydratacji cementu w betonie nie przekracza 93%. Można więc obliczyć, że każdy kilogram klinkieru cementu portlandzkiego jest w stanie związać ok. 0,17 kg  $\text{CO}_2$  (Woyciechowski, 2021). W kontrolowanych warunkach przemysłowych (wysokie stężenie  $\text{CO}_2$ , wysoka wilgotność) beton jest w stanie pochłonąć nawet do 0,4–0,5 t  $\text{CO}_2$  na t cementu (Chen i in., 2024; Zhang i in., 2024a).

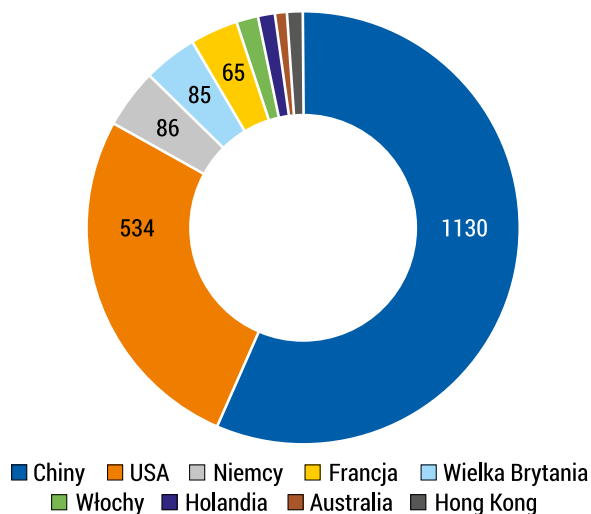
W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się także wykorzystaniu biokarbonizatu (ang. *biochar*) jako dodatku do betonu, sprzyjającemu m.in. procesowi jego karbonatyzacji (Wang i in., 2020b; Zhang i in., 2022b). Biokarbonizat, jako produkt pirolizy biomasy, jest perspektywicznym rozwiązaniem zarówno w kontekście sekwestracji  $\text{CO}_2$ , jak i poprawy właściwości mechanicznych betonu.

Jego wysokoporowata struktura zwiększa powierzchnię oddziaływania w matrycy cementowej oraz zdolność do czasowego magazynowania wody zarobowej, co sprzyja modyfikacji lokalnych warunków hydratacji i rozwojowi mikrostruktury zaczynu cementowego, potencjalnie prowadząc do poprawy właściwości mechanicznych betonu (Kane i in., 2024). Wprowadzenie biowęgla może przyspieszyć proces karbonatyzacji ze względu na jego budowę, która wspomaga dyfuzję  $\text{CO}_2$  w głąb kompozytu (Wang i in., 2021). Kafková i Weinzettel (2021) podają, że 2,72 t ekwiwalentu  $\text{CO}_2$  może być sekwestrowane przez 1 t biokarbonizatu.

## Recykling gruzu betonowego

Przemysł budowlany jest głównym konsumentem zasobów naturalnych – statystyki pokazują, że globalne zapotrzebowanie na kruszywa ma wzrosnąć z 45 mld Mt (dane z 2017 r.) do 66 mld Mt do końca 2025 r., co świadczy o ich znaczącej roli w przemyśle budowlanym. Problemy środowiskowe związane z gospodarowaniem odpadami budowlanymi i rozbiórkowymi (ang. *construction and demolition waste*, CDW) stają się coraz bardziej palące na całym świecie (Islam i in., 2019; Mehrjardi i in., 2020), co sprawia, że wiele krajów stara się tworzyć odpowiednie przepisy prawne i podnosić świadomość obywateli w tym zakresie w celu bardziej kompleksowej ochrony środowiska (Akhtar i Sarmah, 2018). W 2016 r. globalny współczynnik urbanizacji wyniósł 54,3%, natomiast w 2018 – 55%, przy czym przewiduje się, że do roku 2050 wzrośnie on do 68% na całym świecie (Aslam i in., 2020), co będzie powodowało

ciągły wzrost ilości wytwarzanych odpadów CDW. W przebiegu procesów urbanizacji CDW, które to następnie wymagają zagospodarowania, powstają przede wszystkim w wyniku budowy, odbudowy, przebudowy, rozbudowy, wyburzania, robót drogowych, konserwacji i rozbiórki (Li i in., 2024). Na rysunku 1.7. przedstawiono kraje wytwarzające najwięcej odpadów CDW (Aslam i in., 2020).



RYSUNEK 1.7. Kraje wytwarzające najwięcej odpadów CDW (w mln t)

ŹRÓDŁO: Aslam i in., 2020.

Na powyższym wykresie (rysunek 1.7) jednoznacznie widać, że to Chiny dominują, jeśli chodzi o generowanie CDW – odpowiadają one za ponad 1130 mln t takich odpadów rocznie. Tak wysoki wynik jest konsekwencją intensywnego tempa urbanizacji, a co za tym idzie, szybkiej rozbudowy infrastruktury oraz ogromnej skali realizowanych inwestycji budowlanych. Drugim największym producentem odpadów CDW są natomiast Stany Zjednoczone (534 mln t), również charakteryzujące się wysokim poziomem aktywności w sektorze budownictwa mieszkaniowego i komercyjnego.

Pozostałe kraje – w tym Niemcy, Wielka Brytania, Francja, Japonia i Indie – wykazują istotnie niższy poziom wytwarzania odpadów CDW (w przedziale 50–90 mln t). Wynika to m.in. z mniejszego przyrostu urbanistycznego oraz, w niektórych przypadkach, lepiej rozwiniętych systemów zarządzania odpadami, w tym ich recyklingu (Aslam i in., 2020).

Według danych Eurostatu sektor budowlany odpowiada za ok. 37% całkowitej masy generowanych odpadów w Europie, przy czym w 2018 r. ich ilość wynosiła 972,6 mln Mt (Eurostat, b.d.). Włochy, z produkcją wynoszącą ok. 60,5 mln Mt, są czwartym krajem w Europie pod względem produkcji CDW i plasują się po Francji, Niemczech i Holandii. Jak podaje Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), CDW stanowią w przypadku Włoch ok. 34% wszystkich odpadów wytworzonych w kraju (tj. sumy odpadów wytwarzanych przez wszystkie rodzaje

działalności gospodarczej i gospodarstwa domowe) w tym samym roku (ISPRA, 2020). Niespójności w dostępnych danych mogą wynikać z nieodpowiedniej polityki odpadowej, braku zadeklarowania konkretnych wartości lub podejmowania niekontrolowanych działań w tym zakresie, co w efekcie prowadzi do zniekształcenia wskaźników. Nie ulega wątpliwości, że globalna produkcja odpadów CDW utrzymuje się na wysokim poziomie, co podkreśla pilną potrzebę intensyfikacji działań zmierzających do zwiększenia ich wykorzystania w technologiach budowlanych oraz integracji z modelem gospodarki o obiegu zamkniętym w ramach łańcucha dostaw (de Brito i Silva, 2016).

W ujęciu regulacji UE w celu promowania recyklingu materiałów budowlanych i wzmocnienia gospodarki cyrkularnej w sektorze budowlanym wydano szereg aktów prawnych i dokumentów. W szczególności istotna jest dyrektywa ramowa o odpadach (Dyrektywa, 2008), która jako cel ustanowiła to, aby co najmniej 70% (wagowo) odpadów CDW, z wyłączeniem materiałów naturalnie występujących, musiało do 2020 r. zostać przygotowanych do ponownego użycia, recyklingu i innego odzysku materiałowego. Wspomniana dyrektywa określa także wymagania dla państw członkowskich w zakresie zapobiegania powstawaniu odpadów oraz przygotowania CDW do ponownego użycia i recyklingu. Przykładem inicjatywy niewiążącej są natomiast protokół i wytyczne UE dotyczące odpadów CDW, które proponują ulepszenia w zakresie identyfikacji odpadów, segregacji u źródła, zbiórki, logistyki, przetwarzania i poprawy jakości zarządzania odpadami (Komisja Europejska, 2016).

Z praktycznego punktu widzenia CDW stanowią złożoną mieszaninę materiałów, co stwarza wyzwania dla recyklingu i wprowadzenia wtórnych materiałów pochodzących z CDW na rynek. Uśredniając, poszczególne frakcje materiałowe składające się na CDW obejmują w przypadku UE: beton (24%), cegły (5%), ceramikę i płytki (1,2%), metale (4,3%), plastik (0,2%), szkło (0,2%), gips (1,4%), drewno (2,3%), izolację (0,3%) oraz papier i tekturę (0,2%), z pozostałą dużą częścią odpadów mieszanych (59,2%) i niebezpiecznych (1,8%) (Damgaard i in., 2022).

Przez długi czas odpady betonowe, murarskie i ceglane były wykorzystywane jako materiał do niwelacji terenu, na podbudowy oraz były deponowane na składowiskach. Pod koniec lat 20. XX w. recykling betonu zyskał na znaczeniu ze względu na rosnący nacisk kładziony na ochronę środowiska oraz na coraz mniejszą „pojemność” składowisk odpadów (Li i in., 2024).

Według Caro i in. (2024) oraz Williamsa i in. (2020) wskaźnik odzysku CDW w UE wynosi 89%, zatem jest wysoki w porównaniu z innymi strumieniami odpadów. Jednak ta stosunkowo wysoka liczba może być myląca, ponieważ zazwyczaj nie odpowiada odzyskowi materiałów o wysokiej wartości, ale raczej „slabemu” poziomowi obiegu zamkniętego (OECD, 2019). Podsumowując, recykling CDW w UE przy użyciu zaawansowanych technologii pozwoliłby zaoszczędzić ok. 264 kg CO<sub>2</sub> na t przetwarzanych odpadów, przy kosztach wynoszących 25 EUR/t. Maksymalny potencjał recyklingu przy obecnej technologii w UE doprowadziłby do całkowitej rocznej redukcji w przybliżeniu o 33 Mt CO<sub>2</sub>-eq, przy zastosowaniu danych z roku 2020 jako punktu odniesienia. Beton i cegły stanowią frakcje o największym potencjale

poprawy oddziaływania środowiskowego w gospodarowaniu odpadami. Globalnie sektory budowlany i konstrukcyjny stanowią najistotniejsze źródło zużycia zasobów naturalnych przez człowieka. Ponadto przemysł budowlany odpowiada za ok. 39% światowej emisji dwutlenku węgla związanej z energią (UNEP, 2021) i jest odpowiedzialny za 35% globalnych odpadów zalegających na składowiskach, co ma istotne konsekwencje środowiskowe (OECD, 2019). W związku z tym zmiany w sektorach budowlanym i rozbiórkowym są kluczowe dla zrównoważonego rozwoju i kreowania gospodarki obiegu zamkniętego materiałów na całym świecie, w tym w UE.



## 2. Kruszywa sztuczne i ich rola w niskoemisyjnym budownictwie

### 2.1. Wyzwania środowiskowe i surowcowe związane z pozyskiwaniem kruszyw naturalnych

Kruszywa naturalne, obejmujące piaski, żwiry oraz kruszywa łamane, są podstawowym składnikiem betonów i zapraw, a także wielu warstw konstrukcyjnych w inżynierii lądowej. Według danych United Nations Environment Programme (UNEP, 2019) globalne zużycie kruszyw przekracza 40 mld t rocznie, co czyni je drugim (po wodzie) najczęściej pozyskiwanym materiałem naturalnym na świecie. Skala eksploatacji kruszyw jest bezprecedensowa – zapotrzebowanie wzrosło trzykrotnie w ciągu ostatnich dwóch dekad, a prognozy wskazują na jego dalszy wzrost wraz z urbanizacją i rozwojem infrastruktury (Torres i in., 2021).

Pozyskiwanie kruszyw naturalnych powoduje liczne negatywne oddziaływania środowiskowe. Wydobycie odkrywkowe, dominujące w Europie i Ameryce Północnej, prowadzi do trwałych zmian rzeźby terenu, degradacji gleb, utraty bioróżnorodności i fragmentacji siedlisk. Eksploatacja żwirów i piasków z koryt rzek może powodować erozję brzegów, destabilizację osadów dennych, a nawet zmiany reżimu hydrologicznego (Koehnken i in., 2020). W Polsce intensywna eksploatacja piasków i żwirów z dolin rzecznych od dawna stanowi istotny problem środowiskowy, przyczyniając się do obniżania poziomu wód gruntowych oraz zanikania starorzeczy (GIOŚ, 2020).

Ponadto zakłady eksploatacji kruszyw często znajdują się w bezpośredniej bliskości obszarów zabudowanych, co prowadzi do konfliktów społecznych, wzrostu zapylenia i hałasu oraz zwiększonego natężenia ruchu ciężarowego. Jak wskazuje European Aggregates Association (UEPG, 2022) lokalne społeczności coraz częściej sprzeciwiają się otwieraniu nowych złóż ze względu na uciążliwość ich funkcjonowania, co ogranicza dostęp do surowców i wymusza poszukiwanie materiałów alternatywnych.

Choć kruszywa naturalne postrzegane są jako materiał powszechnie dostępny, w rzeczywistości w wielu regionach świata obserwuje się poważne niedobory ich zasobów. Zjawisko to zostało szczegółowo opisane w pracy Ioannidou i in. (2017), gdzie analizowano krytyczne zasoby lokalnych złóż kruszyw. W licznych regionach UE zapotrzebowanie na kruszywa przewyższa możliwości lokalnej podaży, a wiele złóż

osiąga stan tzw. lokalnej krytyczności surowcowej. Podobne obserwacje obejmują Holandię, Belgię, Danię oraz Irlandię, gdzie zasoby wysokiej jakości żwirów rzecznych zostały wyczerpane lub objęte ochroną środowiskową.

UNEP (2019) wskazało, że deficyty kruszyw są najbardziej dotkliwe w krajach Azji Południowo-Wschodniej i Afryce Północnej, ale także w niektórych regionach Europy Zachodniej, gdzie lokalne wydobycie nie nadąża za szybkim wzrostem zapotrzebowania infrastrukturalnego. W raporcie *Essential aggregates* (ICF, 2025) w odniesieniu do Irlandii podkreślono, że kraj stoi w obliczu kryzysu dostępności kruszyw, który może ograniczyć realizację strategicznych inwestycji infrastrukturalnych.

W Polsce, zgodnie z danymi Państwowego Instytutu Geologicznego (PIG-PIB, 2022), obserwuje się postępujące wyczerpywanie lokalnych złóż żwirów wysokiej jakości, szczególnie na obszarach o dużej presji urbanizacyjnej. Jednocześnie rośnie odsetek złóż o mniejszej czystości i większej domieszce frakcji ilastych, co wymaga kosztownego wzbogacania materiału i zwiększa energochłonność produkcji.

Choć kruszywa naturalne nie generują emisji procesowych porównywalnych z cementem, ich ślad węglowy związany jest z:

- wydobyciem (eksploatacja kopalni, maszyny ciężkie),
- kruszeniem i przesiewaniem (proces energochłonny),
- transportem (często >50% emisji całkowitej),
- uzdatnianiem surowca.

Według badań Blengini i in. (2012) transport stanowi nawet 80% całkowitej emisji CO<sub>2</sub> związanych z kruszywami, szczególnie gdy konieczne jest ich przewożenie na duże odległości. Rosnąca odległość transportowa jest bezpośrednim skutkiem wyczerpywania lokalnych złóż i ograniczeń legislacyjnych w otwieraniu nowych kopalń.

Dane z European Aggregates Association (UEPG, 2021) wskazują, że średnia odległość transportu kruszyw w Europie wzrosła w ostatnich dwóch dekadach o 25–40%, co przekłada się na istotne zwiększenie emisji CO<sub>2</sub> przypadającej na tonę materiału. Jest to jeden z głównych powodów rosnącego zainteresowania kruszywami wytwarzanymi lokalnie, na przykład z wykorzystaniem odpadów mineralnych lub odpadowych surowców przemysłowych.

W wielu krajach ograniczenia wynikają z polityki środowiskowej oraz ochrony terenów Natura 2000, rezerwatów przyrody i obszarów wodno-błotnych. W Europie coraz częściej wprowadzane są limity wydobycia kruszyw ze środowiska wodnego ze względu na ich destrukcyjny wpływ na ekosystemy rzeczne (Koehnken i in., 2020).

Dodatkowym ograniczeniem są rosnące koszty energii oraz konieczność spełnienia rygorystycznych norm środowiskowych (Komisja Europejska, 2021), co podnosi ekonomiczną barierę produkcji kruszyw naturalnych i zwiększa ryzyko ich niedoboru.

Przytoczone prognozy jednoznacznie wskazują, że zapotrzebowanie na kruszywa nadal będzie rosło, podczas gdy możliwości pozyskiwania surowców naturalnych będą coraz bardziej ograniczone. Branża budowlana stoi przed koniecznością dywersyfikacji źródeł kruszyw, zwiększenia udziału materiałów recyklingowych oraz intensyfikacji badań nad kruszywami sztucznymi wytwarzanymi z surowców odpadowych.

Biorąc pod uwagę opisane aspekty, rozwój produkcji kruszyw alternatywnych nie jest jedynie szansą, ale staje się strategiczną koniecznością dla zapewnienia bezpieczeństwa surowcowego i redukcji śladu środowiskowego budownictwa.

## 2.2. Definicja i klasyfikacja kruszyw sztucznych

Kruszywa są głównym składnikiem materiałów budowlanych, powszechnie stosowanym w budownictwie kubaturowym i infrastrukturalnym. Ich właściwy dobór ma istotny wpływ na jakość betonu, trwałość konstrukcji, koszty procesu budowlanego oraz ślad środowiskowy inwestycji (Neville, 2011). Zgodnie z definicją techniczną kruszywa są materiałami ziarnistymi, które mogą mieć pochodzenie naturalne, sztuczne, odpadowe lub z recyklingu.

**Kruszywa sztuczne** stanowią szczególną grupę kruszyw – wytwarzane są przez człowieka w wyniku celowo zaprojektowanych procesów technologicznych. Mogą one powstawać zarówno jako produkty uboczne procesów przemysłowych, jak i być wytwarzane intencjonalnie, w celu uzyskania materiałów o określonych, często unikatowych właściwościach, których nie wykazują ich naturalne odpowiedniki (Sims i Brown, 1998). Produkcja kruszyw sztucznych opiera się na procesach technologicznych obejmujących modyfikację termiczną czy też inne formy przetwarzania fizycznego lub chemicznego, przeważnie prowadzące do zmiany struktury surowca oraz nadania kruszywu pożądaných właściwości użytkowych (González-Corrochano i in., 2024). W literaturze przedmiotu wskazuje się, że kruszywa sztuczne mogą być wytwarzane z naturalnych surowców mineralnych (gлина, łupki, tufy) (González-Corrochano i in., 2024), jak również z przemysłowych produktów ubocznych, na przykład popiołów lotnych, żużli hutniczych lub odpadów: ceramicznych, betonowych czy osadów ściekowych (Singh i in., 2024; Kursula i in., 2024). Jednocześnie można stwierdzić, że w ujęciu inżynierii procesowej odpowiednio drobno zmielone materiały odpadowe, sprowadzone do postaci pyłu, mogą stanowić potencjalny surowiec do formowania kruszyw sztucznych, o ile zastosowany zostanie adekwatny proces technologiczny oraz właściwe składniki wiążące (Badaway i Hussain, 2004).

Normy dotyczące kruszyw lub betonu nie wprowadzają jednej, autonomicznej definicji kruszyw sztucznych, lecz ujmują je w ramach klasyfikacji opartej głównie na pochodzeniu oraz właściwościach użytkowych.

Na przykład norma PN-EN 12620:2008+A1:2010 *Kruszywa do betonu* (Polski Komitet Normalizacyjny, 2010) klasyfikuje kruszywa przede wszystkim ze względu na pochodzenie, wyróżniając kruszywa naturalne, kruszywa sztuczne oraz kruszywa z recyklingu. Kruszywa sztuczne definiowane są jako materiały wytwarzane w procesach przemysłowych, w których następuje istotna zmiana struktury lub składu surowca, na przykład poprzez spiekanie, ekspandowanie lub inne procesy technologiczne. Norma nie narzuca konkretnej technologii wytwarzania kruszyw sztucznych,

koncentrując się na spełnieniu określonych właściwości geometrycznych, fizycznych i mechanicznych, istotnych z punktu widzenia zastosowania w betonie.

Uzupełnieniem powyższego podejścia jest norma PN-EN 13055-1 *Kruszywa lekkie. Część 1: Kruszywa lekkie do betonu, zapraw i rzadkiej zaprawy*, która w sposób bardziej szczegółowy odnosi się do kruszyw sztucznych, zwłaszcza lekkich (o gęstości objętościowej nie większej niż  $2000 \text{ kg/m}^3$  lub gęstości nasypowej w stanie luźnym nie większej niż  $1200 \text{ kg/m}^3$ ). W normie tej rozróżnia się kruszywa sztuczne lekkie, wytwarzane z surowców mineralnych pierwotnych (np. gliny, łupki ilaste), oraz kruszywa sztuczne produkowane z surowców mineralnych odpadowych, takich jak: popioły lotne, żużle czy inne produkty uboczne przemysłu. Tym samym norma PN-EN 13055-1 wyraźnie dopuszcza odpadowe pochodzenie surowca do produkcji kruszyw, co znaczy, że o przydatności kruszywa decydują jego parametry użytkowe, a nie sama geneza materiału. W przypadku wspomnianych kruszyw sztucznych typu lekkiego szczególne znaczenie mają takie cechy, jak nasiąkliwość, porowatość, gęstość objętościowa i wytrzymałość ziaren, które determinują zachowanie kruszywa w świeżej mieszance i w materiale stwardniałym. Literatura wskazuje, że porowata struktura kruszyw spiekanych oraz ich chropowata powierzchnia sprzyjają poprawie adhezji pomiędzy kruszywem a zaczynem cementowym (Cheeseman i Viridi, 2005; Domagała i Bryła, 2021; Singh i in., 2024).

Norma betonowa PN-EN 206:2014-04 *Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność* przyjmuje z kolei podejście *stricte* użytkowe. Nie klasyfikuje kruszyw ze względu na technologię ich wytwarzania, lecz odnosi się do ich funkcji w betonie oraz wpływ na właściwości mieszanki i betonu stwardniałego. W normie kruszywa podzielone są ze względu na pochodzenie: naturalne (żwirowe lub łamane), sztuczne, z recyklingu i z odzysku. Kruszywa sztuczne traktowane są jako „pełnoprawne” składniki betonu, pod warunkiem spełnienia wymagań odpowiednich norm kruszywowych (PN-EN 12620 lub PN-EN 13055) oraz kryteriów dotyczących trwałości, wytrzymałości i oddziaływania środowiskowego betonu.

Odpowiedni rodzaj i parametry procesu technologicznego wytwarzania kruszyw mają kluczowy wpływ na ich uzyskiwane właściwości końcowe, tj.: wytrzymałość na ściskanie, gęstość, nasiąkliwość, porowatość i inne.

Spośród znanych technologii produkcji kruszyw sztucznych najbardziej popularne jest spiekanie w wysokiej temperaturze, odbywające się w piecach obrotowych, zazwyczaj maksymalnie do  $1300^\circ\text{C}$ . Podobny rząd temperatur wykorzystywany jest przy obróbce mikrofalowej. Spiekanie zapewnia dobre właściwości fizyczne i mechaniczne kruszyw oraz stabilizuje metale ciężkie, prowadzi do rozwoju porowatości, a tym samym do zmniejszenia gęstości kruszywa. W wyniku spiekania powstały takie znane na rynku kruszywa sztuczne, jak: Certyd (spiekanie popiołu lotnego w temperaturze  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ ), keramzyt LECA (spiekanie gliny ilastej w  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ ), UCLA (różne odpady poprzemysłowe spiekane w temperaturze  $900\text{--}1300^\circ\text{C}$ ), ECOFOAM (mączka szklana spiekana w temperaturze do  $900^\circ\text{C}$ ), GRANSIL (głównie mieszanina osadów ściekowych i odpadów mineralnych, spiekane nawet w  $1600^\circ\text{C}$  w zależności od składu). Z kolei znacznie bardziej ekologiczna metoda wiązania na zimno

(ang. *cold bonding*), niewymagająca wysokotemperaturowej obróbki i prowadzona zazwyczaj w temperaturze 20–40°C, opiera się na zastosowaniu obok surowców odpadowych (popiołów lotnych, żużla itd.) również spoiw, na przykład cementu lub wapna palonego. Ograniczeniem tej technologii jest relatywnie długi czas utwardzania, sięgający nawet 28 dni. Proces ten może być jednak istotnie przyspieszony poprzez zastosowanie metod wspomagających, takich jak naparzenie bezciśnieniowe, autoklawizacja lub aktywacja alkaliczna. Otrzymywane w ten sposób kruszywa charakteryzują się gęstością zbliżoną do gęstości kruszyw naturalnych. Technologia przyspieszonej karbonatyzacji uznawana jest za najbardziej przyjazną środowisku metodę utwardzania, ponieważ może przekształcić odpady w stabilny kalcyt i trwale magazynować CO<sub>2</sub> poprzez mineralną karbonatyzację (Ren i in., 2020). Różnorodność właściwości uzyskanych kruszyw sztucznych wynika przede wszystkim z procesów technologicznych prowadzących do modyfikacji ich struktury. Przedstawione normy porządkują kruszywa według pochodzenia i parametrów użytkowych, natomiast literatura przedmiotu analizuje je szeroko, zwykle skupiając się na surowcach, z których są wytwarzane.

Według autorki podejście do definiowania kruszyw sztucznych powinno wywodzić się od procesu ich wytwarzania, co jako swego rodzaju „interwencja technologiczna” prowadzi do powstania nowej struktury – niezależnie od rodzaju materiału wejściowego. Z uwagi na szeroki zakres stosowanych technologii oraz ich znaczenie w dalszych rozdziałach monografii zasadne jest wprowadzenie klasyfikacji kruszyw sztucznych opartej na dominującym mechanizmie procesu wytwarzania, obejmującej: technologie wysokotemperaturowe, niskotemperaturowe, procesy hydrotermalne oraz procesy chemiczne modyfikujące strukturę materiału, w tym karbonatyzację i dodatki funkcjonalne, na różnych etapach formowania kruszyw. Schemat przedstawiony na rysunku 2.1 syntetyzuje te podejścia, grupując technologie wytwarzania kruszyw sztucznych według charakteru oddziaływań technologicznych. Ujęcie to wprowadza spójny układ odniesienia dla dalszych analiz oraz umożliwia uporządkowanie opisów technologii w rozdziale 3, w którym każda z metod została omówiona szczegółowo.

Zestawione technologie wytwarzania kruszyw sztucznych (rysunek 2.1) pokazują, że dobór metody produkcji kruszyw jest ściśle powiązany z wymaganym zakresem temperatur, czasem oraz warunkami dojrzewania. Wśród procesów ujęto zarówno metody wysokotemperaturowe (spiekanie, obróbka mikrofalowa), jak i niskotemperaturowe (*cold bonding*, aktywacja alkaliczna, geopolimeryzacja, a także hydrotermalne: autoklawizacja, naparzenie bezciśnieniowe). Karbonatyzacja przyspieszona oraz dodatki funkcjonalne (spieniające, pęczniejące) to rozwiązania, które mogą być stosowane na różnych etapach produkcji kruszywa. Zaliczono je do najszerszej grupy technologii pod nazwą „modyfikacja chemiczna/procesowa”.

## TECHNOLOGIE WYTWARZANIA KRUSZYW SZTUCZNYCH



RYSUNEK 2.1. Klasyfikacja kruszyw sztucznych

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

## 2.3. Rynek kruszyw sztucznych i jego znaczenie w ograniczaniu śladu węglowego sektora budowlanego

Globalne zużycie kruszyw budowlanych rośnie w szybkim tempie wraz z rozwojem infrastruktury i urbanizacją. Według prognoz The Freedonia Group (2019) światowy popyt na te materiały miał osiągnąć ok. 47,5 mld t metrycznych do 2023 r. Tak wysoki poziom zapotrzebowania prowadzi do intensywnej eksploatacji złóż naturalnych piasku i żwiru, co skutkuje degradacją środowiska, zmianami krajobrazu i znaczną emisją gazów cieplarnianych związaną z ich wydobyciem i transportem.

Globalny rynek kruszyw sztucznych osiągnął w 2023 r. wartość 43,57 mld USD, a prognozy wskazują na jego wzrost do 56,19 mld USD do 2030 r., przy średnim rocznym tempie wzrostu 3,7% (Maximize Market Research, 2024). W Polsce udział kruszyw sztucznych w całkowitej produkcji wynosi zaledwie ok. 2%, co odpowiada 4–6 mln t rocznie (Bieńkowski, 2023). Zarówno w ujęciu globalnym, jak i krajowym obserwuje się jednak rosnące zainteresowanie tym segmentem rynku, wynikające z potrzeby zagospodarowania odpadów przemysłowych i chęci dążenia do rozwoju zrównoważonego budownictwa (Kabzbiński, 2021).

Ślad węglowy materiałów budowlanych jest obecnie jednym z kluczowych kryteriów oceny wpływu inwestycji na środowisko. W analizach cyklu życia (LCA) dominującym źródłem emisji CO<sub>2</sub> w budownictwie jest produkcja cementu (Latawiec i in., 2018), jednak kruszywa – mimo że nie generują emisji procesowych – również znacząco przyczyniają się do emisji pośrednich. Emisje dotyczą m.in. prac wydobywczych, kruszenia, przesiewania, a przede wszystkim transportu, który przy dużych odległościach może odpowiadać nawet za 80% śladu węglowego dostarczonej partii kruszywa (Mehta i Monteiro, 2006).

W wielu regionach Europy zauważa się deficyty w zasobach kruszyw naturalnych. W rezultacie konieczne jest pozyskiwanie surowców z odległych lokalizacji, co znacząco zwiększa emisje związane z transportem. Prowadzi to do wzrostu zainteresowania kruszywami alternatywnymi, produkowanymi z wykorzystaniem odpadów.

Kruszywa sztuczne pełnią istotną funkcję w kontekście dekarbonizacji materiałów budowlanych. W zależności od zastosowanej technologii proces wytwarzania kruszyw sztucznych może umożliwiać:

- wykorzystanie odpadów mineralnych, przemysłowych i innych;
- zastąpienie kruszyw naturalnych;
- tworzenie materiałów o zoptymalizowanych właściwościach, na przykład porowatych lekkich kruszyw poprawiających izolacyjność betonów;
- zwiększenie udziału materiałów wtórnych w budownictwie, co wpisuje się w dyrektywę UE dotyczące gospodarki o obiegu zamkniętym.

Badania pokazują, że wykorzystanie spiekanych kruszyw z popiołów lotnych czy kruszyw geopolimerowych może zmniejszyć ślad węglowy betonu o 10–25% w zależności od ilości zastąpionego kruszywa naturalnego (González-Corrochano

i in., 2009). Kruszywa naturalne, mimo relatywnie niskiego śladu węglowego w przeliczeniu na 1 t w porównaniu z cementem, są kluczowym składnikiem betonu objętościowo (60–80% objętości mieszanki), a więc ich wpływ na emisje gazów cieplarnianych staje się istotny ze względu na ogromne zużycie w skali globalnej. Analizy LCA prowadzone dla kruszyw naturalnych, recyklingowych i lekkich kruszyw sztucznych pokazują znaczące zróżnicowanie śladu węglowego m.in. w zależności od rodzaju kruszywa, procesu jego wytworzenia i wytworzenia surowców oraz długości transportu (Pacheco i in., 2023). Dane z deklaracji środowiskowej (EPD) dla kruszyw naturalnych produkowanych przez CEMEX Polska (kruszywa łamane i żwirowe, jednostka funkcjonalna: 1 t, zakres A1–A3 „od kołyski aż po grób”) wskazują, że wskaźnik globalnego ocieplenia (GWP) wynosi (CEMEX Polska, 2024):

- 3,28 kg CO<sub>2</sub>-eq/t dla kruszyw łamanych;
- 1,03 kg CO<sub>2</sub>-eq/t dla kruszyw żwirowych.

W innym klasycznym studium LCA dotyczącym recyklingu betonu Estévez i in. (2006) podają, że wydobycie i przetwarzanie kruszyw naturalnych (żwir i piasek) generuje ok. 6,9–7,7 kg CO<sub>2</sub>/t, podczas gdy produkcja kruszyw recyklingowych z gruzu betonowego wiąże się z emisją ok. 3 kg CO<sub>2</sub>/t (analiza „gate-to-gate” dla rozpatrywanych zakładów).

Te dwie grupy danych dobrze pokazują, że emisje przypisane do kruszyw naturalnych mieszczą się z reguły w przedziale ok. 1–8 kg CO<sub>2</sub>-eq/t, przy czym różnice wynikają m.in. z zakresu analizy (czy uwzględnia się tylko wydobycie i kruszenie, czy także transport, odwadnianie, płukanie itp.), rodzaju złoża oraz źródeł energii stosowanych w zakładzie.

Jednocześnie EPD CEMEX dla kruszyw recyklingowych z gruzu betonowego, z uwzględnieniem różnych odległości transportu materiału rozbiórkowego, wskazuje na zakres 3,16–19,8 kg CO<sub>2</sub>-eq/t (A1–A3) (CEMEX Polska, 2024):

- 3,16 kg CO<sub>2</sub>-eq/t przy przetwarzaniu *in situ*;
- 4,83–6,50 kg CO<sub>2</sub>-eq/t przy dodatkowym transporcie 10–20 km;
- 11,5–19,8 kg CO<sub>2</sub>-eq/t przy transporcie 50–100 km.

Szczegółową analizę czynników emisyjnych dla kruszyw recyklingowych z betonu przeprowadzili Lei i in. (2022). Po uwzględnieniu alokacji środowiskowej (ekonomicznej) pokazano, że efektywny ślad węglowy przygotowania 1 t recyklingowego kruszywa drobnego (RFA) może spaść do 0,598 kg CO<sub>2</sub>-eq/t, co ilustruje, jak silnie sposób alokacji wpływa na raportowane wartości emisji w LCA.

W przypadku lekkich kruszyw sztucznych, zwłaszcza keramzytu z gliny ekspandowanej, ślad węglowy jest znacząco wyższy w przeliczeniu na 1 t produktu, co wynika głównie z energochłonnego procesu wypału (temperatury rzędu 1100–1300°C) oraz stosowanych do tego paliw kopalnych. W deklaracji środowiskowej (EPD) dla lekkiego kruszywa keramzytowego (ARGEX, 2019) o gęstości nasypowej 274 kg/m<sup>3</sup> (jednostka: 1 m<sup>3</sup>, zakres A1–A3) podane jest GWP równe 45,6 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>. Oznacza to w przybliżeniu ok. 166 kg CO<sub>2</sub>-eq/t kruszywa (obliczenie na podstawie danych

EPD), co jest o rząd wielkości wyżej niż w przypadku typowych kruszyw naturalnych (1–8 kg CO<sub>2</sub>-eq/t) czy przeciętnego zakresu raportowanego dla kruszyw recyklingowych (od kilku do kilkanastu kg CO<sub>2</sub>-eq/t). Ślad węglowy kruszyw sztucznych może być niższy w przypadku zastosowania do ich produkcji surowców odpadowych oraz wykorzystania technologii o niższej temperaturze obróbki w stosunku do tych wykorzystywanych przy klasycznym spiekaniu.

Warto wspomnieć, że stosowanie kruszyw sztucznych, na przykład lekkich, wiąże się z redukcją ciężaru własnego konstrukcji oraz poprawą parametrów termizolacyjnych i akustycznych, co może prowadzić do pośrednich oszczędności emisji w fazie użytkowania budynku (mniejsze zużycie energii na ogrzewanie/chłodzenie). Z punktu widzenia analizy LCA budynku wyższy ślad węglowy samego kruszywa bywa więc częściowo kompensowany na poziomie użytkowania obiektu.

W świetle opisanych danych można stwierdzić, że kruszywa naturalne charakteryzują się najniższym śladem węglowym w przeliczeniu jednostkowym, jednak to kruszywa z recyklingu oraz sztuczne – zwłaszcza te wytwarzane na bazie odpadów – odgrywają kluczową rolę w redukcji emisji w skali cyklu życia budynków. Wynika to z ich zdolności do ograniczania wykorzystania zasobów pierwotnych, uniknięcia emisji związanych ze składowaniem odpadów oraz możliwości projektowania konstrukcji o mniejszym zużyciu materiałów. W związku z tym ocena środowiskowa kruszyw powinna być zawsze przeprowadzana w kontekście pełnego cyklu życia. Tym samym rozwój produkcji i wykorzystania kruszyw sztucznych z surowców odpadowych staje się jednym z kluczowych kierunków transformacji materiałowej w budownictwie, integrując cele środowiskowe, surowcowe oraz ekonomiczne.



## 3. Technologie produkcji kruszyw sztucznych

W podrozdziale 2.2 przedstawiono syntetyczną klasyfikację kruszyw sztucznych ze względu na zastosowaną technologię ich wytwarzania. Niniejszy rozdział stanowi jej rozwinięcie i poświęcony jest szczegółowej charakterystyce poszczególnych technologii produkcji kruszyw sztucznych, z uwzględnieniem zastosowanych mechanizmów i uwarunkowań procesowych.

### 3.1. Obróbka wysokotemperaturowa

#### 3.1.1. Spiekanie

W ujęciu literaturowym spiekanie definiowane jest jako proces zagęszczania i wiązania cząstek stałych zachodzący w podwyższonej temperaturze, poniżej temperatury topnienia głównego składnika, w wyniku mechanizmów dyfuzyjnych w fazie stałej lub z udziałem fazy ciekłej. Dla materiałów mineralnych i ceramicznych stosowanych do produkcji kruszyw sztucznych początek spiekania obserwowany jest zazwyczaj w zakresie ok. 850–1000°C, natomiast temperatury technologiczne procesu spiekania mieszczą się najczęściej w przedziale 1000–1300°C. Proces spiekania stanowi jedną z najczęściej wykorzystywanych metod wytwarzania lekkich kruszyw sztucznych, zwłaszcza w przypadku zagospodarowania materiałów odpadowych, takich jak popiół lotny, szlasy ceramiczne, osady denne czy odpady szklane. Zastosowanie obróbki wysokotemperaturowej umożliwia immobilizację potencjalnie szkodliwych pierwiastków, w tym metali ciężkich, obecnych szczególnie w odpadach przemysłowych i komunalnych, poprzez ich trwałe związanie w strukturze mineralnej kruszywa. Spiekanie jest złożonym, aktywowanym termicznie procesem fizycznym i chemicznym, który zachodzi w podwyższonej temperaturze (Ren i in., 2021) i którego kinetykę kontrolują warunki procesu, z których podstawowymi są temperatura i czas spiekania, rodzaj atmosfery oraz typ pieca. Proces technologiczny polega na przemianie materiału sproszkowanego w ciało polikrystaliczne o wysokiej porowatości i wytrzymałości mechanicznej. Jego istotą są mechanizmy przeniesienia masy prowadzące do makroskopowych zmian materiału. W procesie spiekania mogą zachodzić reakcje w fazie stałej i ciekłej oraz przemiany polimorficzne (Chuan Hao i in., 2024).

Większość kruszyw sztucznych produkowana jest poprzez spiekanie naturalnych surowców pęczniących w temperaturach od 1000 do 1300°C w piecach obrotowych. Spiekanie kruszyw odbywa się najczęściej najpierw przy pomocy rusztów spiekalniczych, natomiast kolejne etapy mogą być wykonywane również przy użyciu innych urządzeń, takich jak piece obrotowe czy szybowe. Spiekanie jest procesem energochłonnym. Kruszywa uzyskane w jego efekcie posiadają dobre właściwości inżynierskie w porównaniu z innymi kruszywami sztucznymi (Ren i in., 2021).

Spiekanie to proces złożony, obejmujący kilka mechanizmów (Mazlan i in., 2023), m.in.:

- dyfuzję po swobodnych powierzchniach i towarzyszący jej mechanizm szyjkowy,
- przegrupowanie ziaren,
- dyfuzję po granicach ziarnowych,
- dyfuzję objętościową,
- dyfuzję poprzez fazę gazową,
- spiekanie z udziałem fazy ciekłej i płynięcie makroskopowe,
- rozrost ziaren.

Podczas spiekania surowców zachodzą zjawiska chemiczne, którym towarzyszy zmiana potencjału termodynamicznego wskutek przemian polimorficznych, a także zachodzenia reakcji w fazie stałej i ciekłej (Lis i Pampuch, 2000; Franus, 2023).

W początkowej fazie spiekania, przy niższych temperaturach, następuje odparowanie resztkowej wilgoci oraz rozkład substancji organicznych obecnych w materiale. Procesy te mogą prowadzić do niewielkiego skurczu, który jest kompensowany przez rozszerzalność cieplną materiału. Po osiągnięciu tzw. temperatury początku spiekania pęcznienie ustaje, a materiał zaczyna się kurczyć, co stanowi kluczowy moment w omawianym procesie. W tej fazie tworzy się matryca ceramiczna, złożona głównie z krzemianów glinu, takich jak mullit, oraz faz amorficznych. Wraz ze wzrostem temperatury może dochodzić do pęcznienia struktury, czego charakterystycznym punktem jest osiągnięcie temperatury początku pęcznienia, czyli moment, w którym próbka zaczyna zwiększać swoją objętość po wcześniejszym skurczu. Jeśli w materiale nie zachodzą zmiany fazowe, takie jak topnienie czy parowanie, dalsze utrzymywanie wysokiej temperatury nie prowadzi do powstania istotnych zmian wymiarowych. W takim przypadku osiągnięta temperatura nazywana jest temperaturą spiekania, a czas jej utrzymania – czasem spiekania. Parametry te, wraz z prędkością nagrzewania i chłodzenia, są kluczowe dla całego procesu. Zmiany zachodzące podczas spiekania obserwuje się zarówno w skali makro-, jak i mikrostrukturalnej. Istotne cechy mikrostruktury to wielkość i kształt ziaren, rozmieszczenie porów oraz obecność faz bezpostaciowych. Do temperatury początku spiekania parametry takie jak gęstość i porowatość pozostają względnie stabilne, jednak w miarę jej wzrostu następują zmiany w kształcie ziaren i porów, co prowadzi do zwiększenia powierzchni właściwej, spadku gęstości nasypowej oraz wzrostu całkowitej porowatości. Następnie ziarna zaczynają się łączyć, tworząc szkielet materiału, a końcowy stan spiekane go materiału różni się istotnie od początkowego. Procesowi towarzyszą najpierw skurcz, a później

pęcznienie, jednak przy zachowaniu ogólnego kształtu próbki. Równocześnie zachodzą także zmiany właściwości fizycznych, takich jak gęstość, porowatość, wytrzymałość mechaniczna czy barwa, które są nieodwracalne. Ostateczne właściwości spiekane materiału zależą zarówno od cech surowca (skład chemiczny, wielkość cząstek), jak i parametrów samego procesu – temperatury, czasu spiekania oraz szybkości nagrzewania i chłodzenia (Lakshmanan, 2012).

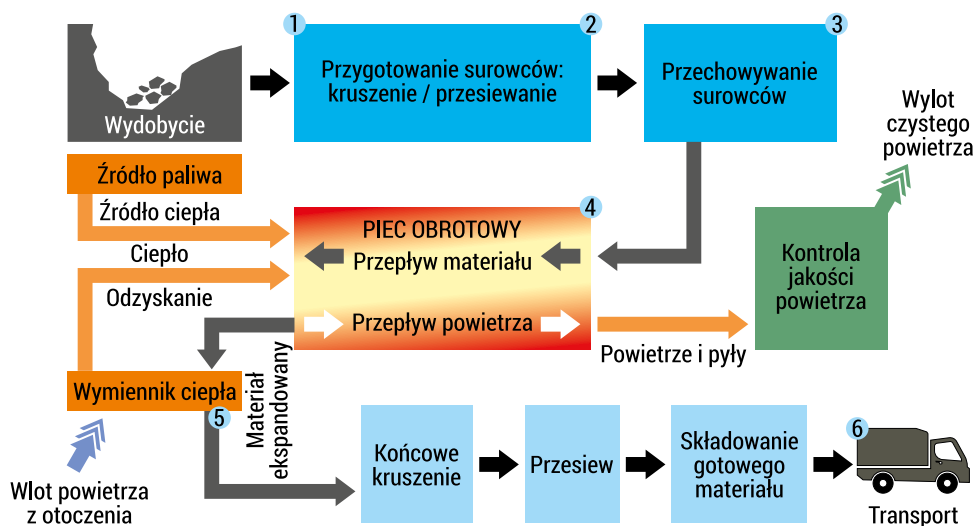
Franus i in. (2016) przeprowadzili badania nad wpływem temperatury procesu wygrzewania oraz składu chemicznego mieszaniny na właściwości lekkich kruszyw wytwarzanych z glin oraz osadów ściekowych. Na podstawie wyników określili temperaturę ok. 1150°C jako optymalną, przy której uzyskano najbardziej korzystne połączenie gęstości objętościowej i właściwości wytrzymałościowych uzyskanych kruszyw (Franus i in., 2016). Należy jednak pamiętać, że z jednej strony zbyt niska temperatura może prowadzić do niewystarczającej aktywacji procesu spiekania i skutkować uzyskaniem materiału o niskiej trwałości, natomiast z drugiej zbyt wysoka może powodować nadmierne zeszklenie powierzchni i zamykanie porów, co zwiększa gęstość i ogranicza funkcjonalność lekkiego kruszywa.

Spiekanie jest procesem, na który ma wpływ wiele czynników tak ilościowych, jak i jakościowych. Jest to głównie konsekwencja złożonej i wieloaspektowej natury procesów fizykochemicznych zachodzących w trakcie tego etapu. Na właściwości gotowego wyrobu wpływają (Franus, 2023):

1. Właściwości materiału wyjściowego:
  - wielkość ziaren,
  - skład mineralny,
  - skład chemiczny,
  - inne.
2. Czynniki dotyczące procesu spiekania:
  - a) kontrolowane:
    - temperatura,
    - czas,
    - ciśnienie,
    - inne;
  - b) niekontrolowane:
    - gęstość wyrobu,
    - inne.

Przemysłowa produkcja kruszywa sztucznego na bazie surowców naturalnych obejmuje kilka kluczowych etapów. Cały proces rozpoczyna się od wydobycia surowca w kopalni lub kamieniołomie. Następnie materiał jest kruszony za pomocą kruszarek stożkowych, szczękowych, młynów młotkowych lub młynów ślimakowych i przesiewany. Materiał o zbyt dużych rozmiarach jest zawracany do kruszarek, natomiast odpowiednio rozdrobniony trafia do magazynu. W kolejnym kroku materiał trafia do pieca obrotowego, gdzie podgrzewany jest do założonej temperatury. W trakcie ogrzewania dochodzi do uplastycznienia materiału, a rozkład termiczny

węglanów oraz utlenianie pozostałości organicznych prowadzą do wydzielania gazów (głównie CO<sub>2</sub> oraz pary wodnej), które tworzą pęcherzyki uwięzione w masie, nadając jej porowatą strukturę. Gotowy produkt przenoszony jest przenośnikami do chłodni, gdzie schładza się go powietrzem. Następnie porowaty materiał sortuje się według wielkości, a w razie potrzeby dodatkowo kruszy. Na końcu kruszywo jest magazynowane i przygotowywane do wysyłki (rysunek 3.1).



RYSUNEK 3.1. Produkcja kruszywa lekkiego w piecu obrotowym

ŹRÓDŁO: Byard i Schindler, 2010.

Po umieszczeniu wyrobu w piecu i rozpoczęciu ogrzewania go, przy utrzymaniu określonego tempa wzrostu temperatury, zaczynają w nim zachodzić stopniowe przemiany. Towarzyszą im zmiana wymiarów oraz barwy (Ramamurthy i Harikrishnan, 2006). Analogicznie do tego przebiegać może proces produkcji kruszyw sztucznych z surowców odpadowych.

W trakcie procesu spiekania surowców w wysokiej temperaturze następuje wytworzenie fazy ciekłej, w której mechanizmy transportu i wymiany masy przebiegają znacznie szybciej niż w stanie stałym, co wynika z wyższej efektywności procesów dyfuzyjnych w cieczy (German, 1985). Wpływ fazy ciekłej na przebieg spiekania jest jednak złożony i zależy od jej ilości, składu chemicznego, rodzaju fazy ciekłej oraz temperatury. Skład i temperatura fazy ciekłej determinują jej właściwości fizykochemiczne, takie jak lepkość, napięcie powierzchniowe oraz zwilżalność w stosunku do stałych ziaren surowca. Wraz ze wzrostem temperatury fazy ciekłej obserwuje się obniżenie lepkości i napięcia powierzchniowego, co wynika ze zmniejszenia sił kohezji. Dodatkowo, zgodnie z prawem Gibbsa, wzrost liczby składników fazy ciekłej skutkuje dalszym obniżeniem sił spójności (Nadachowski i in., 1999).

Niektóre tlenki wpływają na właściwości cieczy w odmienny sposób:  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zwiększają jej lepkość i napięcie powierzchniowe, natomiast  $\text{CaO}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  działają odwrotnie, obniżając te parametry (Pampuch i in., 1992). Warto zauważyć, że efekty te są silnie skorelowane z temperaturą roztworu.

Wysoka temperatura sprzyja reakcjom chemicznym, które mogą zachodzić w różnych układach, na przykład w fazie ciekłej, między fazą ciekłą a stałą, między gazem a cieczą lub składnikiem stałym, a także w fazie stałej. Reakcje syntezy nowych faz są zwykle egzotermiczne, co może obniżać energię całego procesu spiekania. Powstające produkty mogą natomiast powodować zmiany objętości, takie jak skurcz lub pęcznienie. Większość kruszyw sztucznych ma kształt kulisty i chropowatą powierzchnię. Kruszywa spiekane charakteryzują się jednak większą porowatością, co jest efektem pęcznienia surowców podczas ogrzewania, oraz niższą nasiąkliwością z powodu rozłączanej struktury porów i zwartej powłoki zewnętrznej w porównaniu do kruszyw otrzymywanych metodą *cold-bonding* i *accelerated carbonation* (Huang i Wang, 2013). W spiekanych kruszywach rozkład porów jest heterogeniczny – w rdzeniu pory są duże i równomiernie rozmieszczone, natomiast w warstwie zewnętrznej występują pory drobne. Wielkość porów wewnętrznych zależy od temperatury wypalania i jest zwykle proporcjonalna do czasu trwania spiekania. Dominująca frakcja porów o średnicach poniżej 20 nm zaczyna się formować w zakresie temperatur 1000–1050°C, natomiast ich dalszy rozwój obserwuje się po przekroczeniu 1050°C. Pory ostatecznie stabilizują swoje wymiary w przedziale 20–160 nm oraz w temperaturze 1100°C. W przypadku warstwy zewnętrznej wydłużenie czasu trwania wstępnego wypalania sprzyja jej rozwojowi i zwiększeniu wytrzymałości kruszywa (Huang i Wang, 2013). Już przy zmianie czasu wstępnego wypalania z 1,5 minuty na 5 minut warstwa zewnętrzna kruszywa zwiększa swoją grubość (González-Corrochano i in., 2014).

### 3.1.2. Obróbka mikrofalowa

Technologia mikrofalowa wykazuje w wielu aspektach istotną przewagę nad konwencjonalnymi metodami obróbki termicznej. Umożliwia częściowe obniżenie temperatury procesu oraz czasu jego trwania, co przekłada się na redukcję emisji szkodliwych gazów. Ponadto zapewnia bardziej jednorodne nagrzewanie materiału przy zachowaniu podobnych właściwości fizyczno-mechanicznych kruszyw wytwarzanych metodą spiekania (Fariñas i in., 2018)

W klasycznym procesie spiekania nagrzewanie wsadu przebiega z szybkością rzędu 10°C/min, natomiast w przypadku obróbki mikrofalowej możliwe jest uzyskanie szybkości nagrzewania dochodzącej nawet do 100°C/min, co przekłada się na istotne skrócenie czasu procesu oraz nawet dziesięciokrotne obniżenie zużycia energii. Temperatura materiału osiągnięta w wyniku obróbki mikrofalowej jest porównywalna z temperaturą stosowaną w konwencjonalnym spiekaniu i zazwyczaj nie przekracza 1300°C (Ramesh i in., 2018).

Technologia mikrofalowa opiera się na wykorzystaniu promieniowania mikrofalowego, będącego formą promieniowania elektromagnetycznego, które mieści się pomiędzy promieniowaniem podczerwonym a falami ultrakrótkimi, z zakresem długości fal od 1 mm do 1 m, co odpowiada częstotliwościom od 1 do 300 GHz. W tej części widma elektromagnetycznego znajdują się częstotliwości stosowane w celach przemysłowych, naukowych oraz medycznych. W przemyśle, w procesach obróbki materiałów, dostępne częstotliwości to 0,915 GHz; 2,45 GHz; 5,8 GHz oraz 24,124 GHz (Komarov, 2012).

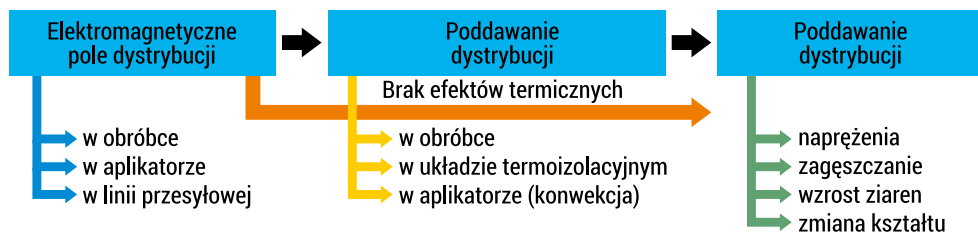
W celach prowadzenia badań naukowych stosowane są również piece mikrofalowe o zmiennych częstotliwościach. Energia promieniowania jest wtedy przenoszona w postaci dyskretnych jednostek zwanych kwantami, natomiast pojedynczy kwant energii jest proporcjonalny do częstotliwości promieniowania (fali). Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego na materię zależy od ilości energii przenoszonej przez kwanty, co jest ściśle powiązane z częstotliwością lub długością fali. Energia przenoszona przez kwanty promieniowania mikrofalowego jest zbyt niska, aby mogła być absorbowana przez elektrony, co oznacza, że nie dochodzi do ich wzbudzenia ani wybicia z atomu. W związku z tym promieniowanie mikrofalowe nie wpływa na strukturę cząsteczek, jednak jego oddziaływanie jest związane z właściwościami dielektrycznymi materiału (Sun i in., 2016).

W przypadku promieniowania mikrofalowego, ze względu na niską energię kwantów promieniowania, interakcje zachodzą na poziomie molekularnym. Proces ten opiera się na oddziaływaniu pomiędzy polem elektromagnetycznym a cząsteczkami materiału. Pole elektromagnetyczne o częstotliwości mikrofalowej wywołuje wzrost temperatury ciała, przy czym zjawisko to jest silnie zależne od właściwości dielektrycznych materiału, takich jak jego zdolność do przewodzenia prądu. Umieszczenie dielektryka w zewnętrznym polu elektrycznym powoduje polaryzację cząsteczek, co jest kluczowym mechanizmem w kontekście absorpcji energii mikrofalowej i przekładania jej na ciepło (Hallikainen, 2014).

W przypadku wyższych częstotliwości promieniowania mikrofalowego trwałe dipole cząsteczek nie są w stanie nadążyć za zmieniającym się polem elektromagnetycznym, co skutkuje zmniejszeniem ich zdolności do wykonywania półobrotów. Gdy częstotliwość staje się zbyt wysoka, rotacja dipoli ulega natomiast całkowitemu zahamowaniu, co prowadzi do zaniku ich orientacji. W efekcie maleje przenikalność dielektryczna materiału, ponieważ dipole nie mogą skutecznie reagować na zmieniające się pole elektryczne (Zieliński, 2019). Świadomość istnienia tego typu zjawisk jest kluczowa dla zrozumienia procesów ogrzewania mikrofalowego oraz interakcji promieniowania z różnymi materiałami dielektrycznymi (Zamorano Ulloa i in., 2019). Proces nagrzewania próbki rozpoczyna się od jej wnętrza, dzięki czemu osiągnięcie końcowej energii umożliwia syntezę materiału o bardziej jednolitej strukturze porowatej (Motasemi i Afzal, 2013).

Proces ogrzewania mikrofalowego to zagadnienie interdyscyplinarne, które łączy w sobie metody pochodzące z kilku dziedzin fizyki i materiałoznawstwa. Na rysunku 3.2. przedstawiono sposób oddziaływania pola elektromagnetycznego

na materiał poprzez układ dystrybucji oraz możliwe skutki tego oddziaływania. Proces rozpoczyna się od wygenerowania elektromagnetycznego pola dystrybucji, które może być zastosowane w różnych lokalizacjach systemu: bezpośrednio w obszarze obróbki, w aplikatorze bądź w linii przesyłowej. Następnie pole to jest podawane do materiału za pośrednictwem odpowiedniego układu dystrybucyjnego, przy czym zaznaczono, że możliwe jest prowadzenie tego procesu bez generowania efektów termicznych. Brak efektów cieplnych pozwala na precyzyjne sterowanie właściwościami materiału, co może być realizowane w obróbce, w układach termoizolacyjnych lub aplikatorach wykorzystujących konwekcję. Końcowym etapem przedstawionego procesu są zmiany zachodzące w materiale, które mogą przyjmować różne formy w zależności od warunków prowadzenia dystrybucji pola elektromagnetycznego. Do najważniejszych efektów zalicza się powstawanie naprężeń wewnętrznych, zagęszczanie struktury, wzrost ziaren oraz zmiany kształtu materiału.



RYSUNEK 3.2. Etapy obróbki mikrofalowej

ŹRÓDŁO: Rybakov i in., 2013.

Rozkład pola elektromagnetycznego w obiekcie na ogół zależy od:

- efektywnych właściwości dielektrycznych i magnetycznych materiału, które z kolei zależą od temperatury i zmiennych strukturalnych, takich jak porowatość;
- wymiarów i właściwości aplikatora, w którym odbywa się przetwarzanie;
- warunków dopasowania pomiędzy źródłem mikrofal, linią transmisyjną i aplikatorem.

Podczas przetwarzania materiałów często zachodzą zmiany fizyczne i strukturalne, które wpływają na ich właściwości dielektryczne. W związku z tym zdolność mikrofal do generowania ciepła może ulegać fluktuacjom w trakcie procesu, co stwarza trudności w precyzyjnym modelowaniu i kontroli przebiegu obróbki. Ze względu na fakt, że to konstrukcja urządzenia determinuje rozkład pola elektromagnetycznego, odpowiednie zaprojektowanie instalacji mikrofalowej ma kluczowe znaczenie dla efektywności procesu (Rybakov i in., 2013). W przeciwieństwie do konwencjonalnych metod ogrzewania, w których ciepło przekazywane jest do materiału z zewnątrz na drodze przewodzenia, konwekcji i promieniowania, ogrzewanie mikrofalowe ma charakter objętościowy, a energia jest generowana bezpośrednio wewnątrz materiału w wyniku interakcji pola elektromagnetycznego z jego składnikami (Franus i in., 2019).

W swoich badaniach Franus i in. (2019) zaproponowali zastosowanie obróbki mikrofalowej jako bardziej efektywnej i szybszej alternatywy dla tradycyjnego spiekania w procesie produkcji kruszyw sztucznych. Autorzy analizowali wpływ składu chemicznego popiołu lotnego, dodatku iłu beidellitowego oraz czasu ogrzewania mikrofalowego na właściwości otrzymanych kruszyw. W badaniach wykorzystano popiół lotny klasy F oraz popiół lotny o wysokiej zawartości węgla (38%). Jako środek aglomerujący zastosowano odpadowy roztwór po syntezie zeolitów. Przeprowadzone analizy wykazały istotne różnice w składzie chemicznym, mineralogii, mikrostrukturze, a także we właściwościach fizycznych i mechanicznych otrzymanych kruszyw. Obecność węgla w popiele lotnym o wysokiej zawartości węgla powodowała wzrost porowatości kruszyw, co skutkowało obniżeniem gęstości ziaren w stanie suchym, zmniejszeniem gęstości pozornej ziaren, zwiększeniem nasiąkliwości oraz obniżeniem wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z kruszywami otrzymanymi na bazie popiołu lotnego klasy F. Jednocześnie wykazano, że wydłużenie czasu ogrzewania mikrofalowego prowadzi do wzrostu wytrzymałości na ściskanie otrzymanych kruszyw. Satysfakcjonujące rezultaty eksperymentów potwierdzają, że utwardzanie mikrofalowe może stanowić skuteczną alternatywę dla klasycznych metod produkcji sztucznych kruszyw, będąc rozwiązaniem bardziej efektywnym ekonomicznie, energooszczędnym i przyjaznym środowisku (Hanif i in., 2021).

Promieniowanie mikrofalowe znalazło także zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, m.in. w procesach ekstrakcji i zagęszczania próbek, spalania i stapiania materiałów, trawienia i suszenia próbek, renowacji budynków, oznaczania zawartości wody, syntezy organicznej, termicznego zagospodarowania odpadów, kalcynacji oraz rozkładu gazów. W obszarze inżynierii materiałowej technika ta była również wykorzystywana do wytwarzania metali, kompozytów, sorbentów i ceramiki, a także do syntezy proszków (Agrawal i in., 2001).

Należy jednak zauważyć, że deklarowane obniżenie temperatury procesu w technologii mikrofalowej nie zawsze ma charakter jednoznaczny, ponieważ zakres osiągniętych temperatur pozostaje zbliżony do wartości stosowanych w konwencjonalnym spiekaniu. W praktyce główną korzyścią tej technologii wydaje się przede wszystkim skrócenie czasu procesu oraz w związku z tym ograniczenie zużycia energii. Jednocześnie w literaturze stosunkowo rzadko prezentowane są szczegółowe informacje dotyczące rzeczywistego rozkładu temperatury w materiale podczas obróbki mikrofalowej, co utrudnia bezpośrednie porównanie efektywności poszczególnych rozwiązań technologicznych.

## 3.2. Procesy hydrotermalne

### 3.2.1. Autoklawizacja

Autoklawizacja kruszyw sztucznych jest technologicznym procesem utwardzania, prowadzonym w podwyższonej temperaturze oraz w środowisku pary wodnej pod ciśnieniem, realizowanym w autoklawie – zamkniętym zbiorniku ciśnieniowym. Proces ten

przebiega zazwyczaj w temperaturze 160–200°C oraz przy ciśnieniu pary nasyconej rzędu 0,8–1,5 MPa. W tych warunkach cząstki mieszaniny osiągają poziom energii umożliwiający pokonanie bariery aktywacji reakcji chemicznych, a kontakt z kondensującą się parą wodną sprzyja intensyfikacji procesów hydratacji (Wang i in., 2022). W efekcie materiały utwardzane przy wykorzystaniu autoklawizacji charakteryzują się wyższą wytrzymałością w porównaniu z wyrobami dojrzewającymi w warunkach standardowych, tj. w temperaturze  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  i wilgotności względnej powietrza  $\text{RH} > 95\%$  (Lin i in., 2000).

W procesie autoklawizacji dochodzi do krystalizacji faz mineralnych, których skład zależy przede wszystkim od molowego stosunku Ca/Si, przy założeniu stałych warunków temperatury oraz czasu utwardzania uwodnionych krzemianów wapnia. Rodzaj oraz ilość powstających faz mają bezpośredni wpływ na właściwości wytrzymałościowe kruszywa. W przypadku stosunku Ca/Si zbliżonego do 0,83 dominującą fazą jest wysokowytrzymały tobermoryt (Ma i in., 2011).

Wytrzymałość kruszyw produkowanych w procesie autoklawizacji jest w dużej mierze zależna od zawartości sproszkowanego piasku kwarcowego, składu chemicznego, mineralnego, morfologii i grubości warstw powłokowych otaczających cząstki, a także stosunku molowego Ca/Si (Walczak i in., 2015). Gdy stosunek Ca/Si mieści się w zakresie 0,70–0,96, głównym produktem hydratacji jest tobermoryt, uzupełniany przez minerały, takie jak mullit,  $\alpha$ -kwarc i kalcyt. Generowane przez nie struktury krystaliczne zwiększają wytrzymałość na ściskanie oraz wytrzymałość właściwą kruszywa. Przy stosunku Ca/Si plasującym się w przedziale od 0,96 do 1,1 wyższe stężenie  $\text{Ca}^{2+}$  w fazie ciekłej sprzyja formowaniu faz C–S–H(A). Zwiększenie stosunku Ca/Si ogranicza jednak reakcje krzemionki, co zmniejsza ilość tobermorytu. Wydłużenie czasu utwardzania kruszywa może zaś zwiększać zawartość tobermorytu (Ma i in., 2011).

### 3.2.2. Naparzenie bezciśnieniowe

Naparzenie bezciśnieniowe (zwane też bezciśnieniowym hydrotermalnym utwardzaniem kruszyw) oparte jest na oddziaływaniu pary wodnej w podwyższonej temperaturze, analogicznej do tej przy autoklawizacji (160–200°C), lecz bez ciśnienia. Prowadzi do intensyfikacji hydratacji i reakcji pucolanowych zachodzących w materiale (kruszywie). W tych warunkach nie dochodzi do topnienia ani zeszklenia materiału, a mechanizm utwardzania opiera się na intensyfikacji reakcji hydratacyjnych oraz krystalizacji produktów wiążących typu C–S–H, powstających w wyniku reakcji faz wapniowych z krzemionką w obecności pary wodnej. Oddziaływanie temperatury i wilgoci przyspiesza przebieg reakcji chemicznych w porównaniu z dojrzewaniem w warunkach otoczenia, prowadząc do uformowania stabilnej, porowatej struktury materiału.

Autorzy Chen i in. (2025) zastosowali naparzenie do wytwarzania kruszywa sztucznego na bazie mineralnych odpadów przemysłowych, obejmujących żużel karbidowy, szlam borowy oraz osady denne. Surowce te, bogate w reaktywne składniki

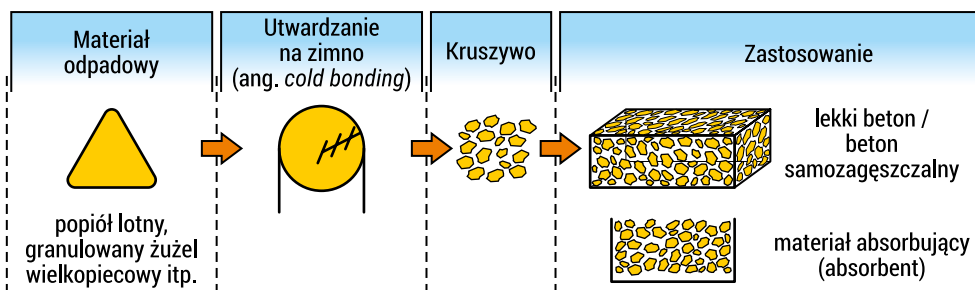
wapniowo-krzemianowe, zostały zmieszane z wodą w ilości ok. 15% masowych, a następnie poddane procesowi hydrotermalnego dojrzewania w środowisku pary wodnej nasyconej. Proces prowadzono w zamkniętym reaktorze hydrotermalnym w temperaturze 200°C przez 9 h. Po zakończeniu etapu hydrotermalnego materiał był suszony w temperaturze 60°C przez 12 h, a następnie rozdrabniany do odpowiednich frakcji kruszywa. Uzyskane kruszywo charakteryzowało się podwyższoną porowatością. Wykazano, że zastosowanie tego typu kruszywa prowadzi do istotnego ograniczenia skurczu autogenicznego betonu.

### 3.3. Procesy niskotemperaturowe

#### 3.3.1. Metoda wiązania na zimno (ang. *cold bonding*)

Produkcja kruszyw sztucznych metodą granulowania na zimno (ang. *cold bonding*) jest procesem prowadzonym w niskiej temperaturze, zazwyczaj w zakresie 20–40°C. Technika ta polega na aglomeracji drobnoziarnistych, wilgotnych cząstek materiałów mineralnych (np. żużła, popiołu lotnego) z zastosowaniem spoiwa hydraulicznego, najczęściej cementu, lub dodatków aktywujących, takich jak wapno palone. Proces realizowany jest poprzez kontrolowane dozowanie wody, po którym mieszanina poddawana jest homogenizacji oraz granulacji w celu uformowania ziaren kruszywa. Ukształtowane granulki poddawane są następnie procesowi utwardzania, prowadzącemu do rozwoju faz wiążących oraz uzyskania wymaganych właściwości wytrzymałościowych gotowego kruszywa (Vali i Bala Murugan, 2020; Tajra i in., 2018 i 2019; Ferraro i in., 2023).

Czas utwardzania granulek wynosi zwykle ponad 28 dni (Rehman i in., 2020). Metoda granulowania na zimno jest uznawana za energooszczędną alternatywę dla procesu spiekania, wymagającą mniejszego zużycia energii i ograniczającą powstawanie zanieczyszczeń wtórnych (Ferraro i in., 2020). Na rysunku 3.3. przedstawiono schemat przebiegu procesu utwardzania na zimno.



RYSUNEK 3.3. Proces produkcji kruszyw sztucznych z odpadów metodą na zimno

ŹRÓDŁO: Ferraro i in., 2020.

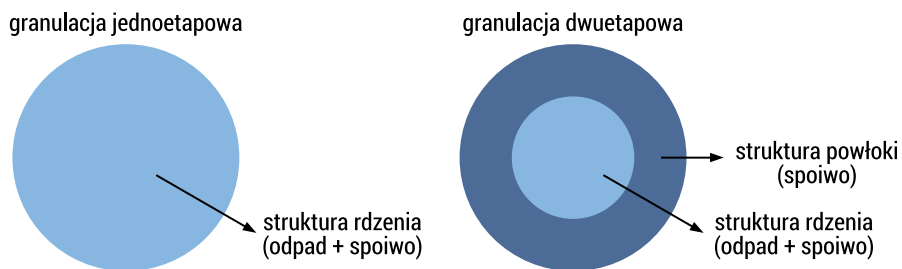
Wytworzenie granulek możliwe jest przy zachowaniu odpowiedniego przebiegu procesu produkcji, poprzedzonego procesami kruszenia i sortowania surowców, a następnie ich dozowania, mieszania, granulacji oraz suszenia. Wyróżnia się następujące rodzaje granulacji, poprzez:

- aglomerację – granulator talerzowy, bębnowy, stożkowy, mieszalnik;
- zagęszczanie – prasowanie walcowe, wytłaczanie, granulacja dynamiczna.

Dobór odpowiedniej metody granulacji oraz rodzaju zastosowanego urządzenia zależą od szeregu czynników. Należą do nich m.in.: właściwości techniczne sprzętu, warunki panujące w środowisku produkcyjnym, charakterystyka materiału wejściowego (w tym jego ilość i cechy fizykochemiczne), a także typ zastosowanego spoiwa. Istotne są również wymagania jakościowe wobec produktu, który ma zostać uzyskany – w szczególności dotyczące jego poziomu wilgotności, rozmiaru i kształtu granulek (Xie i in., 2020; Tajra i in., 2019).

W jednoetapowej granulacji odpady są włączane do matrycy wiążącej w ilości od 50 do 70%, natomiast przy granulowaniu dwuetapowym kruszywo z procesu pierwszego zamyka się w zewnętrznej powłoce spoiwa, które jest w stanie poprawić właściwości technologiczne kruszyw i zachować niską wymywalność substancji toksycznych. Struktura rdzeń-powłoka (ang. *core-shell*) umożliwi uszczelnienie wewnętrzne granulek, zmniejszając tym samym ich nasiąkliwość oraz poprawiając właściwości mechaniczne wytworzonych kruszyw sztucznych.

Jak podają Colangelo i in. (2015), Tajra i in. (2018) oraz Tuncel i Pekmezci (2018), rdzeń granulek stanowi utwardzony odpad, na przykład pochodzenia energetycznego (popiół lotny), otoczony warstwą dodatkowego spoiwa (cementu) stanowiącego zwartą zewnętrzną powłokę o wysokiej gęstości (rysunek 3.4).



RYSUNEK 3.4. Schemat dwuetapowej granulacji o strukturze rdzeń-powłoka

ŹRÓDŁO: Colangelo i in., 2015; Tajra i in., 2018; Tuncel i Pekmezci, 2018.

Tajra i in. (2018) opisali proces produkcji takiego kruszywa poprzez enkapsulację sproszkowanego perlitu ekspandowanego o różnych frakcjach (<125  $\mu\text{m}$  i 2–4 mm) w matrycy złożonej z cementu i popiołu lotnego. Opisywana procedura polegała na umieszczeniu perlitu w granulatorze tarczowym, zwilżeniu go wodą oraz dodaniu suchej mieszanki cementu i popiołu lotnego. W efekcie uzyskano kruszywo o niskiej gęstości objętościowej ziaren (0,88–1,44  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), przy zawartości perlitu

do 50% oraz wytrzymałości na miazdzenie w zakresie od 2,04 do 2,66 MPa. Wysoka powierzchnia właściwa perlitu oraz jego amorficzna struktura pozwalają na sklasyfikowanie go jako materiału pucolanowego, zwiększającego wytrzymałość kruszywa oraz zagęszczającego jego strefę przejściową.

Dodatkowym etapem technologicznym stosowanym w przypadku kruszyw wiązanych na zimno może być poddanie ich procesowi przyspieszonej karbonatyzacji, który zostanie szerzej omówiony w kolejnym rozdziale. W kruszywach wiązanych na zimno matryca mineralna składa się głównie z produktów reakcji hydratacji, takich jak hydraty krzemianu wapnia (C-S-H) oraz fazy AFm i Aft, które wynikają z obecności spoiwa cementowego. Proces karbonatyzacji sprzyja tworzeniu węgla wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ) w warstwie zewnętrznej ziaren kruszywa, co prowadzi do powstania bardziej zagęszczonej struktury powierzchniowej w porównaniu ze strukturą rdzenia. Kruszywa wiązane na zimno i następnie karbonatyzowane charakteryzują się mniej zwartą mikrostrukturą w porównaniu z kruszywami spiekanymi (Tajra i in., 2018).

### 3.3.2. Aktywacja alkaliczna

W produkcji kruszyw sztucznych metodą wiązania na zimno jako środki wiążące mogą być stosowane wodne roztwory krzemianu sodu, wodorotlenku sodu lub ich mieszaniny. W takim przypadku proces utwardzania zachodzi w wyniku aktywacji alkalicznej, która – w zależności od składu chemicznego surowców, w szczególności zawartości wapnia – może prowadzić do reakcji geopolimeryzacji lub reakcji o charakterze pucolanowym. Mechanizm ten jest typowy dla materiałów bogatych w glinokrzemiany, takich jak popioły lotne, żużle hutnicze czy odpady ceramiczne. Zastosowanie roztworów alkalicznych sprzyja intensyfikacji rozpuszczania faz amorficznych, przyspiesza rozwój produktów wiążących oraz umożliwia szybszy przyrost wytrzymałości kruszyw (Chuan Hao i in., 2022).

Proces dojrzewania kruszyw aktywowanych alkalicznie może być prowadzony zarówno w temperaturze otoczenia przez okres od kilku do kilkudziesięciu dni, jak i w warunkach przyspieszonego dojrzewania termicznego. W literaturze często stosuje się temperatury w zakresie 60–80°C, zazwyczaj przez 12–48 h, po uprzednim okresie sezonowania kruszyw w warunkach otoczenia. Podwyższona temperatura sprzyja intensyfikacji procesów rozpuszczania prekursorów glinokrzemianowych oraz polikondensacji i żelowania produktów reakcji. Skutecznie prowadzony proces aktywacji alkalicznej prowadzi do zagęszczenia mikrostruktury kruszyw, ograniczenia porowatości otwartej oraz poprawy właściwości mechanicznych.

Produkcja kruszyw sztucznych metodami aktywacji alkalicznej i geopolimeryzacji polega najczęściej na granulacji drobnodziarnistych surowców mineralnych lub odpadowych z udziałem ciekłego aktywatora alkalicznego, a następnie na ich dojrzewaniu w warunkach umożliwiających rozwój faz wiążących.

Przykładem takiego podejścia są badania Shivaprasada i Dasa (2018), którzy analizowali produkcję kruszyw sztucznych z popiołu lotnego z zastosowaniem aktywacji

alkalicznej. Jako aktywatory zastosowano laboratoryjny roztwór krzemianu sodu o zadanym udziale  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{SiO}_2$  oraz roztwór  $\text{NaOH}$  przygotowany z płatków o czystości 98%, mieszane w odpowiednich proporcjach i sezonowane przez 24 godziny przed użyciem. Granulację prowadzono w granulatorze dyskowym, przy czym roztwór alkaliczny rozpylano na mieszankę w pierwszych trzech minutach procesu. Autorzy porównali trzy reżimy dojrzewania: (a) dojrzewanie w temperaturze otoczenia ( $28 \pm 2$  °C) przy wilgotności względnej ok. 80%, (b) dojrzewanie obejmujące 24 godziny w warunkach otoczenia, a następnie 24 godziny w temperaturze 80°C oraz (c) dojrzewanie z udziałem roztworu alkalicznego, w którym po 24 godzinach odpoczynku próbki poddawano 30-minutowemu kontaktowi z roztworem krzemianu sodu, a następnie sezonowano w warunkach otoczenia. Wyniki badań wykazały, że warunki dojrzewania mają kluczowe znaczenie dla właściwości użytkowych kruszywa, a wpływ parametrów aktywacji alkalicznej (m.in. zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  i wody) ujawnia się w różnym stopniu w zależności od wieku materiału (14–56 dni). Najwyższe wartości wytrzymałości kruszyw oraz najkorzystniejsze parametry strukturalne, uzyskano w przypadku dojrzewania obejmującego etap utwardzania w podwyższonej temperaturze (80°C), co wskazuje na dominującą rolę temperatury w intensyfikacji reakcji geopolimerizacji i wczesnym rozwoju faz wiążących. Dojrzewanie w temperaturze otoczenia prowadziło do wolniejszego przyrostu wytrzymałości, natomiast dojrzewanie z udziałem roztworu alkalicznego sprzyjało dalszemu rozwojowi właściwości w dłuższym okresie, jednak jego wpływ był mniej istotny niż efekt obróbki cieplnej w początkowym etapie utwardzania. Wyniki te potwierdzają, że odpowiednio dobrane warunki dojrzewania, w szczególności zastosowanie krótkotrwałej obróbki termicznej, stanowi kluczowy czynnik decydujący o jakości i trwałości kruszyw w wyniku aktywacji alkalicznej.

Z kolei Bekkeri i in. (2023) analizowali właściwości kruszyw sztucznych otrzymanych w wyniku aktywacji alkalicznej materiałów odpadowych, takich jak popiół lotny i żużel. Autorzy skoncentrowali się na zależnościach pomiędzy mikrostrukturą kruszyw a warunkami ich formowania i dojrzewania. Tak jak Shivaprasad i Das (2018) wykazali, że w przypadku surowców bogatych w wapń powstające fazy wiążące mają charakter hybrydowy, w którym żele typu N–A–S–H współwystępują z fazami C–(A)–S–H. Przyspieszone dojrzewanie w podwyższonej temperaturze sprzyjało poprawie wczesnego rozwoju wytrzymałości oraz ograniczeniu porowatości otwartej, pod warunkiem zachowania odpowiedniej wilgotności i uniknięcia nadmiernego przesuszenia powierzchni granulek, które mogłyby prowadzić do powstawania defektów skurczowych.

### 3.4. Modyfikacje chemiczne i procesowe

Niniejszy podrozdział przedstawia metody produkcji kruszyw zakwalifikowane do tej grupy ze względu na ingerencję w skład chemiczny i/lub przebieg procesu technologicznego. Uwzględniono w nim wytwarzanie kruszyw z zastosowaniem

przyspieszonej karbonatyzacji oraz wykorzystaniem dodatków funkcjonalnych, co ma skutkować modyfikacją mikrostruktury materiału, intensyfikacją procesów wiązania oraz poprawą właściwości fizycznych, mechanicznych i trwałościowych otrzymywanych kruszyw. Procesy te mogą być niezależnymi metodami produkcji kruszyw, ale mogą też być wykorzystane jako proces pośredni lub następczy, po głównym procesie produkcji.

### 3.4.1. Utwardzanie poprzez karbonatyzację

Utwardzanie kruszyw poprzez karbonatyzację to proces technologiczny polegający na kontrolowanej reakcji dwutlenku węgla z zawartymi w materiale składnikami mineralnymi, głównie związkami wapnia, prowadzącej do powstawania węglanów, które zwiększają wytrzymałość mechaniczną i trwałość kruszywa.

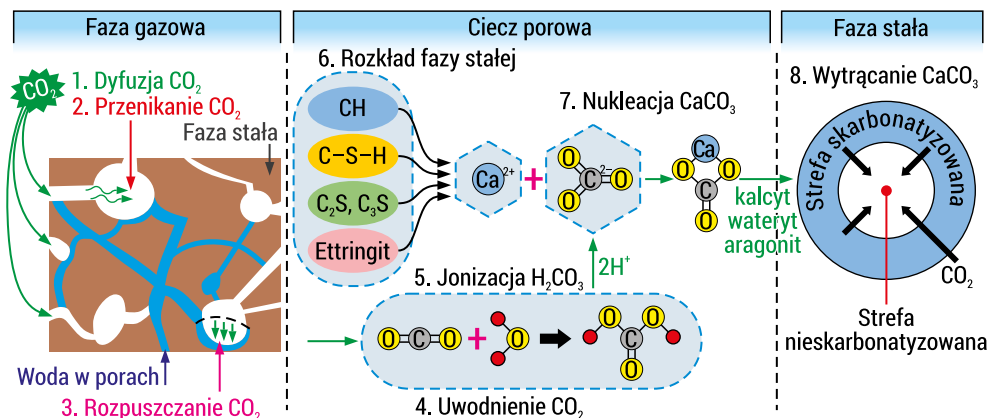
Technologia wychwytywania i utylizacji dwutlenku węgla to rozwiązanie pozwalające na redukcję emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery przy jednoczesnym wykorzystaniu go jako surowca w procesach przemysłowych (Qiu i in., 2020). Proces karbonatyzacji przebiega w różnym tempie, determinowanym przez wiele czynników związanych ze strukturą kruszywa i środowiskiem zewnętrznym, z których najważniejsze to: stężenie CO<sub>2</sub> w powietrzu, wilgotność, temperatura oraz skład chemiczny spoiw (Scrivener i in., 2018).

W warunkach naturalnych CO<sub>2</sub> znajdujące się w atmosferze może powoli przenikać do materiałów i przekształcać się w obecności wody w CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, które to następnie dalej reaguje z produktami alkalicznymi, tworząc węglany i inne substancje. Naturalny proces karbonatyzacji przebiega jednak bardzo wolno – w wyniku tworzenia się warstw węglanowych, które utrudniają dalszą dyfuzję CO<sub>2</sub> w matrycy – stąd też w celu jego przyspieszenia stosuje się wysokie stężenie CO<sub>2</sub> (Liang i in., 2020).

Karbonatyzacja jest stosowana także do poprawy parametrów kruszyw otrzymanych z recyklingu betonu. Obróbka *treating recycled concrete aggregates* (RCA) obejmuje osiem kluczowych etapów, co pokazano na rysunku 3.5.

Na początku CO<sub>2</sub> przenika do luźno związanej zaprawy przez pory lub pęknięcia i rozpuszcza się w wodzie w niej zawartej, wytwarzając kwas węglowy (rysunek 3.5). Następnie jony wapnia, które pojawiają się w wyniku rozpadu wodorotlenku wapnia (Ca(OH)<sub>2</sub>), hydratów krzemianu wapnia (C–S–H), niewodnionych minerałów klinieru cementowego (krzemianu trójwapniowego – alit C<sub>3</sub>S), krzemianu dwuwapniowego (belit C<sub>2</sub>S), uwodnionych faz wapnia typu glinianowego (ettringit AFt), a także hydratów sulfoaluminianu wapnia, reagują z jonami węglanowymi i tworzą węglan wapnia (CaCO<sub>3</sub>) oraz żel krzemionkowy (Kurdowski, 2010; Phung i in., 2016). Węglan wapnia, będący jednym z produktów reakcji, jest termodynamicznie stabilnym i słabo rozpuszczalnym związkiem, wytrącającym się ostatecznie jako kalcyt, wateryt i aragonit w porach i szczelinach kruszywa (Peter i in., 2008; Słomka-Słupik, 2017). W miarę postępu reakcji karbonatyzacji zewnętrzna strona kruszywa sztucznego ulega stopniowej karbonizacji, podczas gdy jego wnętrze pozostaje w zasadzie niezmienione

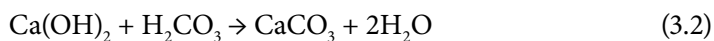
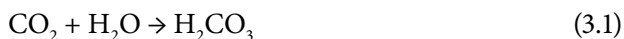
z powodu wytrącania się węglanu wapnia utrudniającego przenikanie dwutlenku węgla. Ze względu na większą twardość i objętość fazy stałej węglanu wapnia w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia lub krzemianu hydratów wapnia zmniejsza się porowatość, a pęknięcia zostają wypełnione, co przyczynia się do poprawy jakości kruzywa sztucznego (Fang i Chang, 2015). Ponadto procesy karbonatyzacji są reakcjami silnie egzotermicznymi (Infante Gomes i in., 2021), co oznacza, że są korzystne z uwagi na niskie zużycie energii.



RYSUNEK 3.5. Procesy reakcji przyspieszonej karbonatyzacji RCA

ŹRÓDŁO: Pu i in., 2021.

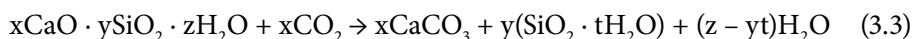
Rozpuszczalność wodorotlenku wapnia w wodzie jest największa spośród wszystkich związków wapnia (Thiery i in., 2007), najłatwiej reaguje on także z CO<sub>2</sub>, co pokazują równania (3.1) i (3.2), w wyniku czego dochodzi do wytrącania się CaCO<sub>3</sub> w porach i szczelinach (Castellote i Andrade, 2008).



Dwutlenek węgla, przenikając do struktury materiału wiążącego, ulega rozpuszczeniu w wodzie porowej, tworząc kwas węglowy (3.1) – zostało to opisane m.in. przez Johannessona i Utgenannta (2001). Związek ten wchodzi następnie w reakcję z Ca(OH)<sub>2</sub>, obecnym jako jeden z głównych produktów hydratacji cementu, co prowadzi do wytrącania trudno rozpuszczalnego węglanu wapnia i wody (3.2), jak wskazali Zivica i Bajza (2001). Decydującym czynnikiem wpływającym na tempo karbonatyzacji jest szybkość dyfuzji CO<sub>2</sub> do wnętrza materiału. Wraz z przebiegiem tego procesu na powierzchni ziaren wodorotlenku wapnia zaczyna tworzyć się cienka warstwa węglanu wapnia, która z czasem ogranicza dalszy dostęp dwutlenku węgla, prowadząc do stopniowego spowolnienia całej reakcji (Navarro-Rodriguez i in.,

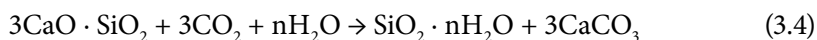
2023; Franus, 2023). Najlepsze warunki występują wtedy, kiedy na powierzchni kapilar obecna jest warstewka wody, w której szybko dyfundujący CO<sub>2</sub> (3.1) rozpuszcza się i reaguje z jonami wapnia (Kurdowski, 2010).

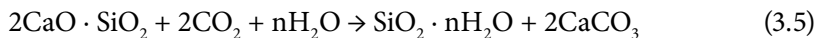
Podczas karbonatyzacji mogą wytworzyć się różne typy polimorficzne węgla wapnia (Kurdowski, 2010). Typ polimorfu węgla wapnia zależy głównie od dominacji czynników kinetycznych i termodynamicznych (Shah i in., 2018). W przypadku, gdy czynniki kinetyczne przeważają, węgiel wapnia wytrąca się najpierw jako aragonit lub wateryt, przekształcając się ostatecznie w kalcyt, który jest bardziej stabilnym polimorfem. Jeśli jednak w procesie reakcji dominują czynniki termodynamiczne, węgiel wapnia wytrąci się bezpośrednio do formy kalcytu (Franus, 2023). Hydraty krzemianu wapnia (C–S–H), będące dominującym objętościowo produktem hydratacji cementu stanowiącym 60–70% objętości wszystkich produktów hydratacyjnych (Scrivener i Nonat, 2011), wykazują również zdolność do reagowania z dwutlenkiem węgla (Sevelsted i Skibsted, 2015; Groves i in., 1990; Arandigoyen i in., 2006). Proces karbonatyzacji C–S–H zachodzi zazwyczaj po znacznym wyczerpaniu się wodorotlenku wapnia (Jang i Lee, 2016). Karbonatyzacja C–S–H prowadzi do wytworzenia kryształów węgla wapnia i bezpostaciowego żelu krzemionkowego, co pokazuje równanie (3.3), i zachodzi etapowo – najpierw poprzez zmniejszenie ilości jonów wapnia, a następnie poprzez rekrytalizację wtórnych produktów karbonatyzacji (Morandeu i in., 2014).



Stopień karbonatyzacji zależy w dużym stopniu od początkowego stosunku Ca/Si w fazie C–S–H (Black i in., 2008). Gdy faza C–S–H ulega karbonatyzacji, stosunek Ca/Si zmniejsza się i faza staje się porowata, przypominając amorficzną krzemionkę (Kunther i in., 2016; Jennings, 2008). Szybkość rozkładu C–S–H w wyniku reakcji karbonatyzacji wzrasta wraz ze zmniejszaniem się stosunku Ca/Si C–S–H (Sevelsted i Skibsted, 2015), podczas gdy ilość CaCO<sub>3</sub> powstającego w wyniku karbonatyzacji C–S–H maleje (Black i in., 2007). Objętość niekarbonizowanego C–S–H jest większa niż żelu krzemionkowego, jednak wytrącanie węgla wapnia może zrekompensować utratę objętości, w związku z czym całkowita objętość kruszyw pozostaje zasadniczo niezmienną (Morandeu i in., 2014). Minerale fazowe klinkieru cementowego, takie jak krzemian trójwapniowy (C<sub>3</sub>S), krzemian dwuwapniowy (C<sub>2</sub>S), glinian trójwapniowy (C<sub>3</sub>A), glinoferryt czterowapniowy (C<sub>4</sub>A) i glinoferryt tetracalcium (C<sub>4</sub>AF), również wykazują podatność na proces karbonatyzacji (Wang i Chang, 2019; Chen i in., 2023; Juenger i Jennings, 2001).

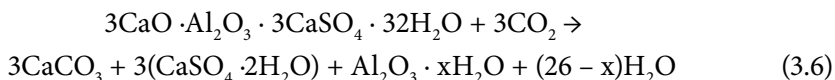
Jang i Lee (2016) przeprowadzili badania dotyczące karbonatyzacji cementu portlandzkiego o wysokiej zawartości belitu, wykazując, że reakcja tego materiału z dwutlenkiem węgla prowadzi do zagęszczenia mikrostruktury oraz zwiększenia jego zdolności do sekwestracji CO<sub>2</sub>, zgodnie z równaniami (3.4) i (3.5):





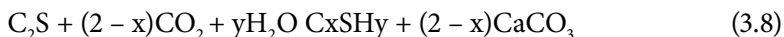
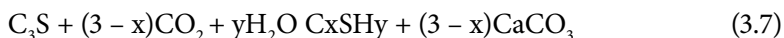
Coraz większą uwagę poświęca się natomiast reaktywności faz glinianowych układu cementowego wobec dwutlenku węgla. Oprócz szeroko opisywanych procesów karbonatyzacji portlandytu ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) i żelu C–S–H wykazano, że również ettringit (AFt) oraz fazy typu AFm ulegają karbonatyzacji, nawet w warunkach niskiej aktywności  $\text{CO}_2$ . Nishikawa i in. (1992) przeprowadzili analizę równowagi termodynamicznej układu cementowego, wykazując, że ettringit charakteryzuje się progiem reaktywności już na poziomie  $5,50 \times 10^{-8}$ , co wskazuje na możliwość jego karbonatyzacji nawet przy bardzo niskim stężeniu tego gazu w środowisku porowym. Reakcja ta prowadzi zaś do degradacji ettringitu i powstania wtórnych produktów, takich jak węglan wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ), gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) oraz amorficzny żel glinowy ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), przy jednoczesnym zakwaszeniu mikrośrodowiska porowego (Nishikawa i in., 1992; Chen i in., 2019).

Ettringit ulega rozkładowi w konsekwencji reakcji z dwutlenkiem węgla, w wyniku której powstają gips i żel glinowy, co pokazano w równaniu (3.6):



Na przyspieszoną karbonatyzację w reaktorze wsadowym wyposażonym w automatyczny system dostarczania  $\text{CO}_2$  w warunkach ciśnienia bliskiego atmosferycznemu mają wpływ: prędkość obrotowa i stopień napełnienia reaktora, temperatura w reaktorze, czas, wilgotność względna, ciśnienie gazu oraz stężenie  $\text{CO}_2$  (Brück i in., 2018).

Przyspieszona karbonatyzacja może być również zastosowana do utwardzania bezcementowych sztucznych kruszyw wytwarzanych z odpadów, takich jak żużel stalowniczy – produkt uboczny procesu produkcji stali. Zasadowy żużel, stanowiący ok. 70% rocznej produkcji żużła stalowniczego (Quaghebeur i in., 2015), charakteryzuje się niską reaktywnością hydratacyjną oraz znaczną zawartością wolnego tlenku wapnia, co ogranicza jego wykorzystanie w materiałach budowlanych na bazie cementu. Wysoka zdolność żużła do wiązania  $\text{CO}_2$  wynika natomiast głównie z dużej zawartości  $\text{CaO}$  (Ghouleh i in., 2017; Liu i in., 2016). Karbonatyzacja powoduje, że możliwe staje się przekształcenie tego materiału, aktywowanego  $\text{CO}_2$ , w węglan (Rostami i in., 2012):

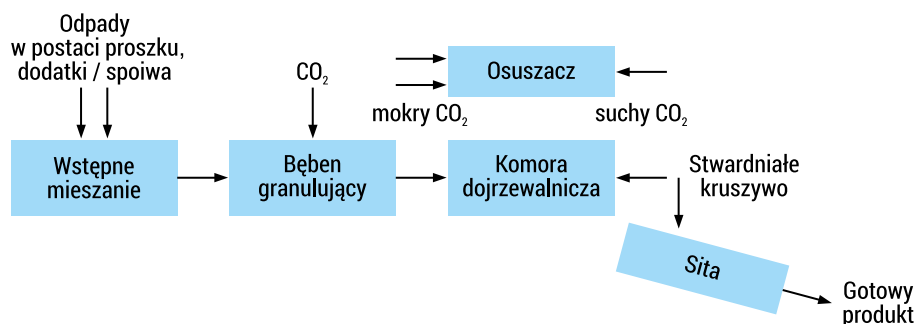


Istnieją dwie główne metody karbonatyzacji kruszyw: karbonatyzacja synchroniczna (CC), stosowana zarówno podczas, jak i po granulacji, oraz karbonatyzacja następcza (AC), przeprowadzana jedynie po granulacji.

Podczas karbonatyzacji synchronicznej wprowadza się do granulatora pod ciśnieniem atmosferycznym strumień  $\text{CO}_2$  o czystości 99,9% podczas procesu granulacji kruszyw. Karbonatyzację następczą przeprowadza się z kolei po wytworzeniu

kruszyw, w kontrolowanych warunkach, gdzie stężenie CO<sub>2</sub> wynosi ok. 20%, wilgotność względna 65%, a temperatura 20°C. Metoda AC okazuje się efektywnym sposobem poprawy właściwości kruszyw – ich wytrzymałość wzrasta nawet dwukrotnie w porównaniu do próbek kontrolnych, które poddawano dojrzewaniu bez dostępu CO<sub>2</sub>. Zmiany temperatury wpływają na rozpuszczalność CO<sub>2</sub>, szybkość rozpuszczania wapnia, proces zarodkowania oraz wzrost produktów reakcji (Yadav i Mehra, 2017).

Rysunek 3.6 przedstawia zintegrowany proces produkcji kruszyw sztucznych oparty na wykorzystaniu materiałów odpadowych i przyspieszonej karbonatyzacji z udziałem dwutlenku węgla. Technologia ta polega na etapowym przekształcaniu surowców pylistych i spoiw w granulowany materiał o odpowiednich właściwościach fizyczno-mechanicznych. Proces rozpoczyna się w komorze wstępnego mieszania (premikserze), do której trafiają odpady proszkowe, spoiwa (np. wapno, cement lub popioły) oraz woda. Celem tego etapu jest uzyskanie jednorodnej masy o odpowiednich parametrach plastycznych i reaktywności chemicznej. Mieszanka surowcowa kierowana jest następnie do bębna granulującego (ang. *pelletising drum*), w którym następuje proces aglomeracji i kształtowania ziaren w formę granulek. Na tym etapie do układu wprowadzany jest gazowy CO<sub>2</sub>, inicjujący proces karbonatyzacji w warunkach wilgotnych. W wyniku reakcji pomiędzy jonami wapnia (Ca<sup>2+</sup>) i rozpuszczonym CO<sub>2</sub> dochodzi do wytworzenia węglanu wapnia (CaCO<sub>3</sub>), który częściowo stabilizuje strukturę tworzącego się kruszywa.



RYSUNEK 3.6. Schemat procesu produkcji kruszyw podczas karbonatyzacji synchronicznej

ŹRÓDŁO: Gunning i in., 2009.

Kolejnym etapem jest komora dojrzewania (ang. *curing chamber*), w której w warunkach podwyższonej wilgotności i kontrolowanej temperatury zachodzą dalsza karbonatyzacja oraz utwardzanie struktury kruszywa. Produktem ubocznym powstałym na tym etapie jest wilgotny gaz CO<sub>2</sub>, kierowany następnie do osuszacza (ang. *dehumidifier*), w którym odzyskuje się suche CO<sub>2</sub>. Dzięki temu możliwe jest jego ponowne wprowadzenie do procesu, co zwiększa efektywność obiegu i redukuje straty gazu.

Utwardzone kruszywa opuszczają komorę i trafiają na przesiewacz (ang. *screen*), gdzie poddawane są klasyfikacji ziarnowej. W rezultacie uzyskuje się gotowy materiał o zróżnicowanej granulacji (ang. *graded products*), który może zostać wykorzystany w budownictwie.

Opisana technologia pozwala nie tylko na zagospodarowanie odpadów przemysłowych, ale również na trwałe związanie CO<sub>2</sub> w strukturze kruszywa, co czyni ją szczególnie atrakcyjną w kontekście strategii ograniczania emisji dwutlenku węgla i rozwoju niskoemisyjnych materiałów budowlanych.

### 3.4.2. Zastosowanie dodatków funkcjonalnych

W technologii wytwarzania kruszyw sztucznych istotną rolę odgrywają tzw. dodatki funkcjonalne, których zadaniem jest celowa modyfikacja przebiegu procesów fizykochemicznych zachodzących podczas formowania i utwardzania ziaren. W odróżnieniu od klasycznych spoiw dodatki te nie pełnią funkcji głównego składnika wiążącego, lecz wpływają na rozwój porowatości, mikrostrukturę, kinetykę reakcji oraz właściwości użytkowe kruszyw, takie jak gęstość, wytrzymałość mechaniczna, nasiąkliwość czy trwałość.

Jedną z najczęściej opisywanych grup dodatków funkcjonalnych są środki porotwórcze, stosowane głównie w technologiach spiekania oraz modyfikacjach termicznych. Do tej grupy zalicza się m.in. węgiel krzemu (SiC), który w podwyższonej temperaturze ulega utlenieniu, prowadząc do wydzielania gazów (CO i CO<sub>2</sub>) sprzyjających ekspansji struktury ziaren. Mechanizm ten umożliwia wytwarzanie kruszyw o wysokiej porowatości zamkniętej i obniżonej gęstości objętościowej, przy jednoczesnym zachowaniu ciągłej, zeszlonej powłoki zewnętrznej. Zastosowanie SiC jako dodatku porotwórczego w produkcji kruszyw z popiołów lotnych oraz osadów przemysłowych zostało potwierdzone m.in. w pracach Molinari i in. (2020), gdzie wykazano istotny wpływ jego zawartości na stopień spienienia, rozkład porów oraz wytrzymałość kruszywa po spiekaniu w temperaturach rzędu 1050–1200°C.

Alternatywną grupę dodatków porotwórczych stanowią związki chemiczne ulegające rozkładowi termicznemu z wydzieleniem gazów, takie jak wodorowęglan sodu (NaHCO<sub>3</sub>). W przeciwieństwie do SiC NaHCO<sub>3</sub> rozkłada się w znacznie niższych temperaturach (powyżej ok. 100–200°C), co umożliwia jego zastosowanie również w procesach niskotemperaturowych lub jako dodatku wspomagającego ekspansję w początkowych fazach nagrzewania. Badania wskazują, że kontrolowany rozkład NaHCO<sub>3</sub> może prowadzić do powstania bardziej jednorodnej struktury porowatej, jednak nadmierna ilość tego dodatku sprzyja tworzeniu porów otwartych i spadkowi wytrzymałości mechanicznej kruszywa (Sun i in., 2024).

Odrębną kategorię stanowią dodatki polimerowe, wśród których szczególne znaczenie w technologiach wiązania na zimno i granulacji ma lateks styrenowo-butadienowy (SBR). Dodatek SBR nie inicjuje procesów porotwórczych, lecz modyfikuje właściwości reologiczne mieszanki oraz mikrostrukturę matrycy wiążącej. W kruszywach

wiązanych na zimno SBR sprzyja tworzeniu elastycznej fazy polimerowo-mineralnej, która ogranicza propagację mikropeknięć, zmniejsza nasiąkliwość oraz poprawia odporność na uszkodzenia mechaniczne. W literaturze wykazano, że nawet niewielki udział lateksu SBR (rzędu kilku procent masowych w stosunku do spoiwa) może prowadzić do istotnego wzrostu wytrzymałości na miazdzenie i poprawy trwałości kruszyw produkowanych z popiołów lotnych i żużli hutniczych metodą *cold bonding* (Patel i in., 2019)

Zastosowanie dodatków funkcjonalnych w produkcji kruszyw sztucznych pozwala zatem na świadome kształtowanie ich struktury i właściwości, niezależnie od samego składu surowcowego. Odpowiedni dobór rodzaju dodatku, jego ilości oraz etapu wprowadzenia do procesu technologicznego umożliwia optymalizację parametrów kruszywa pod kątem konkretnego zastosowania, a jednocześnie sprzyja ograniczeniu energochłonności procesu i lepszemu wykorzystaniu surowców odpadowych. W tym kontekście dodatki funkcjonalne stanowią istotny element nowoczesnych modyfikacji parametrów fizykochemicznych oraz procesowych w coraz to szerszym zastosowaniu i przeznaczeniu kruszyw sztucznych.

### 3.5. Podsumowanie i porównanie metod produkcji kruszyw sztucznych

W literaturze przedmiotu najczęściej opisywane są dwie główne metody wytwarzania kruszyw sztucznych: spiekanie (ang. *sintering*) oraz wiązanie na zimno (ang. *cold bonding*). W tabeli 3.1 przedstawiono przegląd przykładów wykorzystania wybranych metod produkcji kruszyw sztucznych wraz z zestawieniem wykorzystywanych surowców i dodatków do produkcji sztucznych kruszyw.

Dobór odpowiednich surowców i dodatków stanowi kluczowy czynnik determinujący właściwości końcowe sztucznych kruszyw. Najczęściej stosowanym materiałem bazowym w analizowanych badaniach był popiół lotny, którego popularność wynika z szerokiej dostępności oraz korzystnych właściwości pucolanowych. Inne stosowane odpady, takie jak popiół lotny, osady ściekowe i przemysłowe, glina, żużel czy odpady betonowe, również wykazują potencjał jako komponenty bazowe do produkcji kruszyw alternatywnych. Ich odpowiednie skomponowanie z dodatkami umożliwia uzyskanie korzystnych parametrów mechanicznych i fizycznych. Dodatki stosowane w procesach wytwórczych pełnią różne funkcje – od aktywacji reakcji chemicznych po poprawę struktury i redukcję masy właściwej. Szczególnie istotne są aktywatory alkaliczne, takie jak wodorotlenek sodu (NaOH) i krzemian sodu ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), które są niezbędne do procesu geopolimeryzacji. Ich stężenie znacząco wpływa na wytrzymałość końcową – przykładowo najlepsze rezultaty uzyskano przy 8M i 12M roztworach NaOH, co wskazuje na potrzebę precyzyjnej kontroli parametrów chemicznych.

TABELA 3.1. Zestawienie popularnie wykorzystywanych surowców i dodatków do produkcji kruszyw sztucznych oraz metody ich wytwarzania

Autor	Technologia	Proces	Surowce	Dodatki	Kluczowe wyniki
Kwek i in., 2022	Obróbka wysokotemperaturowa	spiekanie	popiół i osady	aktywator alkaliczny (NaOH i Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	gęstość może być obniżona do 1,18 kg/m <sup>3</sup> ; wytrzymałość porównywalna z betonem lekkim
Kwek i Awang, 2021			popiół palmowy	aktywator alkaliczny (NaOH i Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	wytrzymałość odpowiednia do zastosowań w betonie lekkim
Li i in., 2020			osady ściekowe	pył szklany	dobry dodatek pyłu szklanego redukuje absorpcję wody
Ren i in., 2020			popiół lotny i glina	cząstki koksowe	cząstki niespalonego węgla redukują gęstość pozorną
Chien i in., 2020			osady przemysłowe i glina	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> redukuje gęstość właściwą i temperaturę wypalania
Abdullah i in., 2021	Obróbka niskotemperaturowa	cold bonding	popiół lotny	aktywator alkaliczny (NaOH i Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	stężenie molowe NaOH wpływa na wytrzymałość, optymalne wyniki przy 12M NaOH
Risdanareni i in., 2020			popiół lotny	roztwór NaOH	najlepsza wytrzymałość przy 8M NaOH
Rehman i in., 2020			popiół lotny i żużel	cement i aktywator geopolimerowy	kruszywa na bazie cementu posiadają wysoką wytrzymałość
Vali i Bala Murugan, 2019			popiół lotny, granulowany żużel wielkopieczowy, wapno hydratyzowane	włókna szklane	kruszywa spełniają wymagania dla komponentów konstrukcyjnych
Patel i in., 2019			popiół lotny	lateks styrenowo-butadienowy	wytrzymałość większa niż w tradycyjnych lekkich betonach
Tang i in., 2019			odpady betonowe i żużel granulowany	cement i granulowany żużel wielkopieczowy	dobry dodatek cementu lub żużla wielkopieczowego poprawia wytrzymałość

Autor	Technologia	Proces	Surowce	Dodatki	Kluczowe wyniki
Wang i in., 2022	Procesy hydrotermalne	autoklawizacja	odpady poflotacyjne, popiół lotny, cement	aktywator alkaliczny (NaOH i Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	wzrost wytrzymałości z 7,61 do 10,20 MPa; zmniejszenie absorpcji wody
Wang i in., 2020a			odpady poflotacyjne, popiół lotny	wapno palone	wysoka wytrzymałość

ŹRÓDŁO: opracowanie własne i na podstawie Chuan Hao i in., 2022.

Dodatki takie jak pył szklany przyczyniają się natomiast do redukcji absorpcji wody, co poprawia trwałość materiału. Z kolei cząstki niespalonego węgla i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pozwalają na obniżenie gęstości właściwej i temperatury wypalania, czyniąc cały proces bardziej energooszczędnym. Włókna szklane, lateks styrenowo-butadienowy (SBR) oraz dodatki cementowe i żużlowe (GGBS) wpływają pozytywnie na wytrzymałość, co czyni wytworzone kruszywa odpowiednimi do zastosowań konstrukcyjnych.

Zastosowanie cementu i granulowanego żużla wielkopiecowego (GGBS) przy wiązaniu na zimno pozwala zaś na osiągnięcie wysokiej wytrzymałości, nawet w przypadku wykorzystania odpadów, takich jak beton z recyklingu czy żużel granulowany. W badaniach, w których zastosowano autoklawizację wraz z dodatkiem cementu i wapna palonego, uzyskano najwyższe wartości wytrzymałości oraz znaczne ograniczenie nasiąkliwości, co świadczy o skuteczności tej metody w połączeniu z odpowiednimi dodatkami (Chuan Hao i in., 2022).

## 4. Wpływ karbonatyzacji na właściwości kruszyw sztucznych z odpadami

### 4.1. Kruszywa sztuczne z wykorzystaniem odpadów betonowych

Karbonatyzacja materiałów cementowych jest naturalnym procesem zachodzącym podczas eksploatacji betonu, związanym z reakcją dwutlenku węgla z obecnymi w matrycy cementowej związkami alkalicznymi, głównie portlandytem  $\text{Ca(OH)}_2$ , wolnym tlenkiem wapnia ( $\text{CaO}$ ) oraz częściowo fazą C-S-H (uwodnionymi krzemianami wapnia) (Lagerblad, 2005; Mądrowski i in., 2013).

Proces karbonatyzacji może zachodzić również w przypadku odpadów gruzobetonowych pochodzących z recyklingu, które pomimo zakończenia eksploatacji pierwotnego elementu betonowego nadal zawierają reaktywne fazy mineralne zdolne do wiązania  $\text{CO}_2$  (Mao i in., 2015).

W związku z generowaniem odpadów betonowych na ogromną skalę produkcja kruszyw sztucznych z wykorzystaniem tego typu materiałów stanowi rozwiązanie wpisujące się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym, umożliwiając jednocześnie ograniczenie składowania odpadów, zmniejszenie zużycia surowców naturalnych oraz częściową sekwestrację dwutlenku węgla (Yaphary i in., 2021; Chen i in., 2023).

Jak szerzej opisano w poprzednim rozdziale (3.4.1), proces karbonatyzacji prowadzi do powstawania węglanu wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ), który uszczelnia mikrostrukturę materiału, zmniejsza porowatość i nasiąkliwość oraz przyczynia się do poprawy właściwości mechanicznych kruszyw sztucznych (Ghouleh i in., 2017; Pan i in., 2017; Zhang i in., 2020). Przebieg procesu karbonatyzacji jest uzależniony od parametrów środowiskowych oraz właściwości samego materiału. Znaczenie w przypadku tego procesu mają temperatura, wilgotność względna, stężenie i ciśnienie  $\text{CO}_2$ , a ponadto wielkość cząstek materiału, jego stopień rozdrobnienia oraz czas ekspozycji na karbonatyzację (Liu i in., 2020; Kaliyavaradhan i Ling, 2017; Tam i in., 2020). Fernández Bertos i in. (2004) wskazali, że najbardziej efektywna karbonatyzacja materiałów cementowych i odpadowych zawierających związki wapnia zachodzi przy wilgotności względnej utrzymywanej w komorze na poziomie 50–70%, niewielkim nadciśnieniu  $\text{CO}_2$  oraz wysokiej zawartości reaktywnego  $\text{CaO}$  i rozwiniętej powierzchni właściwej materiału. Według tych autorów warunki takie sprzyjają zwiększeniu stopnia sekwestracji  $\text{CO}_2$ , poprawie stabilizacji metali ciężkich oraz uszczelnieniu mikrostruktury

materiału poprzez wytrącanie kalcytu. Autorzy podkreślili również, że zarówno nadmierna zawartość wody, jak i zbyt duże zagęszczenie struktury mogą ograniczać dyfuzję  $\text{CO}_2$  do wnętrza materiału.

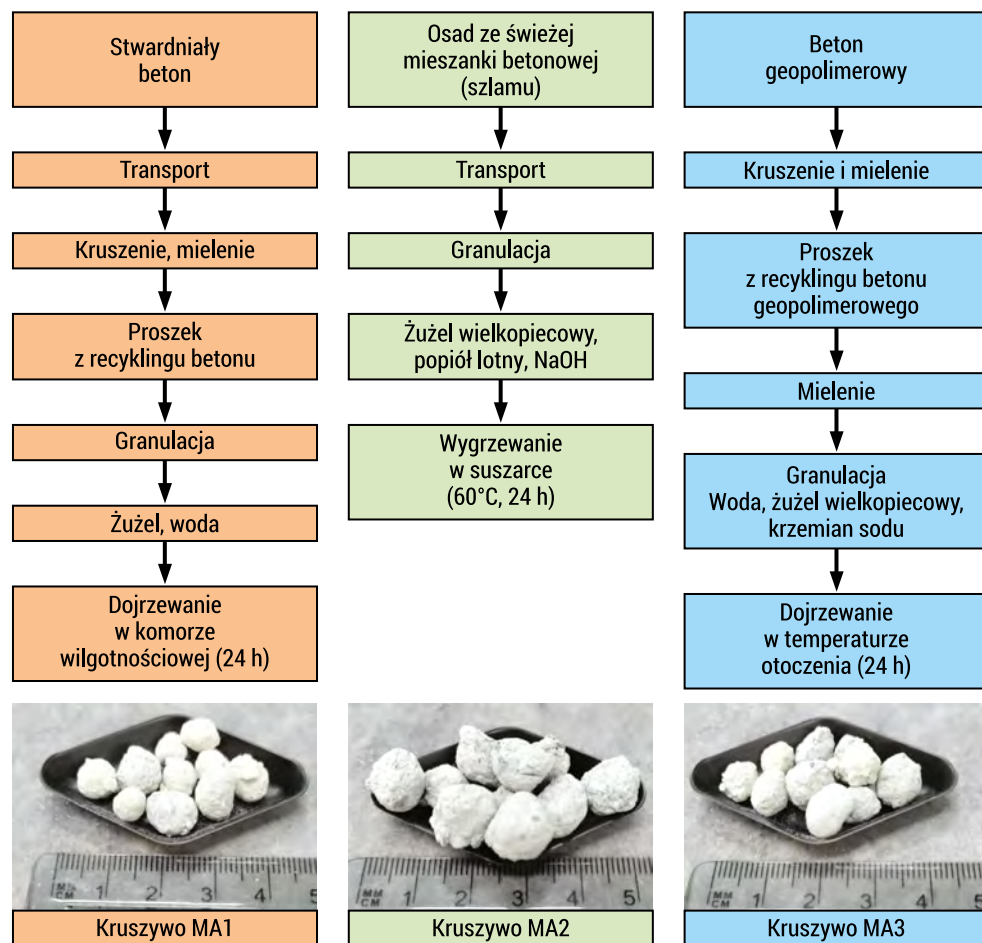
Zbliżone zależności opisali również Rostami i in. (2012), analizując proces wczesnej karbonatyzacji zaczynów cementowych. Autorzy wykazali, że częściowe obniżenie wilgotności kompozytu podczas ekspozycji na niemal czysty  $\text{CO}_2$  pod ciśnieniem 0,15 MPa sprzyjało dyfuzji gazu do wnętrza materiału oraz przyspieszało tworzenie produktów karbonatyzacji, głównie kalcytu. Jednocześnie nadmierna utrata wilgoci ograniczała dalszy przebieg hydratacji cementu. Z tego względu po zakończeniu krótkotrwałej karbonatyzacji, prowadzonej przez 2 h, próbki poddawano ponownemu uwodnieniu w celu umożliwienia dalszego rozwoju fazy C–S–H. Według autorów najlepsze efekty uzyskiwano przy krótkim czasie ekspozycji na  $\text{CO}_2$  oraz jednoczesnym zachowaniu możliwości dalszej hydratacji materiału, co prowadziło do uzyskania zwartej mikrostruktury i wysokiej wytrzymałości po 28 dniach dojrzewania. Analogiczne mechanizmy mogą zachodzić również w przypadku kruszyw sztucznych na bazie materiałów cementowych.

Odmienne podejście zaprezentowali Yaphary i współpracownicy (2021), wykorzystując do procesu karbonatyzacji mieszaninę świeżych osadów powstających po produkcji betonu towarowego (stanowiących 70% masy surowcowej) oraz żuźla wielkopieczowego (30% m.s.). Odpady poddano mieleniu i granulacji, a następnie utwardzaniu przez 14 dni w atmosferze zawierającej 20%  $\text{CO}_2$ . Proces karbonatyzacji prowadził do intensywnego tworzenia  $\text{CaCO}_3$ , który wypełniał pory w strukturze granulatów, zmniejszając ich nasiąkliwość oraz poprawiając właściwości mechaniczne. Autorzy wykazali również, że karbonatyzowane kruszywo osiągało wytrzymałość ok. 2,31 MPa, wyższą niż tradycyjne kruszywo lekkie LECA wypalane w temperaturze 1100–1200°C (1,84 MPa). Zwiększenie wytrzymałości wiązano przede wszystkim z uszczelnieniem struktury materiału przez produkty karbonatyzacji oraz zmniejszeniem jego porowatości (Liu i in., 2023).

Inaczej proces produkcji kruszyw prowadzili Kursula i współpracownicy (2022), którzy wykorzystali drobno zmielone odpady betonowe z dodatkiem żuźla kadziowego (0–30% m.s.). Karbonatyzację prowadzono przez 24 godziny w atmosferze zawierającej 20%  $\text{CO}_2$ , w temperaturze 20°C i przy wilgotności względnej 70%. Interesujący jest fakt, że karbonatyzacja prowadziła aż do kilkukrotnego zwiększenia wytrzymałości kruszyw oraz obniżenia ich nasiąkliwości do poziomu poniżej 20% masy. Jednocześnie stwierdzono, że najwyższy stopień karbonatyzacji nie był uzyskiwany przy największym udziale żuźla, mimo że zwiększona zawartość tego dodatku sprzyjała poprawie parametrów wytrzymałościowych. Do podobnych wniosków doszli Liu i Li (2023), którzy wskazali, że nadmierne zagęszczenie mikrostruktury materiału, wynikające z intensywniejszych procesów hydratacji, ograniczało dyfuzję  $\text{CO}_2$  do wnętrza granulatów.

W badaniu przeprowadzonym przez Kursulę i in. (2024) drobno zmielone odpady betonowe pochodzące z zakładów produkcji betonu towarowego, prefabrykacji oraz przeróbki betonów geopolimerowych wykorzystano jako surowce

do produkcji kruszyw sztucznych. W charakterze dodatku zastosowano żużel wielkopiecowy oraz popiół lotny, natomiast jako spoiwa pomocnicze wykorzystywano wodę, 12-molowy roztwór NaOH lub 3% roztwór krzemianu sodu. Utwardzanie kruszyw prowadzono w różnych warunkach, obejmujących dojrzewanie powietrzne, podwyższoną wilgotność oraz karbonatyzację w atmosferze CO<sub>2</sub>. Na rysunku 4.1 przedstawiono schemat produkcji poszczególnych typów kruszyw z odpadami, dojrzewających w różnych warunkach.



RYSUNEK 4.1. Sposoby produkcji kruszyw z odpadów z gruzu betonowego, gruzu geopolimerowego oraz żużla wielkopiecowego

ŹRÓDŁO: Kursula i in., 2024.

Wyniki badań Kursuli i in. (2024) wykazały, że karbonatyzacja znacząco poprawiała właściwości mechaniczne kruszyw oraz prowadziła do obniżenia ich nasiąkliwości w porównaniu z materiałami dojrzewającymi w warunkach tradycyjnych.

Opisane przykłady wskazują więc, że o efektywności procesu karbonatyzacji decydują nie tylko parametry procesu, takie jak stężenie CO<sub>2</sub> czy temperatura, ale również skład surowcowy materiału oraz jego mikrostruktura.

W przeprowadzonych przez Infante Gomes i in. (2021) badaniach obserwowano wzrost wytrzymałości materiałów nawet o ok. 15–25% oraz redukcję nasiąkliwości kruszyw recyklingowych dochodzącą do ok. 30% masy, co wiązano przede wszystkim z uszczelnieniem mikrostruktury przez produkty karbonatyzacji, głównie CaCO<sub>3</sub>. Autorzy wskazywali również na zmniejszenie porowatości oraz poprawę strefy przejściowej ITZ pomiędzy zaczynem cementowym a ziarnami karbonatyzowanego kruszywa. Jednocześnie podkreślono, że skala uzyskiwanych zmian była silnie uzależniona od rodzaju zastosowanego odpadu mineralnego, w szczególności zawartości reaktywnych faz cementowych obecnych w recyklingowych odpadach betonowych, a także parametrów procesu karbonatyzacji oraz stopnia wcześniejszej hydratacji materiału. W niektórych przypadkach również nadmierne uszczelnienie powierzchni materiału ograniczało dalszą dyfuzję CO<sub>2</sub> do wnętrza struktury, zmniejszając efektywność procesu karbonatyzacji.

Dokładniej zjawisko to opisali Chen i in. (2023), którzy zwrócili uwagę, że podczas procesu karbonatyzacji na zewnętrznej powierzchni ziaren kruszywa tworzy się zwarta „struktura skorupy”, zbudowana głównie z produktów karbonatyzacji uszczelniających mikrostrukturę materiału. Autorzy stwierdzili, że połączenie dojrzewania powietrznego i karbonatyzacji prowadziło do wzrostu wytrzymałości granulátów o ok. 9% w porównaniu z próbkami dojrzewającymi wyłącznie w warunkach powietrznych. W niektórych przypadkach maksymalna zdolność pochłaniania CO<sub>2</sub> osiągnęła 16,4%, przy jednoczesnym ograniczeniu nasiąkliwości do 15,6–18,7% oraz zwiększeniu gęstości granulátów do 921–1103 kg/m<sup>3</sup>. Analizy XRD i FT-IR potwierdziły, że głównym produktem karbonatyzacji był kalcyt (CaCO<sub>3</sub>), odpowiedzialny za uszczelnienie struktury materiału. Autorzy wykazali również, że stosunek wody do substancji stałej miał istotny wpływ na ilość i stopień krystalizacji produktów karbonatyzacji. Materiały o wysokim stosunku w/s charakteryzowały się większą transformacją wapnia oraz wyższą zdolnością pochłaniania CO<sub>2</sub>, ale jednocześnie wykazywały większą podatność na spękania. Z kolei próbki o niskim stosunku w/s cechowały się ograniczonym przebiegiem karbonatyzacji oraz niższą wytrzymałością mechaniczną.

Kruszywa sztuczne mogą zazwyczaj absorbować kilka procent CO<sub>2</sub> w odniesieniu do swojej masy. Liu i in. (2024a) udowodnili, że poziom sekwestracji CO<sub>2</sub> może osiągać niemal 4% masy całkowitej kruszywa, przy jednoczesnym ograniczeniu migracji metali ciężkich oraz poprawie stabilności chemicznej materiału. Bardziej szczegółową analizę rozkładu produktów karbonatyzacji w strukturze granulátów przedstawili Jiang i Ling (2020), którzy zaobserwowali występowanie charakterystycznej dwuwarstwowej struktury typu *core-shell*. Interesujący jest fakt, że absorpcja CO<sub>2</sub> wynosiła ok. 11% w warstwie zewnętrznej granulátów i nieco ponad 7% w ich rdzeniu. W rdzeniu obecne były włóknista faza C–S–H oraz duże kryształy portlandytu, natomiast warstwa powierzchniowa składała się głównie z romboedrycznych kalcytu i aragonitu.

Potwierdzeniem tego mogą być badania Shi i in. (2019), którzy zaobserwowali, że kruszywa wytworzone z drobno zmielonej zaprawy pozyskanej z recyklingu odpadów betonowych, utwardzane w atmosferze CO<sub>2</sub>, osiągały wyższą wytrzymałość oraz niższą nasiąkliwość niż kruszywa dojrzewające w warunkach standardowych. Po 24 godzinach karbonatyzacji nasiąkliwość kruszyw była średnio o 19,2% niższa, co wiązano z powstawaniem produktów karbonatyzacji wypełniających pory materiału i prowadzących do zmniejszenia jego porowatości wewnętrznej. Zastanawiające jest to, że CO<sub>2</sub> reagował nie tylko z produktami hydratacji cementu, ale także z fazami nieuwodnionymi, takimi jak C<sub>3</sub>S i C<sub>2</sub>S, prowadząc do tworzenia zwartej mikrostruktury bogatej w produkty węglanowe.

Ciekawe wnioski odnotowano również w badaniach nad kruszywami otrzymywanymi z czerwonego szlamu, w których proces karbonatyzacji prowadził do formowania się kalcytu uszczelniającego strukturę porowatą, co przyczyniało się do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej oraz poprawy stabilności chemicznej materiału (Chen i in., 2023). Proces granulacji i karbonizacji umożliwił uzyskanie kruszyw o dobrej stabilności chemicznej i mechanicznej, a testy ługowania wykazały skuteczną immobilizację metali ciężkich po karbonatyzacji. Liu i in. (2024a) również potwierdzili, że karbonatyzacja ogranicza migrację metali ciężkich oraz poprawia bezpieczeństwo środowiskowe materiału.

Dzięki efektywnej sekwestracji CO<sub>2</sub> oraz korzystnym parametrom mechanicznym karbonatyzowane kruszywa sztuczne mogą stanowić zrównoważoną alternatywę dla tradycyjnych materiałów budowlanych. Wspólnym elementem większości przywołanych badań jest powstawanie CaCO<sub>3</sub>, który wypełnia pory i prowadzi do uszczelnienia struktury kruszyw. Uzyskane efekty nie są jednakowe dla wszystkich materiałów, ponieważ zależą od rodzaju użytego odpadu, jego reaktywności, obecności faz wapniowych, stopnia rozdrobnienia oraz warunków ekspozycji na CO<sub>2</sub>. Analiza przedstawionych wyników badań wskazuje jednak, że pomimo istnienia licznych prac dotyczących karbonatyzacji kruszyw sztucznych nadal trudno jednoznacznie określić uniwersalne parametry prowadzenia tego procesu, choć autorzy są zgodni, że karbonatyzacja materiałów na bazie odpadów betonowych poprawia właściwości kruszyw. Poszczególni autorzy stosowali materiały znacząco różniące się składem chemicznym i fazowym, obejmujące m.in. odpady gruzobetonowe, zaprawy recyklingowe, świeże osady z produkcji betonu towarowego, odpady geopolimerowe, a do tego żużle wielkopieczowe i kadziowe, popioły lotne czy czerwony szlam, co bezpośrednio wpływało na przebieg reakcji karbonatyzacji oraz uzyskiwane właściwości końcowe kruszyw. W literaturze obserwuje się również znaczne rozbieżności dotyczące stosowanych parametrów procesu, takich jak stężenie CO<sub>2</sub>, wilgotność względna, czas ekspozycji czy temperatura utwardzania. W części badań stosowano niemal czysty CO<sub>2</sub> i krótkotrwałą karbonatyzację trwającą zaledwie kilka godzin, podczas gdy inni autorzy prowadzili proces przez wiele dni, przy znacznie niższych stężeniach gazu. Pokazuje to, że optymalne warunki karbonatyzacji są silnie zależne zarówno od rodzaju materiału odpadowego, jak i oczekiwanego efektu technologicznego, obejmującego maksymalizację sekwestracji CO<sub>2</sub>, poprawę wytrzymałości, ograniczenie nasiąkliwości

czy uszczelnienie mikrostruktury. Jednocześnie należy podkreślić, że rozwiązania wykorzystujące bardzo wysokie stężenia CO<sub>2</sub> mogą być trudne do ekonomicznego uzasadnienia w warunkach przemysłowych, gdzie bardziej racjonalne wydaje się stosowanie umiarkowanych stężeń gazu (poniżej 20%) oraz parametrów procesu możliwych do integracji z istniejącymi liniami technologicznymi produkcji kruszyw.

## 4.2. Kruszywa sztuczne z wykorzystaniem odpadów przemysłowych

Odpady przemysłowe, takie jak popioły lotne, żużel wielkopiecowy czy żużel stalowniczy, oprócz wykorzystania jako sztuczna pucolana w betonach, znajdują także szerokie zastosowanie w produkcji kruszyw budowlanych (Morone i in., 2017).

Do otrzymywania kruszyw lekkich z wykorzystaniem popiołów lotnych lub innych przemysłowych produktów spalania, na przykład z żużlem wielkopieczym, stosuje się najczęściej metodę wiązania na zimno, opisaną w podrozdziale 2.4.1.2, przy udziale dodatkowych spoiw, wody i aktywatorów chemicznych. Obróbkę za pomocą technologii przyspieszonej karbonatyzacji można zastosować również w przypadku, w którym surowce, pozostałości termiczne czy odpady są bogate w wapń i magnez. Przykładami mogą być chociażby popiół ze spalania odpadów komunalnych i papierniczych, popiół drzewny, popiół ze spalania paliw, żużle stalownicze i tym podobne (Li i in., 2020; Fernández Bertos i in., 2004).

Oprócz popiołów lotnych do produkcji kruszyw sztucznych wykorzystuje się również osady z oczyszczania ścieków i osady z urządzeń odsiarczających (Feroni i in., 2013), pył granitowy (Thomas i Harilal, 2015), mielony granulowany żużel wielkopiecowy (Hwang i Tran, 2015), popiół z łusek ryżowych (Bui i in., 2012), lotny popiół ze spalania komunalnych odpadów stałych (Tang i Brouwers, 2018), pył z pieców cementowych (Colangelo i Cioffi, 2013), a także odpady w postaci szlamu betonowego (Tang i in., 2019). Właściwości kruszyw wytwarzanych na zimno z użyciem żużla i popiołu lotnego klasy F są odmienne. Kruszywa żużłowe mają wyższą wytrzymałość niż kruszywa z popiołów lotnych niezależnie od wielkości ziarna, czego przyczyną są lepsze właściwości wiążące żużla (Gesoglu i in., 2012).

Istotne jest również, że skład chemiczny popiołów lotnych jest zmienny i zależy od rodzaju zastosowanego paliwa oraz warunków spalania. Do podstawowych składników popiołów lotnych należą tlenki krzemu (SiO<sub>2</sub>), glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), wapnia (CaO) oraz żelaza (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), przy czym ich wzajemne proporcje determinują aktywność pucolanową oraz potencjalną reaktywność materiału podczas dalszych procesów technologicznych. W procesie karbonatyzacji szczególnie istotną rolę odgrywa zawartość reaktywnych związków wapnia, ponieważ mogą one reagować z dwutlenkiem węgla, prowadząc do powstawania stabilnych produktów węglanowych, głównie CaCO<sub>3</sub>. Popioły lotne klasy C, zawierające większą ilość CaO, wykazują zwykle wyższą reaktywność w procesach karbonatyzacji oraz większy potencjał wiązania CO<sub>2</sub> niż popioły

klasy F o niższej zawartości wapnia. Wyższa zawartość składników wapniowych sprzyja bowiem efektywniejszemu tworzeniu produktów karbonatyzacji oraz zwiększeniu stopnia związania  $\text{CO}_2$  w strukturze materiału (Jaworska i in., 2025). Żużel wielkopiecowy, będący produktem ubocznym procesu produkcji żelaza, wykazuje właściwości wiążące lub pucolanowe. Szybkie chłodzenie stopionego żużla prowadzi do powstawania szklistej fazy wapniowo-glinowo-magnezowo-krzemianowej, odpowiadającej za jego potencjalną aktywność hydrauliczną (Shi i Qian, 2000).

Obecność reaktywnych  $\text{CaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sprzyja zmniejszaniu porowatości, podczas gdy nadmiar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  może prowadzić do powstawania porów wtórnych. Poprawę właściwości mechanicznych kruszyw uzyskano także w wyniku połączenia żużla stalowniczego z pieca konwertorowego tlenowego ze spoiwem w postaci roztworu krzemianu sodu i wodorotlenku sodu, zarówno w próbie granulacji, jak i w próbie połączonych granulacji i karbonizacji. Granulki wyprodukowane przy użyciu aktywatora alkalicznego charakteryzowały się średnią wielkością od 1 do 5 mm i odpowiednimi właściwościami mechanicznymi, dzięki czemu powstałe kruszywo potencjalnie nadaje się do zastosowania w budownictwie lądowym (Morone i in., 2017).

Interesujące podejście polegające na zastosowaniu dwustopniowego procesu utwardzania kruszyw na bazie popiołu lotnego, żużla wielkopiecowego i cementu – dojrzewania w warunkach powietrznych (ang. *air curing*, AC) oraz karbonatyzacji (ang. *carbonation curing*, CC) – zaproponowali Zhang i in. (2025). Badania miały na celu ocenę wpływu karbonatyzacji na mikrostrukturę, parametry mechaniczne oraz trwałość sztucznych kruszyw (ang. *fly ash-based aggregates*, FAA). Skład chemiczny popiołu wskazywał na dominację  $\text{SiO}_2$  (43,20%) i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40,44%), przy niskiej zawartości  $\text{CaO}$  (3,38%), co klasyfikuje go jako popiół klasy F. W pierwszym etapie materiał suchy poddawano granulacji (stosunek woda/spoiwo: 0,21), a następnie utwardzaniu przez trzy dni w warunkach powietrznych (20°C, 70% wilgotności). Drugi etap obejmował karbonatyzację przez 12 godzin w atmosferze 15%  $\text{CO}_2$ , w temperaturze 60°C i przy wilgotności względnej 80%. W trakcie dojrzewania powietrznego zachodziła hydratacja faz  $\text{C}_3\text{S}$  i  $\text{C}_2\text{S}$  z cementu, prowadząca do powstawania produktów hydratacyjnych, głównie żelu C–S–H oraz  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Reakcje pucolanowe pomiędzy popiołem lotnym, żużlem i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  skutkowały prawdopodobnie dalszą syntezą C–S–H, co przyczyniało się do wzrostu wytrzymałości granulatu. W kolejnym etapie – karbonatyzacji –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reagował z  $\text{CO}_2$ , tworząc kalcyt i aragonit, które wypełniały pory kapilarne, prowadząc do zwiększenia gęstości struktury, co potwierdza rezultaty opisywane wcześniej, uzyskiwane przez innych badaczy. Zastosowanie procesu CC skutkowało znaczącym wzrostem wytrzymałości granulatu. Co ciekawe, uzyskano wytrzymałość na ściskanie kruszyw wynoszącą 9,98 MPa oraz obniżenie nasiąkliwości do 10,35%. Ustalono, że optymalne efekty karbonatyzacji osiągnąć można po trzech dniach dojrzewania w warunkach powietrznych AC, natomiast wydłużenie tego okresu do siedmiu dni może prowadzić do nadmiernego wytworzenia  $\text{CaCO}_3$ , skutkującego odwrotnym efektem i osłabieniem struktury. Analizy wykazały, że  $\text{CaCO}_3$  powstaje głównie w warstwie powierzchniowej granulatu, co zostało potwierdzone badaniami i wskaźnikiem głębokości karbonatyzacji przy użyciu fenoloftaleiny. Zastosowanie

wytworzonego kruszywa sztucznego w mieszance betonowej pozwoliło uzyskać beton o wytrzymałości niemal 38 MPa po 28 dniach dojrzewania. Uwagę zwraca fakt, że uzyskane wartości wytrzymałości były wyższe niż te uzyskane w przypadku betonu zawierającego kruszywa aktywowane alkalicznie (19–21 MPa), spiekane (32 MPa) oraz kruszywa FGDA (ang. *flue gas desulfurization fly ash artificial aggregates*; 32,52 MPa), co dowodzi wysokiego potencjału użytkowego kruszyw sztucznych w budownictwie konstrukcyjnym.

Przytoczone wyniki wskazują, że w przypadku kruszyw na bazie odpadów przemysłowych efektywność procesu karbonatyzacji jest silnie uzależniona zarówno od dostępności reaktywnych faz wapniowych, jak i niskiej zawartości faz żelazianowych. Zastosowanie odpadów takich jak żużel wielkopiecowy czy popioły lotne może sprzyjać tworzeniu dodatkowych produktów hydratacji, stanowiących źródło reaktywnych faz zdolnych do późniejszej mineralizacji CO<sub>2</sub>. W efekcie materiały te wykazują zwiększony potencjał sekwestracji dwutlenku węgla oraz poprawę właściwości fizycznych i mechanicznych po procesie karbonatyzacji.

### 4.3. Kruszywa sztuczne z wykorzystaniem odpadów z biomasy

W ostatnich latach zwiększa się zainteresowanie technologiami umożliwiającymi materiałowe wykorzystanie odpadów z biomasy. Wśród nich szczególne miejsce zajmuje piroliza, która pozwala przekształcać niemal każdy rodzaj surowca z biomasy w wartościowe produkty, przy relatywnie niewielkim oddziaływaniu na środowisko. Dzięki beztlenowemu charakterowi procesu ogranicza się emisje zanieczyszczeń, a sama technologia umożliwia pełniejsze wykorzystanie zasobów naturalnych, przekształcając odpady w surowce o potencjale aplikacyjnym.

Piroliza to proces termicznego rozkładu materii zawierającej w swojej strukturze węgiel, zachodzący w warunkach beztlenowych lub przy minimalnym dostępie tlenu, w podwyższonej temperaturze, zwykle w zakresie od 300 do 900°C (Demirbas i Arin, 2002). W wyniku tego procesu z surowców organicznych powstają trzy główne produkty: gaz pirolityczny, ciecz popirolityczna oraz pozostałość stała – biochar (Soltes i Elder, 2018), określanej w polskiej terminologii również jako biokarbonizat, a czasami jako biowęgiel.

Jednym z głównych zastosowań biokarbonizatu jest poprawa jakości gleby. Dzięki swojej porowatej strukturze może on zatrzymywać wodę i składniki odżywcze, co sprzyja wzrostowi roślin. Dodatkowo stabilizuje materię organiczną w glebie, przyczyniając się do procesu długotrwałego magazynowania CO<sub>2</sub>, co ma istotne znaczenie w walce ze zmianami klimatycznymi (Weber i Quicker, 2018).

W zależności od temperatury oraz czasu trwania procesu pirolizy wyróżnia się jej różne typy: pirolizę powolną (ang. *slow*), pośrednią (ang. *intermediate*) oraz szybką (ang. *fast*). W przypadku pirolizy powolnej, najczęściej stosowanej

do produkcji biocharu, czas reakcji jest dłuższy, a temperatura wynosi zazwyczaj ok. 400–600°C (Joka Yildiz i in., 2025). Metoda ta sprzyja powstawaniu większej ilości frakcji stałej, charakteryzującej się wysoką zawartością węgla – od 53 do 96% wagowo (Kan i in., 2016). Szacuje się, że z 3,5 mld t biomasy można wyprodukować 1,2 mld t biokarbonizatu (Maschio i in., 1992). Biokarbonizat stosowany do adsorpcji CO<sub>2</sub> uznaje się za materiał powodujący jego ujemną emisję, dlatego adsorpcja dwutlenku węgla przez biokarbonizat produkowany z odpadów biomasy jest jedną z najbardziej obiecujących technologii w zakresie redukcji emisji tego pierwiastka ze względu na wiele źródeł pozyskiwania, niskie koszty i brak szkodliwych produktów ubocznych (Younas i in., 2016; Igalavithana i in., 2020; Francis i in., 2023).

W przypadku biokarbonizatu proces sekwestracji dwutlenku węgla polega na trwałym wiązaniu węgla zawartego w biomase w formie stałej. Podczas pirolizy biomasa jest poddawana działaniu wysokiej temperatury w warunkach beztlenowych, co prowadzi do powstawania biokarbonizatu o wysokiej zawartości węgla. Dzięki temu węgiel, który w naturalnych warunkach podczas rozkładu biomasy zostałby uwolniony do atmosfery w postaci CO<sub>2</sub>, zostaje zatrzymany w stabilnej strukturze biokarbonizatu (Jung i in., 2019). Jakość oraz przydatność tego materiału pod względem zdolności do absorpcji dwutlenku węgla i innych właściwości użytkowych w dużej mierze zależą od parametrów związanych z jego strukturą fizykochemiczną oraz warunkami procesu pirolizy. Właściwości te obejmują powierzchnię właściwą, strukturę mikrokryształów węglowych, obecność grup funkcyjnych na powierzchni, zawartość pierwiastków takich jak azot oraz ilość popiołu pozostałego po procesie pirolizy.

Kolejnym istotnym aspektem determinującym przydatność biocharu jest jego wewnętrzna struktura mikrokryształów węgla. Biokarbonizaty o wyższym stopniu uporządkowania aromatycznych układów pierścieniowych, charakteryzujące się lepszymi parametrami grubości warstw krystalicznych (Lc) i liczbą warstw (N) oraz niższą wartością odległości międzypłaszczyznowej (d<sub>002</sub>), wykazują lepsze właściwości adsorpcyjne. Struktura ta sprzyja tworzeniu sił van der Waalsa pomiędzy powierzchnią biokarbonizatu a cząsteczkami CO<sub>2</sub>, co zwiększa ich przyciąganie i stabilność wiązania. Interesujące jest to, że wysoka temperatura pirolizy sprzyja wzrostowi uporządkowania struktury węglowej, podczas gdy jednocześnie nadmierne jej podnoszenie może prowadzić do spadku liczby grup funkcyjnych niezbędnych do chemisorpcji (Zhang i in., 2024b). Obecność grup funkcyjnych na powierzchni biokarbonizatu, takich jak grupy hydroksylowe (–OH) i karbonylowe (C=O), odgrywa kluczową rolę w mechanizmach absorpcji CO<sub>2</sub>. Grupy te mogą tworzyć wiązania wodorowe oraz uczestniczyć w interakcjach kwasowo-zasadowych typu Lewisa z cząsteczkami dwutlenku węgla. Należy jednak zauważyć, że liczba grup tlenowych, które są kluczowe przy adsorpcji CO<sub>2</sub> maleje wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, co wpływa na zmniejszenie zdolności chemicznego wiązania CO<sub>2</sub>, choć jednocześnie poprawia stabilność chemiczną biokarbonizatu (Liu i Wilcox, 2012; Liu i in., 2021).

Zastanawiające jest, że zawartość azotu w strukturze biocharu także wpływa korzystnie na jego zdolność do wychwytywania CO<sub>2</sub>. Atomowe centra zasadowe związane z obecnością grup aminowych (N-funkcyjnych) tworzą silne interakcje

chemiczne z cząsteczkami CO<sub>2</sub>. Jednak w przypadku wysokotemperaturowej pirolizy obserwuje się spadek zawartości azotu wskutek jego odparowywania, co może prowadzić do ograniczenia liczby miejsc aktywnych odpowiedzialnych za chemisorpcję dwutlenku węgla (Zhang i in., 2024b).

Bardzo interesujący jest fakt, że rodzaj surowca użytego do produkcji biokarbonizatu również znacząco wpływa na jego właściwości adsorpcyjne. Biokarbonizaty otrzymywane z biomasy o niskiej zawartości składników mineralnych (np. drewna lub gałęzi roślin) wykazują zazwyczaj niższą zawartość popiołu po pirolizie oraz bardziej rozwiniętą strukturę porowatą i wyższą powierzchnię właściwą niż biokarbonizaty wytwarzane z osadów ściekowych lub innych surowców o wysokim udziale nieorganicznych pozostałości. Wysoka zawartość popiołu oznacza większą ilość nieprzereagowanych składników nieorganicznych, które mogą zatykać pory biokarbonizatu, redukując tym samym jego powierzchnię właściwą oraz dostępność miejsc aktywnych dla adsorpcji CO<sub>2</sub>, nad czym obszerne analizy prowadzili Zhang i in. (2014).

Zastosowanie biokarbonizatu w budownictwie otwiera nowe możliwości w zakresie sekwestracji CO<sub>2</sub> na szeroką skalę. Może on być wykorzystywany w materiałach budowlanych, takich jak beton, kruszywa sztuczne, zaprawy murarskie, cegły czy izolacje. Pozwala to nie tylko na trwałe wiązanie węgla, ale także na poprawę właściwości fizycznych tych materiałów oraz zwiększenie ich odporności na korozję dzięki możliwości adsorpcji wilgoci na powierzchni biokarbonizatu. Dodanie go do kompozytów budowlanych może także prowadzić do zwiększenia ich wytrzymałości, poprawy izolacyjności cieplnej oraz zmniejszenia masy materiałów, co przekłada się na mniejsze zużycie surowców i energii podczas produkcji i transportu (Legan i in., 2022).

Można zatem stwierdzić, że zdolność kruszyw z biokarbonizatem do pochłaniania CO<sub>2</sub> zależy od takich parametrów, jak: ilość i rodzaj biokarbonizatu, warunki procesu karbonatyzacji oraz skład mineralny kruszywa, co wynika z zastosowanych surowców do jego produkcji (zawartość faz wapniowych).

Liu i in. (2024b) analizowali proces sekwestracji CO<sub>2</sub> w kruszywach wytwarzanych z czerwonego szlamu, cementu oraz dodatku biokarbonizatu w ilości 0–15% masy składników. Proces karbonatyzacji prowadzono zarówno w warunkach naturalnych (20 ± 2°C, wilgotność względna >95%, stężenie CO<sub>2</sub> ok. 500 ppm), jak i w warunkach przyspieszonych, przez 36 h, w szczelnym układzie karbonatyzacyjnym. Atmosferę CO<sub>2</sub> generowano *in situ* w wyniku reakcji kwasu cytrynowego z NaHCO<sub>3</sub>, natomiast zmiany stężenia CO<sub>2</sub> monitorowano automatycznie co 10 s. Można przypuszczać, że proces sekwestracji CO<sub>2</sub> zachodził równolegle poprzez fizyczną adsorpcję CO<sub>2</sub> w rozwiniętej strukturze porowatej biokarbonizatu oraz mineralną karbonatyzację alkalicznych faz obecnych w strukturze kruszywa. Można zatem sądzić, że mineralna karbonatyzacja obejmowała głównie reakcję CO<sub>2</sub> z portlandytem oraz częściowo z uwodnionymi fazami krzemianowymi i alkalicznymi składnikami czerwonego szlamu bogatego w fazy wapniowe, prowadząc do tworzenia stabilnych produktów karbonatyzacji, przede wszystkim CaCO<sub>3</sub>. W procesie tym CO<sub>2</sub> dyfundował przez system porów i mikropęknięć do wnętrza kruszywa, a następnie rozpuszczał się w roztworze

porowym, tworząc  $H_2CO_3$ , który w środowisku alkalicznym ulegał dysocjacji do jonów  $HCO_3^-$  i  $CO_3^{2-}$ . Obniżenie pH prowadziło do rozpuszczania portlandytu oraz częściowo faz krzemianowych, skutkując uwalnianiem jonów  $Ca^{2+}$ , reagujących następnie z jonami węglanowymi, i tworzeniem stabilnych produktów karbonatyzacji. Biokarbonizat pełnił funkcję porowatego komponentu zwiększającego powierzchnię kontaktu gaz–ciało stałe oraz ułatwiającego dyfuzję  $CO_2$  do wnętrza kruszywa. Interesujący jest także fakt, że wraz ze wzrostem zawartości biokarbonizatu obserwowano zwiększenie udziału porów o średnicach przekraczających 100 nm, co sprzyjało transportowi  $CO_2$  do wnętrza kruszywa.

Interesujące zjawisko wskazali Liu i in. (2024b), wykazując, że całkowity wychwyty  $CO_2$  nie zwiększał się liniowo wraz ze wzrostem zawartości biokarbonizatu. Przy 5-procentowym udziale biokarbonizatu część jego porów pozostawała wypełniona wodą, ograniczając dostępność przestrzeni sorpcyjnej dla  $CO_2$ . Dopiero jego większa ilość (10% m.s.) powodowała wzrost udziału porów nienasyconych wodą, co poprawiało dyfuzję gazu oraz zwiększało efektywność jego adsorpcji. Dowodzi tego fakt, że kruszywa z 15-procentowym dodatkiem biokarbonizatu zaabsorbowały najwięcej  $CO_2$ , bo aż 18,2% masy. Analizy XRD, TGA oraz SEM-EDS potwierdziły obecność kalcytu oraz stopniowe zagęszczanie mikrostruktury wskutek wypełniania porów produktami karbonatyzacji, czego efektem było obniżenie nasiąkliwości kruszyw o ok. 1–3 punkty procentowe oraz wzrost wytrzymałości na ściskanie o ok. 55%.

Wyrzykowski i in. (2024) zauważyli, że kruszywa z biokarbonizatem posiadają zdolność magazynowania do 1,05 kg  $CO_2$  na kilogram suchego materiału. Wartość ta wynika jednak z odmiennego mechanizmu sekwestracji: w pracy Liu i in. (2024b) analizowano rzeczywiste pochłanianie  $CO_2$  przez kruszywo w wyniku karbonatyzacji i adsorpcji, natomiast u Wyrzykowskiego i in. (2024) dominujące znaczenie miało trwałe magazynowanie biogenicznego węgla już obecnego w strukturze biocharu. Dlatego są to zdecydowanie większe wartości niż w przypadku kruszyw bazujących na odpadach z recyklingu betonu, żużlu czy popiołach lotnych, co opisywano wcześniej. Oczywiście ma to bezpośredni związek z wysoką powierzchnią właściwą biokarbonizatu i jego zdolnością do absorpcji  $CO_2$ . Dzieje się tak, ponieważ biokarbonizat uzyskany w temperaturach 900–1000°C charakteryzuje się bardziej rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz lepiej wykształconą mikrostrukturą porów niż ten powstający podczas pirolizy, na przykład w 500°C (Liu i in., 2024b).

Ciekawe podejście przedstawili Liu i in. (2024b), wytwarzając kruszywa zawierające biokarbonizat i poddając je karbonatyzacji. Kruszywa osiągały wytrzymałość na ściskanie równą 6,18 MPa, co stanowiło wzrost aż o ok. 30% w porównaniu z materiałami bez dodatku biokarbonizatu. Jednocześnie obserwowano zwiększenie gęstości materiału oraz zmniejszenie porowatości otwartej, co można tłumaczyć tworzeniem się stabilnych węglanów wapnia ( $CaCO_3$ ). Może to potwierdzać, iż obecność biokarbonizatu dodatkowo intensyfikuje proces karbonatyzacji poprzez zwiększenie powierzchni reaktywnych oraz tworzenie miejsc nukleacji dla faz węglanowych (Pan i in., 2017).

Ciekawe podejście przedstawili Wang i in. (2020b), którzy wykazali, że obecność biokarbonizatu w kompozytach cementowych poddanych karbonatyzacji sprzyja zagęszczeniu mikrostruktury oraz zwiększeniu ilości produktów karbonatyzacji. Już dodatek 1% biokarbonizatu w masie spoiwa zwiększał wytrzymałość na ściskanie materiałów o 8,9%, co wiązano z rozwiniętą strukturą porowatą biokarbonizatu, zdolnością do retencji wilgoci oraz intensyfikacją precypitacji  $\text{CaCO}_3$ . Mechanizmy te mogą mieć również istotne znaczenie w przypadku karbonatyzowanych kruszyw sztucznych zawierających biokarbonizat, gdzie rozwinięta powierzchnia właściwa oraz obecność dodatkowych miejsc nukleacji mogą sprzyjać tworzeniu faz węglanowych, uszczelnieniu struktury porowatej oraz poprawie właściwości mechanicznych kruszywa.

Podsumowując, należy stwierdzić, że zastosowanie biokarbonizatu w produkcji kruszyw sztucznych może przyczynić się zarówno do poprawy właściwości użytkowych materiałów, jak i do zwiększenia zdolności do trwałego wiązania  $\text{CO}_2$  w wyniku procesu karbonatyzacji. Obecność biokarbonizatu sprzyja rozwojowi faz węglanowych oraz uszczelnieniu struktury porowatej materiału, co może prowadzić do poprawy parametrów mechanicznych kruszyw. Jednocześnie karbonatyzacja umożliwia trwałą sekwestrację dwutlenku węgla w postaci stabilnych węglanów wapnia, wpisując się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym oraz strategię ograniczania emisji  $\text{CO}_2$  w sektorze materiałów budowlanych.

W porównaniu z mechanizmem przebiegu karbonatyzacji kruszyw, których skład oparty jest wyłącznie na odpadach mineralnych, zastosowanie biokarbonizatu o rozwiniętej powierzchni właściwej wprowadza dodatkową fizyczną drogę sekwestracji  $\text{CO}_2$ .

## 5. Sformułowanie problemów badawczych

Analiza literatury wskazuje, że badania nad kruszywami sztucznymi z materiałów odpadowych rozwijają się dynamicznie, obejmując zarówno odpady mineralne (popioły lotne, żużle, odpady budowlane), jak i surowce organiczne w postaci biokarbonizatów. Szczególne zainteresowanie budzą technologie niskowęglowe, umożliwiające redukcję energii procesowej oraz sekwestrację CO<sub>2</sub> poprzez mineralizację w strukturze kruszyw (Gu i in., 2025). Liczne są prace dotyczące wykorzystania popiołów, żużli czy mieszanek glinokrzemianowych jako surowca do produkcji kruszyw sztucznych. Dostępne opracowania nie pozwalają jednak w pełni ocenić potencjału drobnej frakcji zaprawy z recyklingu betonu (określonej w dalszej części opracowania skrótem ZREC) jako dominującego surowca do produkcji takich kruszyw.

Jak wykazano na podstawie danych, m.in. z pracy Kursuli i in. (2022), udział odpadów gruzobetonowych w dotychczas stosowanych recepturach kruszyw rzadko przekraczał 60–70% masy składników suchych. W żadnym z dostępnych badań nie analizowano właściwości kruszyw, w których zaprawa cementowa stanowiłaby podstawowy surowiec (>70% m.s.), a jednocześnie materiał ten byłby poddawany zintegrowanej aktywacji metakaolinem i szkłem wodnym oraz procesowi niskotemperaturowej obróbki termicznej. Ponadto literatura nie dostarcza całościowych ocen dotyczących wpływu umiarkowanej temperatury wygrzewania (20–400°C) na reaktywność składników zaprawy cementowej, przebieg przemian fazowych (m.in. C–S–H, portlandyt), właściwości sorpcyjne względem CO<sub>2</sub> oraz trwałość otrzymanych kruszyw.

Kolejną zidentyfikowaną luką badawczą jest brak kompleksowych analiz obejmujących zastosowanie biokarbonizatu w technologii kruszyw opartych na recyklingowej zaprawie cementowej. Badania dotyczące sorpcji CO<sub>2</sub> przez biokarbonizat oraz materiały nim modyfikowane są prowadzone głównie w kontekście kompozytów cementowych lub technologii oczyszczania gazów, natomiast niemal całkowicie brakuje analiz opisujących jego wpływ na strukturę, właściwości mechaniczne oraz mineralizację CO<sub>2</sub> w kruszywach sztucznych. Dotychczas nie przedstawiono również badań obejmujących jednoczesny wpływ trzech parametrów: udziału zaprawy cementowej, temperatury wygrzewania i udziału biokarbonizatu na właściwości mechaniczne i sorpcyjne kruszyw.

Dodatkowo, mimo rosnącej liczby opracowań dotyczących karbonatyzacji materiałów cementowych, brak jest kompleksowych analiz mikrostruktury otrzymanych kruszyw z zaprawy cementowej i poddanych karbonatyzacji przy kontrolowanych parametrach. Literatura nie dostarcza danych łączących powstawanie drobnokrystalicznego

kalcytu, zmiany faz C-S-H/C-A-S-H, zmiany porowatości oraz wynikających z nich właściwości użytkowych kruszyw. Brakuje również oceny LCA w ujęciu śladu węglowego technologii niskotemperaturowej, która mogłaby stanowić alternatywę dla energochłonnych metod spiekania w temperaturach powyżej 1000°C.

Powyżej opisane luki badawcze stały się podstawą do sformułowania problemu naukowego, który stanowił przedmiot badań własnych przedstawionych w tej monografii.

**Głównym celem badań** było wykazanie, że zastosowanie drobno zmielonej zaprawy recyklingowej w połączeniu z metakaolinem i szkłem wodnym oraz podanej obróbce termicznej w temperaturze 300°C umożliwia wytworzenie sztucznych kruszyw o podwyższonych właściwościach sorpcyjnych względem CO<sub>2</sub> i dobrych parametrach fizyczno-mechanicznych.

Uzupełniającym elementem badań było zastosowanie biokarbonizatu drzewnego, którego obecność miała na celu sprawdzenie zmian potencjału sekwestracji CO<sub>2</sub> w strukturze kruszyw, a także ocenę jego wpływu na ich mikrostrukturę i właściwości użytkowe.

**Kompleksowe rozwiązanie sformułowanego celu naukowego objęło cztery cząstkowe tezy badawcze, które stanowiły punkt wyjścia do opracowania zakresu i programu badań:**

1. **Drobno zmielona zaprawa recyklingowa zachowuje wystarczającą zdolność do wiązania**, aby tworzyć fazy C-S-H i C-A-S-H w warunkach niskotemperaturowych, co pozwala na uzyskanie odpowiednich właściwości wytrzymałościowych kruszyw.
2. **Biokarbonizat drzewny umożliwia zwiększenie sorpcji CO<sub>2</sub>**, a jego porowata struktura sprzyja tworzeniu drobnokrystalicznego CaCO<sub>3</sub> w procesie karbonatyzacji.
3. **Kontrolowana karbonatyzacja** ma pozytywny wpływ na właściwości fizyczno-mechaniczne kruszyw (gęstość, nasiąkliwość, wytrzymałość).
4. **Zastosowanie niskotemperaturowej obróbki termicznej pozwala obniżyć ślad węglowy kruszyw** w stosunku do tradycyjnych metod wysokotemperaturowych, przy jednoczesnym utrzymaniu wysokich parametrów użytkowych kruszyw.

**Zakres badań własnych obejmował:**

- ocenę możliwości wytwarzania kruszyw sztucznych z drobnej frakcji pochodzącej z recyklingu gruzu betonowego w warunkach niskotemperaturowych (300°C), istotnie niższych od temperatury zastosowanej w konwencjonalnych technologiach produkcji kruszyw sztucznych spiekanych, a jednocześnie pozwalających na uzyskanie materiałów o korzystnych właściwościach fizyczno-mechanicznych oraz podwyższonej zdolności adsorpcji CO<sub>2</sub>;
- ocenę właściwości fizycznych i mechanicznych kruszyw z drobną frakcją z recyklingu gruzu betonowego (zaprawą recyklingową – ZREC) utwardzanych w różnych temperaturach;

- ocenę właściwości sorpcyjnych CO<sub>2</sub> głównych faz zaprawy recyklingowej poddanych działaniu różnych temperatur;
- ocenę właściwości sorpcyjnych CO<sub>2</sub> kruszyw z zaprawą z recyklingu i ocenę ich właściwości fizyczno-mechanicznych;
- ocenę właściwości fizycznych i mechanicznych kruszyw z zaprawą z recyklingu po procesie przyspieszonej sekwestracji CO<sub>2</sub>;
- dodatkową ocenę wpływu zmiennej ilości biokarbonizatu na sekwestrację CO<sub>2</sub> przez kruszywa sztuczne z zaprawą z recyklingu gruzu betonowego (ZREC);
- opracowanie technologii produkcji sztucznych kruszyw na bazie ZREC wraz z oceną śladu węglowego tego rozwiązania.

Efektami praktycznymi przeprowadzonych badań i analizy ich wyników są kompleksowe opracowanie i ocena niskotemperaturowej technologii wytwarzania kruszyw sztucznych na bazie drobnej frakcji (zaprawy) z recyklingu gruzu betonowego (ZREC), ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości fizyczno-mechanicznych, teksturalnych, mikrostrukturalnych oraz zdolności do sorpcji i sekwestracji CO<sub>2</sub>.



# 6. Autorska koncepcja materiałowo-technologiczna otrzymywania kruszyw sztucznych

## 6.1. Założenia ogólne

Przedstawiona koncepcja materiałowo-technologiczna otrzymywania kruszyw sztucznych została opracowana z myślą o wykorzystaniu drobno zmielonej zaprawy z recyklingu betonu jako głównego surowca odpadowego, stanowiącego co najmniej 70% masowego składu kruszywa.

Zaprojektowane kruszywo sztuczne, które może być przeznaczone do zastosowania w betonach konstrukcyjnych, jest wytwarzane w procesie niskotemperaturowym ( $<400^{\circ}\text{C}$ ), stanowiącym alternatywę dla klasycznie stosowanych technologii spiekania. Przyjęte założenia zakładają również obniżenie śladu węglowego zarówno poprzez maksymalne zagospodarowanie ZREC, jak i poprzez aktywną sekwestrację  $\text{CO}_2$  w strukturze ziaren kruszywa, realizowaną na etapie modyfikacji technologicznych.

Wybór ZREC jako surowca bazowego w zaproponowanym rozwiązaniu wynika bezpośrednio z przesłanek przedstawionych w rozdziale 1 monografii, dotyczących skali emisji  $\text{CO}_2$  generowanej w przemyśle cementowo-betonowym oraz rosnącej ilości odpadów budowlanych i rozbiórkowych. W warunkach intensywnej urbanizacji i dynamicznego wzrostu produkcji betonu, skutkujących eksploatacją złóż naturalnych (kruszyw) i prowadzących do istotnego obciążenia środowiskowego, konieczne staje się poszukiwanie rozwiązań umożliwiających jednocześnie ograniczenie zużycia surowców pierwotnych oraz efektywne zagospodarowanie materiałów odpadowych.

Zaprawa z recyklingu betonu stanowi frakcję drobnoziarnistą powstającą w procesach kruszenia i sortowania gruzu betonowego, która zwykle w praktyce traktowana jest jako nieprzydatny odpad. Jednocześnie charakteryzuje się znaczną zawartością faz wapniowych oraz produktów hydratacji cementu, a także węglanów wapnia powstałych w wyniku naturalnych procesów karbonatyzacji, szczególnie w przypadku gruzu długo składowanego w warunkach zewnętrznych. Z punktu widzenia technologii kruszyw sztucznych cechy te stanowią istotny potencjał materiałowy, umożliwiający dalsze reakcje chemiczne, w tym procesy wiązania i karbonatyzacji.

Przeprowadzone analizy wykazały, że surowcem do produkcji kruszyw może być zaprawa z recyklingu betonu pochodząca z gruzu betonowego o zróżnicowanym pochodzeniu, klasie wytrzymałości oraz historii eksploatacyjnej, co odpowiada rzeczywistym warunkom funkcjonowania systemów gospodarki odpadami budowlanymi. Kluczowym warunkiem jej wykorzystania jako surowca bazowego kruszyw sztucznych jest jej odpowiednie rozdrobnienie. W literaturze wskazuje się, że materiały mineralne rozdrobnione do frakcji pyłowej mogą być skutecznie poddawane procesom aglomeracji i formowania kruszyw sztucznych. W ramach prowadzonych badań przyjęto nieco bardziej rygorystyczne kryterium i zastosowano zaprawę z recyklingu domieloną do frakcji poniżej 100  $\mu\text{m}$ , co zapewniało jednorodność mieszaniny surowcowej oraz sprzyjało formowaniu stabilnych ziaren kruszywa.

## 6.2. Proces technologiczny wytwarzania kruszyw sztucznych

W zaproponowanym rozwiązaniu proces wytwarzania kruszyw sztucznych opierał się na granulacji ZREC z udziałem szkła wodnego sodowego i utwardzaniu granул w procesie niskotemperaturowej obróbki termicznej.

W pierwszym etapie gruz betonowy poddawano wstępnemu kruszeniu mechanicznemu w kruszarce szczękowej, a następnie dalszemu rozdrabnianiu w celu uzyskania frakcji drobnoziarnistej. Uzyskany materiał przesiewano, wydzielając frakcję poniżej 4 mm, która była modyfikowana poprzez dalsze domielenie do uzyskania uziarnienia poniżej 100  $\mu\text{m}$ . Frakcja powyżej 4 mm (gruba) nie podlegała analizom. Szczegółowy opis przygotowania ZREC zawiera rozdział 7.

Przygotowywano mieszaninę surowcową składającą się w etapie wyjściowym wyłącznie ze ZREC granulowanej w obecności natryskiwanego szkła wodnego sodowego. W zależności od później analizowanych wariantów surowcowych wprowadzano dodatkowe składniki mineralne (w udziale od 10 do 30% masy całkowitej), takie jak metakaolin i biokarbonizat, które pełniły funkcję modyfikatorów struktury i właściwości fizyczno-mechanicznych kruszywa. Metakaolin wprowadzono jako wysoko reaktywny składnik glinokrzemianowy, którego zadaniem była poprawa spójności surowców oraz udział w tworzeniu faz wiążących. Biokarbonizat wybrano jako materiał o rozwiniętej powierzchni właściwej, znacznej porowatości i wysokim potencjale sorpcyjnym, pełniący funkcję nośnika  $\text{CO}_2$  oraz ewentualnych centrów nukleacji węgla wapnia.

Formowanie kruszywa prowadzono w granulatorze dynamicznym, w wyniku czego otrzymywano ziarna o kształcie zbliżonym do kulistego. Tak otrzymane kruszywa poddawano najpierw wstępnemu dojrzewaniu w warunkach laboratoryjnych (20°C, 24 h), umożliwiającym stabilizację struktury i swobodny postęp procesów wiążących. W dalszej kolejności, w zależności od wariantu technologicznego, kruszywa poddawane były dodatkowym zabiegom modyfikującym, takim jak obróbka

niskotemperaturowa w 100–400°C, oraz procesowi karbonatyzacji w warunkach kontrolowanych. Celem tych działań była dalsza obserwacja zmian właściwości fizyczno-mechanicznych i mikrostrukturalnych pod wpływem temperatury obróbki oraz sekwestracji CO<sub>2</sub> w strukturze ziaren.

Obróbkę niskotemperaturową w temperaturze 100–400°C przyjęto jako kluczowy etap przyspieszający proces wiązania i kształtowania struktury kruszywa. Karbonatyzację natomiast traktowano jako dodatkowy proces funkcjonalny do procesu wygrzewania, który miał prowadzić do trwałego związania CO<sub>2</sub> oraz poprawić właściwości użytkowe kruszyw. Oczekiwano, że oba te procesy przyczynią się do poprawy właściwości technicznych kruszyw.

Wariant bazowy, obejmujący kruszywo otrzymane wyłącznie z zaprawy z recyklingu betonu (100ZREC\_20) i dojrzewające w temperaturze 20°C, stanowił punkt odniesienia dla porównań prowadzonych w dalszych rozdziałach monografii.

### 6.3. Oczekiwane rezultaty

Przechodząc do wyznaczenia granicznych wartości technicznych stanowiących punkt odniesienia, przyjęto założenie, że uzyskane w wyniku zabiegów procesowych kruszywa powinny osiągać parametry porównywalne z kruszywami sztucznymi dostępnymi na rynku. Faktem jest też, że parametry techniczne kruszyw sztucznych różnią się diametralnie między sobą. Jak wskazano we wcześniejszych rozdziałach, sztuczne kruszywa przemysłowe są najczęściej wytwarzane w procesach wysokotemperaturowych, co z jednej strony umożliwia uzyskanie stabilnej struktury ziaren, z drugiej natomiast wiąże się z istotnym nakładem energetycznym.

W przeprowadzonych badaniach dążono zatem do doboru możliwie niskiej temperatury obróbki, aby przy ograniczeniu energochłonności procesu uzyskać jednocześnie korzystne parametry użytkowe kruszyw – w szczególności wysoką wytrzymałość na ściskanie oraz możliwie niską nasiąkliwość. W związku z tym przyjęto zestaw wyjściowych kryteriów technicznych, które w wyniku prowadzonych procesów powinny ulec poprawie. Po pierwsze, za warunek nadrzędny uznano udział zaprawy z recyklingu w składzie kruszywa na poziomie co najmniej 70% (w ujęciu masowym), co wynikało bezpośrednio z przyjętego planu badań i celu zagospodarowania surowca odpadowego. Po drugie, minimalną wytrzymałość kruszywa na ściskanie do uzyskania po obróbce niskotemperaturowej oraz po karbonatyzacji założono na poziomie 5 MPa. Wynika to z tego względu, że powyżej tej granicy kruszywa mogą być stosowane do betonów wysokowytrzymałościowych (Souza i in., 2020). Po trzecie, w celu ograniczenia wpływu takiego kruszywa na bilans wody zarobowej i trwałość kompozytów cementowych, założono konieczność uzyskania nasiąkliwości masowej poniżej 20%. W dalszej części pracy założenia te posłużyły do wyboru najkorzystniejszych parametrów technologii produkcji kruszyw sztucznych, szczególnie w kontekście doboru wartości temperatury procesu obróbki termicznej.

## 6.4. Techniki badawcze

Przeprowadzone badania, poza oceną właściwości użytkowych kruszyw sztucznych (wytrzymałości na ściskanie, nasiąkliwości, gęstości objętościowej i nasypowej), obejmowały pogłębioną charakterystykę teksturalno-mineralogiczną surowców wyjściowych (ZREC, metakaolin, biokarbonizat). Zakres analiz uzupełniono o badania syntetycznego uwodnionego krzemianu wapnia (C-S-H) oraz portlandytu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , traktowanych jako materiały modelowe. Uzasadnieniem tego podejścia był fakt, że projektowane kruszywa bazowały na zaprawie recyklingowej pochodzącej z gruzu betonowego, zawierającej produkty hydratacji cementu o złożonym, zmiennym i niejednorodnym składzie chemicznym. Zastosowanie syntetycznych, jednofazowych faz referencyjnych umożliwiło ograniczenie wpływu wtórnych domieszek oraz przypadkowych wtrąceń chemicznych obecnych w ZREC, a tym samym zapewniło warunki do jednoznacznej oceny wpływu temperatury wygrzewania na zdolność sorpcji  $\text{CO}_2$  przez te kluczowe składniki mineralne matrycy cementowej. Karbonatyzację przyspieszoną prowadzono w stałych parametrach: (temperatura –  $35^\circ\text{C}$ , wilgotność – 95%, stężenie  $\text{CO}_2$  – 10%), w przeznaczony do tego komorze.

W badaniach zastosowano także zestaw uzupełniających się technik analitycznych, umożliwiających kompleksową charakterystykę chemiczną i mikrostrukturalną. Skład chemiczny oznaczano z wykorzystaniem fluorescencji rentgenowskiej w układzie całkowitego odbicia (XRF) oraz spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS). Skład fazowy identyfikowano metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Położenie refleksów dyfrakcyjnych rejestrowanych w funkcji kąta  $2\theta$  wykorzystano dodatkowo do wyznaczenia odległości międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$  dla wybranych rodzin płaszczyzn krystalograficznych (hkl), co ułatwiało jednoznaczną interpretację i porównanie danych z wartościami referencyjnymi. Obliczenia wykonano na podstawie prawa Bragga, przyjmując pierwszy rząd ugięcia ( $n = 1$ ):  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ ;  $d_{hkl} = \lambda / (2\sin \theta)$ , gdzie:  $\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego, a  $\theta$  stanowi połowę zarejestrowanego kąta  $2\theta$ . Ilościową analizę fazową wybranych próbek przeprowadzono metodą Rietvelda, stanowiącą komputerową procedurę dopasowania pełnego eksperymentalnego dyfraktogramu do modelu teoretycznego w oparciu o metodę najmniejszych kwadratów. W trakcie udokładniania jednocześnie optymalizowano m.in. parametry sieciowe faz, czynniki skali, tło, parametry aparaturowe oraz parametry profilu refleksów (w tym asymetrię), a także – w zależności od przypadku – uprzywilejowaną orientację krystalograficzną i wielkość kryształitów. Uzupełniająco rejestrowano widma ATR-FTIR w celu analizy pasm charakterystycznych dla wybranych grup funkcyjnych i produktów reakcji. Przemiany termiczne, obejmujące zmiany masy i efekty cieplne, analizowano metodami DTA/TG. Właściwości teksturalne surowców, w tym powierzchnię właściwą i strukturę porów, wyznaczano na podstawie izoterm sorpcji gazów metodą BET, wykorzystując równanie BJH. Zdolność sorpcyjną względem  $\text{CO}_2$  oznaczano metodą adsorpcji gazowej z wykorzystaniem ASAP. Zdolność sorpcyjna  $\text{CO}_2$ , wyrażona w mmol/g, stanowi pośredni wskaźnik udziału powierzchni aktywnej oraz stopnia zachowania faz

zdolnych do wiązania dwutlenku węgla. Parametr ten ma istotne znaczenie w kontekście późniejszego procesu przyspieszonej karbonatyzacji. Należy podkreślić, że wynik sorpcji CO<sub>2</sub> uzyskany metodą adsorpcji gazowej ASAP nie jest równoważny ilości CO<sub>2</sub> trwale związanej mineralnie w procesie karbonatyzacji. Pomiar w analizatorze opisuje przede wszystkim fizyczne zatrzymywanie cząsteczek CO<sub>2</sub> na dostępnej powierzchni i w porach materiału w zadanych warunkach, natomiast karbonatyzacja jest procesem reakcyjnym, którego przebieg zależy od obecności faz wapniowych, wilgotności oraz transportu CO<sub>2</sub> w strukturze.

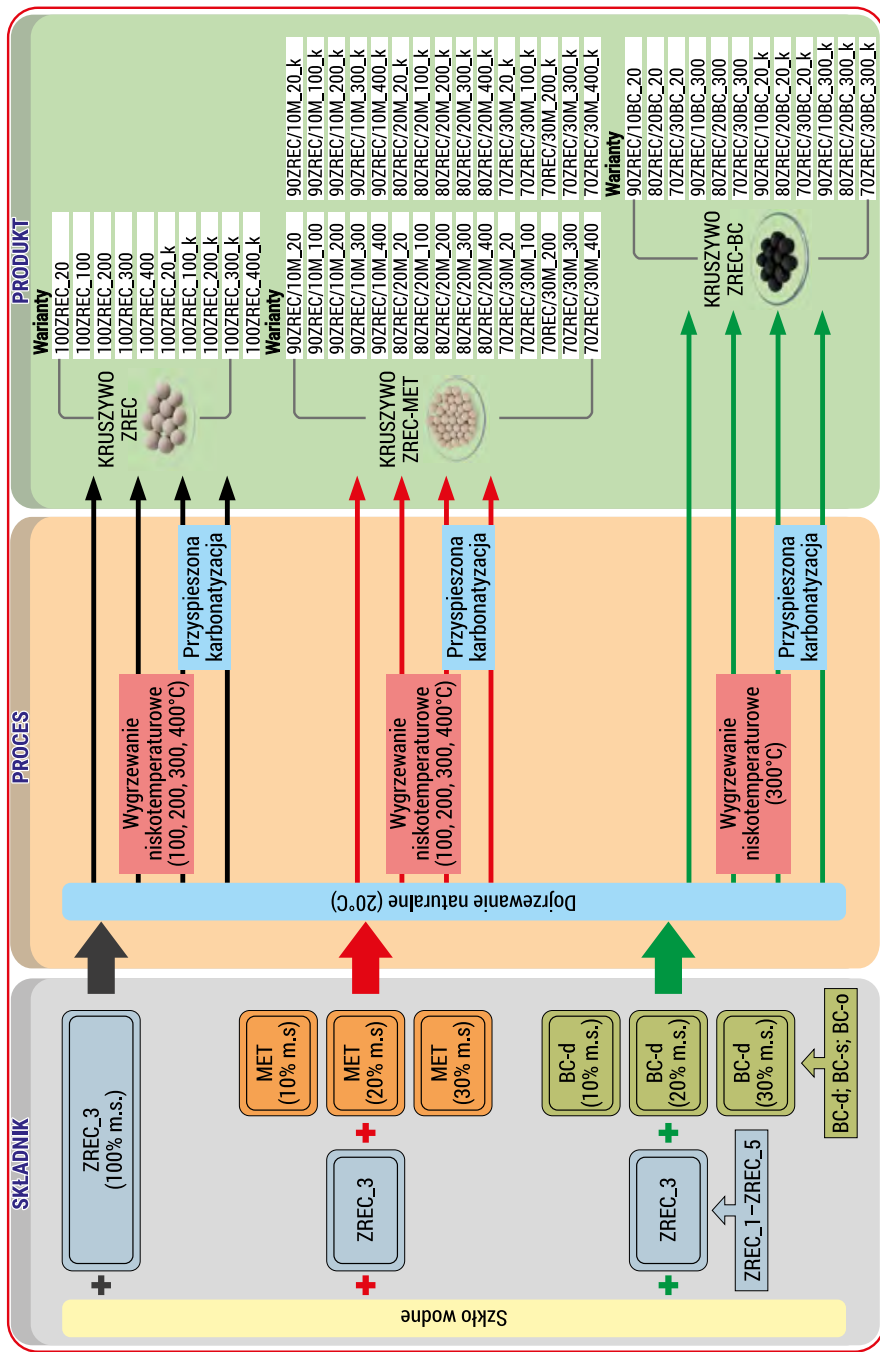
Mikrostrukturę i morfologię materiałów oceniano przy użyciu mikroskopii optycznej, mikroskopii skaningowej SEM z mikroanalizą EDS oraz mikrotomografii komputerowej (micro-CT), co umożliwiło nieinwazyjną ocenę struktury wewnętrznej.

## 6.5. Warianty badawcze i program badań

W celu uporządkowania zakresu przeprowadzonych badań oraz jednoznacznego przedstawienia analizowanych kombinacji materiałowo-procesowych opracowano schemat ideowy wariantów kruszyw objętych badaniami (rysunek 6.1). Diagram syntetyzuje relacje pomiędzy składem surowcowym kruszyw, procesami dojrzewania oraz uzyskanym w rezultacie produktem.

Schemat przedstawiony na rysunku 6.1 obrazuje kompletny układ wariantów badawczych w relacji składnik–proces–produkt. Przy składnikach wyróżniono trzy zasadnicze konfiguracje materiałowe kruszyw: kruszywo wykonane w 100% ze ZREC oraz dwa warianty modyfikowane – z dodatkiem metakaolinu i biokarbonizatu. Należy podkreślić, że przyjęta do wytworzenia kruszyw ZREC została wyselekcjonowana spośród pięciu analizowanych, natomiast zastosowany biokarbonizat wybrano na podstawie badań wstępnych spośród trzech rozpatrywanych odmian.

Każda z wyodrębnionych grup składników została następnie poddana czterem wariantom procesowym: dojrzewanie naturalne w temperaturze 20°C, stanowiące wspólny etap dla wszystkich serii (a w przypadku próbek niewygrzewanych kontynuowane do momentu badań fizyczno-mechanicznych), obróbka niskotemperaturowa w zadanym zakresie temperatur (100–400°C) oraz – opcjonalnie – dodatkowy etap przyspieszonej karbonatyzacji. W wyniku przyjętej konfiguracji uzyskano trzy główne typy produktów końcowych: kruszywa ZREC, ZREC-MET oraz ZREC-BC, zróżnicowane zarówno pod względem składu, jak i ścieżki procesowej. Taka struktura umożliwiła ocenę wpływu czynnika materiałowego, procesu oraz ocenę ich wzajemnej synergii w kształtowaniu właściwości końcowych kruszyw. Łącznie wykonano 52 warianty kruszyw, co zapewniło szeroki zakres analizy porównawczej i wysoką reprezentatywność uzyskanych wyników.



RYСУNEK 6.1. Schemat ideowy wariantów badanych kruszyw w układzie skład surowcowy – sekwencja procesowa – produkt końcowy

\* „k” oznacza karbonatyzację.

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

## 7. Składniki i ich przygotowanie do procesu wytwarzania kruszyw (badania własne)

### 7.1. Zaprawa z recyklingu betonu

W pierwszym etapie badań przygotowano pięć zapraw recyklingowych uzyskanych poprzez wydzielenie drobnej frakcji (<4 mm) z gruzu betonowego pochodzącego z różnych elementów i konstrukcji budowlanych. Materiałami źródłowymi były odpady betonowe o zróżnicowanym pochodzeniu, klasie wytrzymałości, historii eksploatacji i parametrach technologicznych. Dobór zapraw recyklingowych oparto na założeniu zachowania możliwie szerokiego spektrum cech charakterystycznych dla materiałów wtórnych spotykanych w praktyce budowlanej. Celem było zbadanie wpływu zróżnicowanego pochodzenia materiału betonowego na skład fazowy zapraw recyklingowych, a następnie identyfikacja próbki najbardziej reprezentatywnej do dalszych analiz. Szczegółowe opisy zapraw recyklingowych i miejsca ich pozyskania zawiera tabela 7.1.

Proces pozyskiwania zaprawy recyklingowej w każdym przypadku był jednakowy. W pierwszym etapie beton wstępnie rozkruszano do rozmiarów 2–4 cm w kruszarce szcękowej, a następnie tak uzyskany gruz umieszczano do dalszego rozdrobnienia w bębnie Los Angeles (zadano 500 obrotów, w obecności 10 stalowych kul). W kolejnym kroku materiał przesiewano przez sito o boku oczka 4 mm. Nadziarno nie było wykorzystywane do badań, natomiast frakcję <4 mm dodatkowo domielano w młynku micro DeVala aż do uzyskania frakcji <100  $\mu\text{m}$  i wykorzystywano ją do dalszych testów.

TABELA 7.1. Zestawienie betonów źródłowych poddanych procesowi recyklingu

Lp.	Nazwa zaprawy z recyklingu	Klasa betonu źródłowego poddanego recyklingowi	Opis
1.	Zaprawa recyklingowa 1 (ZREC_1)	C 25/30	Elementy betonowe w postaci kostek o wymiarach 15 × 15 × 15 cm, pochodzące z odpadów produkcyjnych wytwórni prefabrykatów. Składowane na zewnątrz przez 12 miesięcy do momentu badań. Wskaźnik w/c = 0,40, a zawartość cementu wynosiła 300 kg/m <sup>3</sup>

Lp.	Nazwa zaprawy z recyklingu	Klasa betonu źródłowego poddanego recyklingowi	Opis
2.	Zaprawa recyklingowa 2 (ZREC_2)	C 20/25	Fragmety elementów betonowych pochodzących z wytwórni prefabrykatów, składowane na zewnątrz przez 12 miesięcy do momentu badań. Wskaźnik w/c = 0,50, a zawartość cementu wynosiła 280 kg/m <sup>3</sup>
3.	Zaprawa recyklingowa 3 (ZREC_3)	C 25/30	Fragmety betonu pochodzące z rozbiórki wewnętrznego stropu budynku. Materiał był składowany na zewnątrz przez trzy lata przed przystąpieniem do badań. Wskaźnik w/c= 0,48, a zawartość cementu wynosiła 320 kg/m <sup>3</sup>
4.	Zaprawa recyklingowa 4 (ZREC_4)	C 30/37	Fragmety elementów betonowych pochodzących z wytwórni prefabrykatów, składowane na zewnątrz przez 12 miesięcy do momentu badań. Wskaźnik w/c = 0,45, natomiast zawartość cementu wynosiła 350 kg/m <sup>3</sup>
5.	Zaprawa recyklingowa 5 (ZREC_5)	C 12/15	Fragmety betonu pochodzące z rozbiórki 60-letniego przyczółka mostowego. Brak dostępnych danych dotyczących składu mieszanki betonowej i parametrów technologicznych materiału pierwotnego. Szacunkowy wskaźnik w/c wynosił ok. 0,60–0,70, a zawartość cementu ok. 220–260 kg/m <sup>3</sup>

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

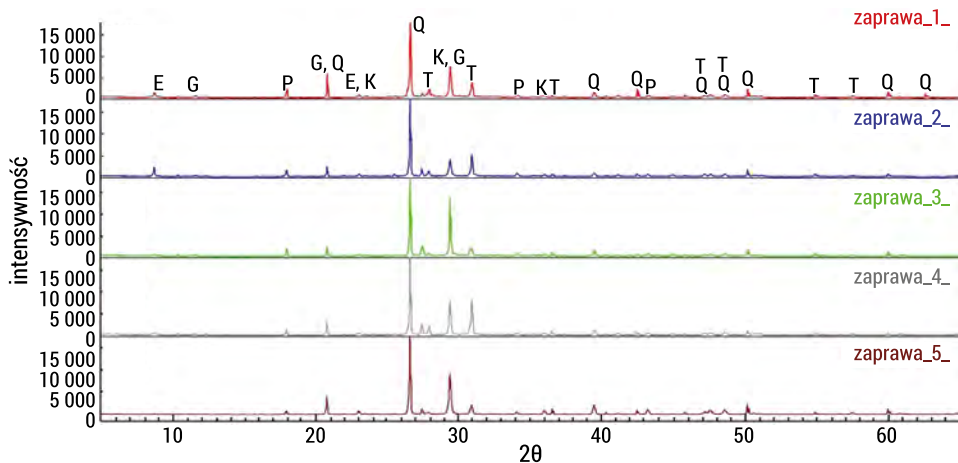
Wszystkie próbki materiałów źródłowych były składowane na zewnątrz przez dłuższy czas (od 12 miesięcy do trzech lat), co odzwierciedla typowe warunki magazynowania gruzu betonowego w Polsce. Jest to istotne, gdyż długotrwałe przechowywanie na wolnym powietrzu wpływa na procesy fizykochemiczne zachodzące w materiale, takie jak karbonatyzacja.

Na rysunku 7.1 przedstawiono dyfraktogramy składu mineralnego zapraw z recyklingu betonu, natomiast na rysunkach 7.2–7.6 wyniki ich analizy termicznej.

Analiza składu fazowego zapraw (1–5), przeprowadzona metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), wykazała duże podobieństwo analizowanych próbek (rysunek 7.1). Głównymi składnikami mineralnymi analizowanych zapraw są tobermoryt, kalcyt oraz portlandyt, które zostały zidentyfikowane po charakterystycznych odległościach międzypłaszczyznowych, odpowiednio:  $d_{hkl}$ : 3,411; 3,361; 3,278 i 2,706 Å i  $d_{hkl}$  3,861; 3,040 i 2,494 Å oraz  $d_{hkl}$ : 4,902; 3,115; 2,625; 1,927 i 1,795 Å.

Dodatkowo w próbkach zapraw 1, 2 i 3 występują ettringit, rozpoznany po  $d_{hkl}$ : 9,72; 5,61; 3,87 Å, oraz gips, który zidentyfikowano po refleksach 7,56; 4,27 i 3,05 Å. W analizowanych zaprawach recyklingowych głównym składnikiem ilościowym jest tobermoryt, którego udział mieści się w zakresie 62,2–65,6%. Istotnym składnikiem mineralnym jest również kalcyt, którego zawartość jest bardziej zróżnicowana niż tobermorytu i wynosi od 13,9% w próbce 2 do 18,4–18,6% w próbkach 1 i 5. Udział

portlandytu w badanych materiałach kształtuje się na poziomie 6,3–8,1%. Zawartość kwarcu wynosi natomiast od 8,6% (próbka 5) do 11,4% (próbka 3). Najwyższy udział ilościowy pierwszego ze zidentyfikowanych składników stwierdzono w próbce 1 (1,5%) oraz w próbce 2 (0,9%), natomiast najniższe wartości odnotowano w próbkach 3–5 (0,3–0,1%). Z kolei największą zawartość ettringitu wykazują próbki 1 i 2 (2,0–2,4%), podczas gdy w pozostałych materiałach jego udział nie przekracza 1%.

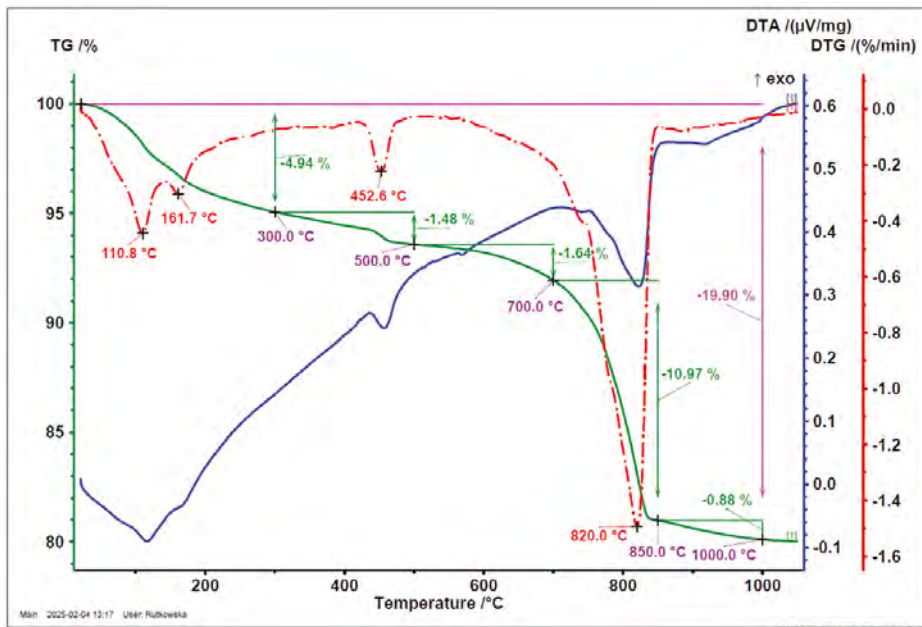


RYSUNEK 7.1. Dyfraktogramy składu mineralnego zapraw recyklingowych (ZREC\_1–ZREC\_5)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

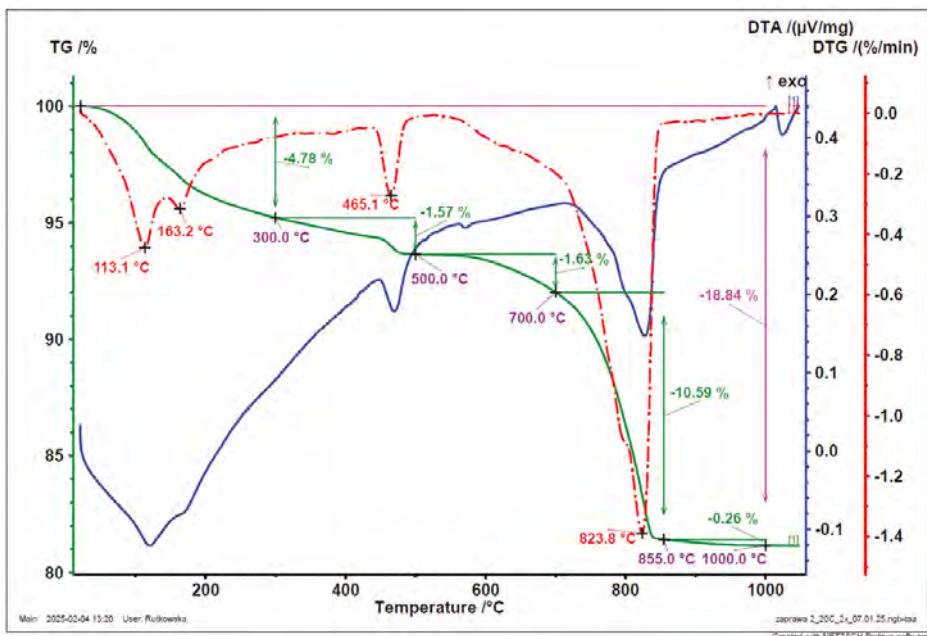
Długotrwała ekspozycja betonu na oddziaływanie dwutlenku węgla prowadzi do postępującej karbonatyzacji, w wyniku której następuje stopniowa utrata portlandytu ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) i wzrost zawartości kalcytu ( $\text{CaCO}_3$ ), co znalazło potwierdzenie w przedstawionych wynikach zapraw recyklingowych i co potwierdzili także w swoich badaniach Soi i in. (2018). Autorzy wykazali, że po 12 miesiącach naturalnej karbonatyzacji portlandyt był niemal całkowicie zredukowany w próbkach zawierających dodatki mineralne, a w betonie z cementem portlandzkim (CEM I) jego ilość uległa sporemu zmniejszeniu. Jednocześnie odnotowano istotny wzrost zawartości kalcytu, co wskazuje na zaawansowaną reakcję karbonatyzacji.

Na rysunkach 7.2–7.6 przedstawiono krzywe termiczne zapraw recyklingowych (1–5) w celu określenia ilościowej zawartości faz hydratacyjnych i węglanowych, które zidentyfikowano na podstawie ubytków masy TG odpowiadających odwadnianiu produktów hydratacji.



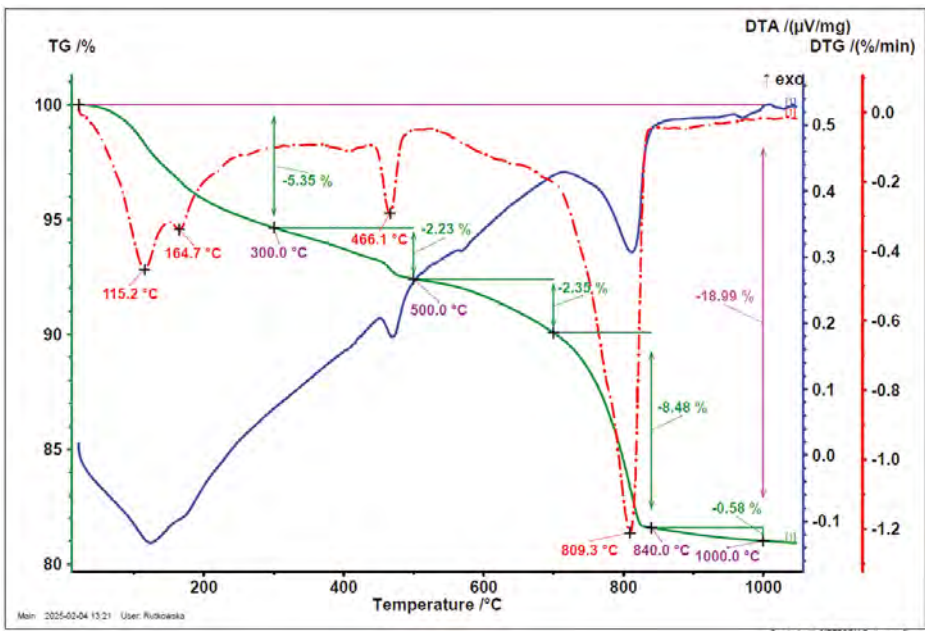
RYSUNEK 7.2. DTA/TG/DTG zaprawy z recyklingu (1)

ŹRÓDŁO: laboratorium wewnętrzne Politechniki Białostockiej, W. Rutkowska.



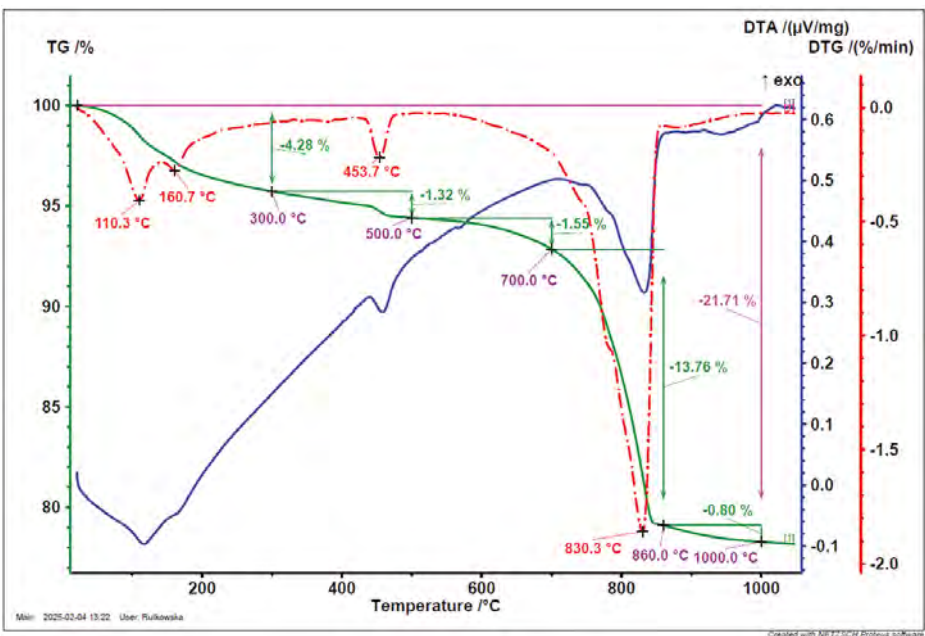
RYSUNEK 7.3. DTA/TG/DTG zaprawy z recyklingu (2)

ŹRÓDŁO: laboratorium wewnętrzne Politechniki Białostockiej, W. Rutkowska.



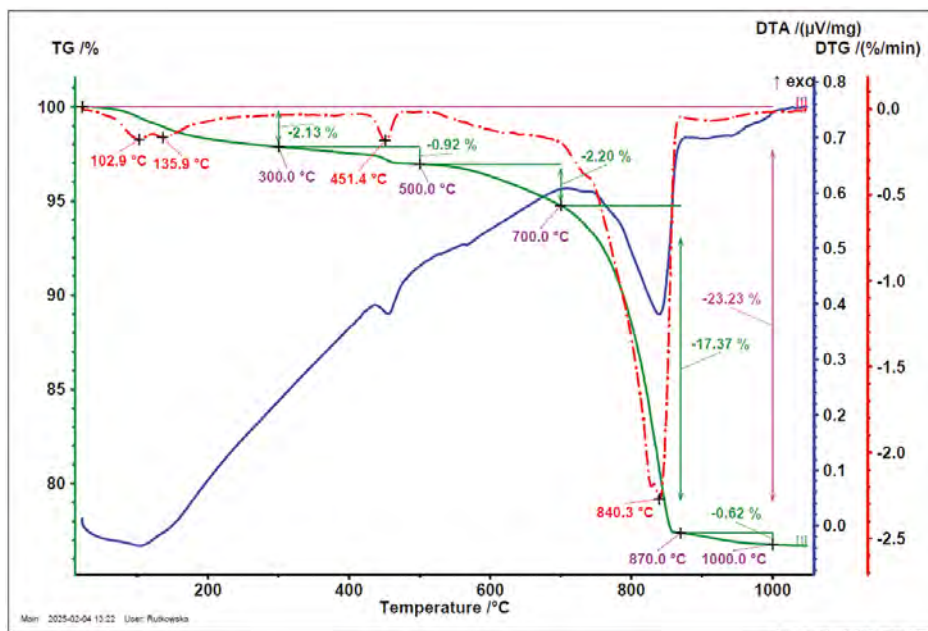
RYSUNEK 7.4. DTA/TG/DTG zaprawy z recyklingu (3)

ŹRÓDŁO: laboratorium wewnętrzne Politechniki Białostockiej, W. Rutkowska.



RYSUNEK 7.5. DTA/TG/DTG zaprawy z recyklingu (4)

ŹRÓDŁO: laboratorium wewnętrzne Politechniki Białostockiej, W. Rutkowska.



RYSUNEK 7.6. DTA/TG/DTG zaprawy z recyklingu (5)

ŹRÓDŁO: laboratorium wewnętrzne Politechniki Białostockiej, W. Rutkowska.

Wyniki ilościowej oceny podstawowych składników fazowych w zaprawach recyklingowych (ZREC\_1–ZREC\_5) zestawiono w tabeli 7.2. Obszar niskotemperaturowy (typowo do ok. 200–300°C) przypisano uwalnianiu wody związanej fizycznie oraz słabo chemicznie, zakres ok. 400–500°C – dehydroksylacji portlandytu, natomiast zakres wysokotemperaturowy (zwykle powyżej ~600°C) – dekarbonatyzacji węglanów. Jednocześnie, ze względu na możliwe przesunięcia i częściowe nakładanie się efektów termicznych zależnych od składu materiału, granice przedziałów temperaturowych przyjęte do obliczeń dopasowano w niniejszej pracy do przebiegu krzywych TG/DTG (początek – maksimum – koniec ubytku masy) dla każdej próbki, tak aby obejmowały dominujący zakres danej przemiany i ograniczały wpływ nakładania się procesów (Galan i in., 2015; Reddy i in., 2022; von Greve-Dierfeld i in., 2020).

Zawartość portlandytu wyznaczono ze stechiometrycznego przeliczenia ubytku masy odpowiadającego wydzieleniu wody w reakcji:



natomiast zawartość węglanów wyrażoną jako  $\text{CaCO}_3$  określono z ubytku masy odpowiadającego wydzieleniu  $\text{CO}_2$  w reakcji:



Obliczenia wykonano zgodnie z zależnościami:

$$\text{Ca(OH)}_2 [\%] = \Delta m_{\text{CH}} [\%] \cdot M(\text{Ca(OH)}_2) / M(\text{H}_2\text{O}) \quad (7.3)$$

$$\text{CaCO}_3 [\%] = \Delta m_{\text{CC}} [\%] \cdot M(\text{CaCO}_3) / M(\text{CO}_2) \quad (7.4)$$

gdzie:  $M(\text{Ca(OH)}_2) = 74,09 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{CO}_2) = 44,01 \text{ g/mol}$ , a  $\Delta m_{\text{CH}}$  i  $\Delta m_{\text{CC}}$  oznaczają ubytki masy odczytane z krzywej TG w przedziałach temperatur odpowiadających odpowiednio dehydroksylacji portlandytu i dekarbonatyzacji węglanów, wyznaczonych na podstawie przebiegu DTG dla każdej próbki.

TABELA 7.2. Skład fazowy zapraw recyklingowych określony metodą TG/DTG

Zaprawa recyklingowa	Ca(OH) <sub>2</sub> [%]	CaCO <sub>3</sub> [%]	H <sub>2</sub> O związana [%]
Zaprawa 1 (ZREC_1)	6,74	24,90	4,94
Zaprawa 2 (ZREC_2)	6,70	24,04	4,78
Zaprawa 3 (ZREC_3)	9,66	19,25	5,35
Zaprawa 4 (ZREC_4)	6,37	31,24	4,28
Zaprawa 5 (ZREC_5)	9,04	39,43	2,13

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Różnicowanie zawartości kalcytu i portlandytu w badanych zaprawach odzwierciedla odmienny stopień karbonatyzacji materiałów źródłowych (betonów). Najwyższą zawartość kalcytu (39,43%) stwierdzono w zaprawie nr 5 (pochodzącej z przyczółka mostowego). Niska zawartość portlandytu (9,04%) potwierdza zaawansowaną karbonatyzację. Odwrotną sytuację zaobserwowano w zaprawie nr 3, pochodzącej z rozbiórki stropu wewnętrzny, który po rozkruszeniu składowany był na zewnątrz przez trzy lata. Tutaj zawartość portlandytu była najwyższa (9,66%), natomiast kalcytu – najniższa (19,25%). W przypadku pozostałych typów zapraw recyklingowych zawartość portlandytu i kalcytu utrzymywała się na podobnym poziomie.

Powyższe wyniki pokrywają się z doniesieniami literaturowymi, zgodnie z którymi portlandyt ulega stopniowej redukcji w wyniku karbonatyzacji, a jego miejsce zajmuje kalcyt. Proces ten wpływa również na mikrostrukturę, prowadząc do uszczelniania porów materiału (Soja i in., 2018).

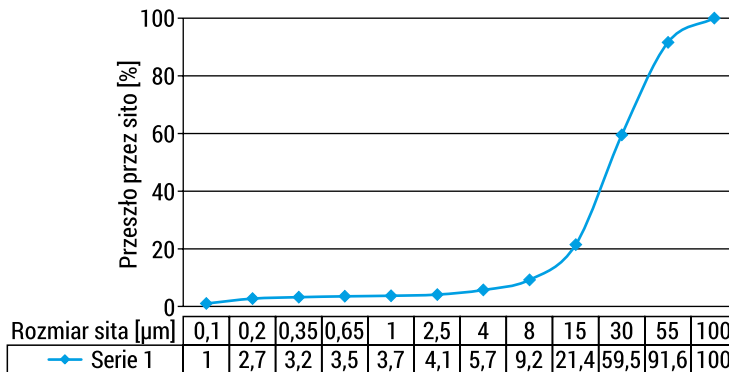
Do dalszych badań jako reprezentatywną wybrano zaprawę recyklingową nr 3. W polskich warunkach techniczno-budowlanych często dochodzi do remontów i rozbiórek elementów wewnętrznych, których pozostałości składowane są w warunkach zewnętrznych, dlatego przypadek ten dobrze odzwierciedla rzeczywistą praktykę. Dodatkowo materiał charakteryzuje się klasą betonu C25/30, wskaźnikiem w/c = 0,48 i zawartością cementu równą 320 kg/m<sup>3</sup>, co odpowiada średnim wartościom dla betonów stosowanych powszechnie w budownictwie.

W celu określenia rozkładu wielkości ziaren frakcji drobnoziarnistej wybranej do dalszych analiz (zaprawy recyklingowej nr 3), uzyskanej z przetworzenia materiału pochodzącego z recyklingu betonu (rysunek 7.7), przeprowadzono analizę sitową, wykorzystując laserowy analizator wielkości cząstek. Na podstawie wyników opracowano krzywą rozkładu uziarnienia (rysunek 7.8).



RYSUNEK 7.7. Zaprawa recyklingowa (ZREC\_3) przygotowana do dalszych badań – po lewej fotografia makroskopowa, po prawej obraz w mikroskopie optycznym

ŹRÓDŁO: fotografie autorki.



RYSUNEK 7.8. Krzywa przesiewu recyklingowej zaprawy cementowej ZREC\_3

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w laboratorium wewnętrznym Politechniki Białostockiej.

Analizując rysunek 7.8, można stwierdzić, że najdrobniejsze frakcje (0–1 µm), obejmujące potencjalnie reaktywne cząstki mineralne, stanowią 3,7% masy całkowitej. Zdecydowana większość materiału to cząstki w przedziale 8–55 µm, które łącznie odpowiadają za 82,4% składu wagowego. Dominujący udział frakcji w zakresach 15–30 µm i 30–55 µm jest korzystny z punktu widzenia formowania granulatu w procesach granulacji. Ziarna o wielkości powyżej 55 µm stanowią jedynie 8,4%.

W tabeli 7.3 przedstawiono skład chemiczny zaprawy recyklingowej ZREC\_3 wykorzystanej do produkcji kruszywa sztucznego.

TABELA 7.3. Skład chemiczny i właściwości zaprawy recyklingowej wykorzystanej do wykonania kruszyw

Oznaczenie	Jednostka	Wartość	
SiO <sub>2</sub>	%	58,00	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,10	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5,9	
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		0,05	
TiO <sub>2</sub>		0,19	
CaO		17,40	
MgO		1,59	
SO <sub>3</sub>		0,58	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,17	
Na <sub>2</sub> O		0,95	
K <sub>2</sub> O		1,49	
BaO		0,04	
SrO		0,03	
LOI		10,37	
wilgość		0,1	
Cl <sup>-</sup>		0,02	
węglany jako CO <sub>2</sub>		9,2	
węgiel TC jako C		5,72	
wolne CaO		<0,03	
części nierozpuszczalne		61,8	
alkalia jako Na <sub>2</sub> O		1,93	
rozpuszczalne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		<0,10	
S <sup>2-</sup>		<0,01	
reaktywny SiO <sub>2</sub>		17,6	
reaktywny CaO		5,28	
gęstość właściwa		g/cm <sup>3</sup>	2,63

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

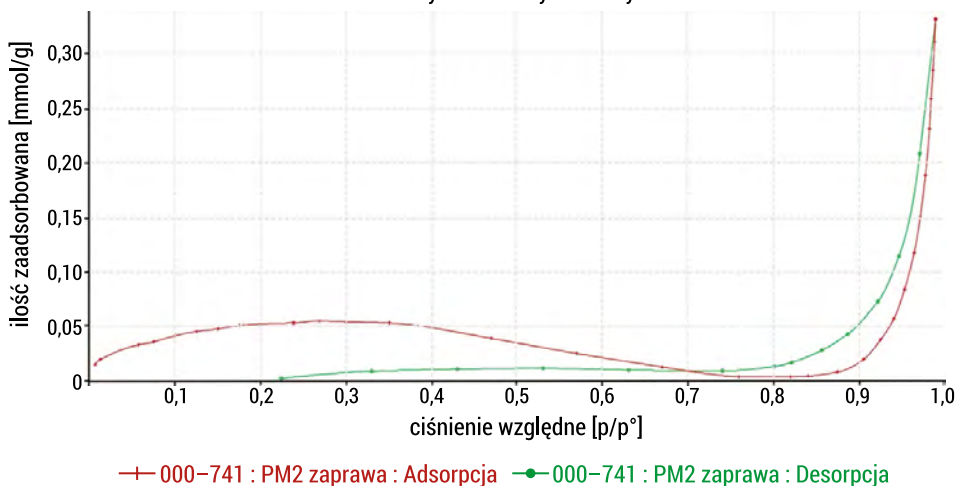
Skład chemiczny przedstawiony w tabeli 7.3 wskazuje na dominujący udział krzemionki (SiO<sub>2</sub>), której zawartość wynosi ok. 58%. Podwyższona zawartość CaO (17,4%) potwierdza charakter materiału jako wapniowo-krzemianowego. Umiarkowana ilość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,9%) oraz obecność MgO, Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O wskazują na udział glinokrzemianów oraz alkaliów. Reaktywny SiO<sub>2</sub> (17,6%) oraz reaktywny CaO (5,28%) wskazują na możliwość udziału części składu w reakcjach wiązania i pucolanowych. Gęstość właściwa 2,63 g/cm<sup>3</sup> jest typowa dla materiałów mineralnych o wysokim udziale fazy krzemianowej.

W tabeli 7.4 przedstawiono właściwości teksturalne określone dla zaprawy recyklingowej (ZREC\_3), natomiast na rysunku 7.9 przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji azotu na tym materiale.

TABELA 7.4. Parametry teksturalne zaprawy z recyklingu (ZREC\_3) wykorzystanej do produkcji kruszyw sztucznych

Nazwa próbki	Powierzchnia właściwa BET	Skumulowana objętość porów (adsorpcja BJH)	Skumulowana objętość porów (desorpcja BJH)	Średnia szerokość porów (adsorpcja BJH)	Średnia szerokość porów (desorpcja BJH)	Maksymalna objętość porów (metoda Horvatha-Kawazoe)	Mediana szerokości porów (metoda Horvatha-Kawazoe)	Roźmiar cząstek
	[m <sup>2</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[nm]	[nm]	[cm <sup>3</sup> /g]	[nm]	[nm]
ZREC_3	4,4	0,012	0,012	55,3	37,0	0,0007	1,736	1373,20

Wykres liniowy izotermy



RYSUNEK 7.9. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu uzyskana dla zaprawy z recyklingu betonu ZREC\_3

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Próbka zaprawy z recyklingu ZREC\_3 charakteryzowała się dość niską powierzchnią właściwą (4,37 m<sup>2</sup>/g) oraz ograniczoną objętością porów. Zgodnie z wynikami analizy izotermy adsorpcji-desorpcji azotu można stwierdzić, że dominują w niej mezo- i makropory, a pętla histerezy ma charakter typu H3, co jest typowe dla układów z otwartymi mezoporami, kapilarami w kształcie szczelin i bez zamknięcia kapilarnego. Tego typu histereza jest charakterystyczna dla materiałów z porami

szczelinowymi i nieregularnymi strukturami, występującymi zwykle w przypadku porowatości pozostałej po procesach hydratacji. Zastosowanie metody Horvatha-Kawazoe ujawniło obecność jedynie śladowej ilości mikroporów o średnicy 1,7 nm.

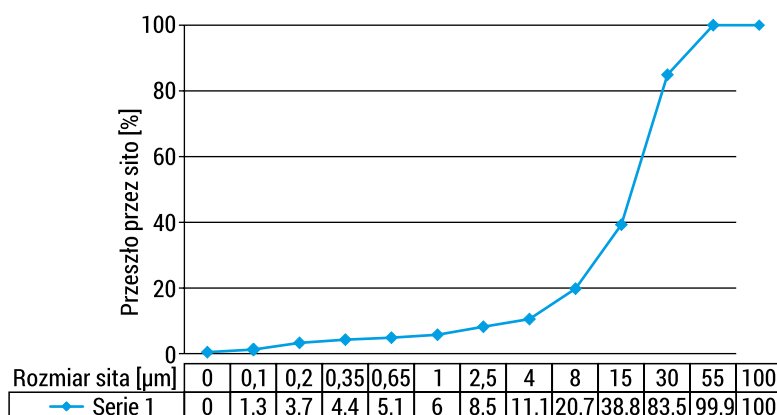
## 7.2. Metakaolin

Kolejnym badanym surowcem do produkcji kruszyw sztucznych był metakaolin (rysunek 7.10). W ramach oceny jego przydatności jako składnika surowcowego do produkcji lekkich kruszyw sztucznych także przeprowadzono analizę jego uziarnienia (rysunek 7.11). Skład chemiczny metakaolinu przedstawia tabela 7.5.



RYSUNEK 7.10. Metakaolin MK-40 ASTRA Polska wykorzystany do produkcji kruszyw – po lewej fotografia makroskopowa, po prawej obraz z mikroskopu optycznego

ŹRÓDŁO: fotografie autorki.



RYSUNEK 7.11. Krzywa przesiewu metakaolinu

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w laboratorium wewnętrznym Wydziału Budownictwa i Nauk o Środowisku Politechniki Białostockiej.

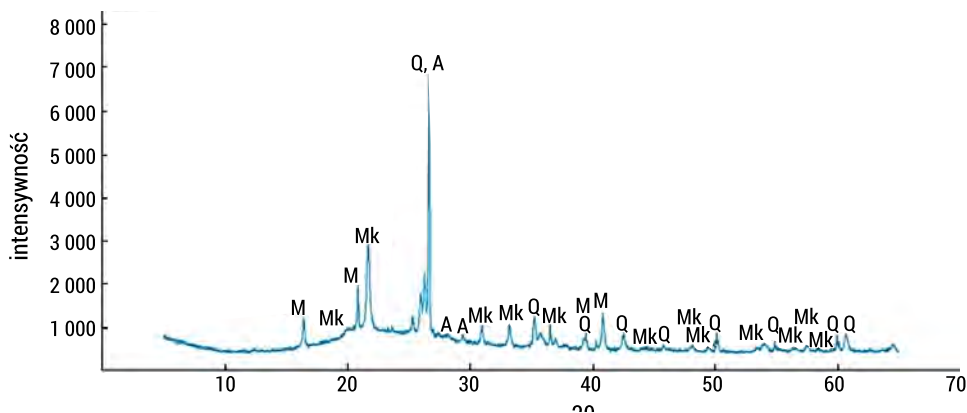
Jak przedstawiono na rysunku 7.11, dominujące frakcje ziarnowe metakaolinu obejmowały przedziały 15–30  $\mu\text{m}$  (44,7%), 8–15  $\mu\text{m}$  (18,1%) i 30–55  $\mu\text{m}$  (16,4%), co łącznie stanowiło ponad 79% masy całkowitej próbki. Niewielka zawartość frakcji drobnych, tj. <4  $\mu\text{m}$  (10,9%), w tym <1  $\mu\text{m}$  (5,3%), wskazuje na ograniczoną obecność cząstek silnie reaktywnych, co może być korzystne z punktu widzenia stabilności termicznej i reologii surowca. Udział cząstek powyżej 55  $\mu\text{m}$  był pomijalny (0,1%), co świadczy o dobrym stopniu rozdrobnienia i jednorodności materiału. Tak ukształtowany profil granulometryczny sprzyja efektywnemu zagęszczaniu całej mieszanki surowcowej.

TABELA 7.5. Skład chemiczny i właściwości metakaolinu MK-40 ASTRA Polska

Cecha/zawartość	Jednostka	Wartość
Postać	–	sypki proszek
Barwa	–	szarobeżowy
Skład	–	glinokrzemian – metakaolinit
Gęstość właściwa	$\text{g}/\text{cm}^3$	2,30–2,80
Zawartość wolnego CaO	%	$\leq 0,1$
Zawartość $\text{SiO}_2$		48–58
Zawartość $\text{Al}_2\text{O}_3$		37–45
Zawartość $\text{TiO}_2$		0,8–2,4
Zawartość $\text{Fe}_2\text{O}_3$		0,7–2,3
Całkowita zawartość alkaliów ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ )		$\leq 1,0$
Zawartość $\text{SO}_3$		$\leq 0,2$
Zawartość chlorków ( $\text{Cl}^-$ )		$\leq 0,05$
Zawartość MgO		$\leq 2,0$
Zawartość $\text{P}_2\text{O}_5$		$\leq 0,3$
Wodoządnosc		$\leq 130$

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie ASTRA Polska, b.d.

Metakaolin MK-40 (ASTRA Polska) jest wysoko reaktywnym glinokrzemianem. Charakteryzuje się wysoką czystością chemiczną, niską zawartością zanieczyszczeń oraz stabilnym składem mineralnym. Dzięki korzystnym właściwościom fizyczno-chemicznym, takim jak odpowiednia gęstość i wysoka powierzchnia właściwa, wykazuje znaczną aktywność pucolanową i stanowi efektywny składnik w materiałach cementowych oraz kompozytach geopolimerowych. Na rysunku 7.12 przedstawiono dyfraktogram składu mineralnego metakaolinu.



RYSUNEK 7.12. Dyfraktogram metakaolinu MK-40 wykorzystanego do produkcji kruszyw; oznaczenia: M – mullit, Mk – metakaolin, Q – kwarc, A – albit

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie analiz zleconych laboratorium zewnętrznemu.

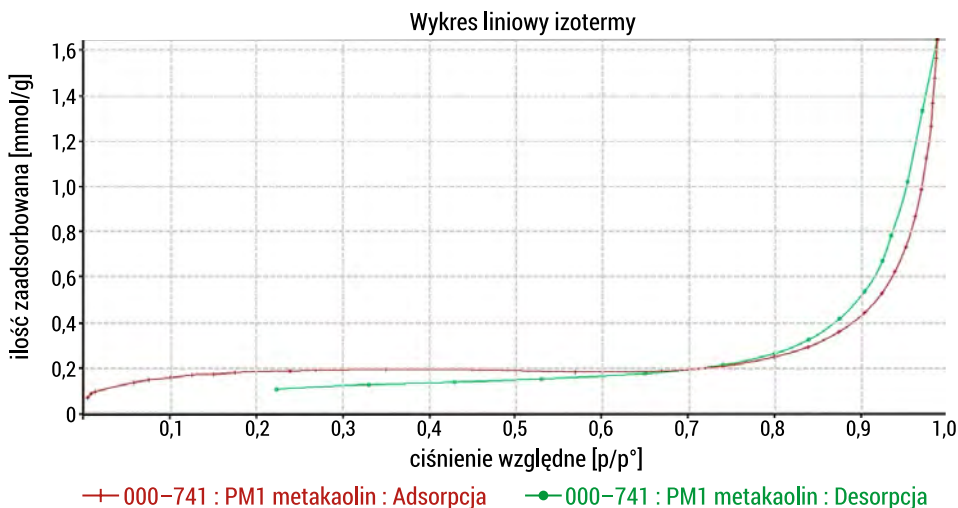
Dominującą fazą w tym materiale (rysunek 7.12) jest metakaolin, który rozpoznano po charakterystycznych odległościach międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$ : 4,096; 3,518; 2,887; 3,540 Å. Jego udział ilościowy wynosi 63,8%. Skład mineralny uzupełniają mullit  $d_{hkl}$ : 5,376; 3,425; 3,390; 2, 208 Å oraz albit i kwarc, które rozpoznano odpowiednio po charakterystycznych odległościach międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$ : 3,191Å; 3,333Å; 3,011 Å i 4,261Å; 3,344Å; 2,459Å.

Wykorzystując analizę ilościową metodą Rietfelda określono, że udział mullitu wynosi 12,4%, albitu 11,3%, a kwarcu 12,5%. W tabeli 7.6. zestawiono właściwości teksturalne metakaolinu, a na rysunku 7.13 przedstawiono przebieg krzywej adsorpcji-desorpcji azotu względem tego materiału.

TABELA 7.6. Parametry teksturalne metakaolinu MK-40

Nazwa próbki	Powierzchnia wiaściwa BET	Skumulowana objętość porów (adsorpcja BJH)	Skumulowana objętość porów (desorpcja BJH)	Średnia szerokość porów (adsorpcja BJH)	Średnia szerokość porów (desorpcja BJH)	Maksymalna objętość porów (metoda Horvatha-Kawazoe)	Mediana szerokości porów (metoda Horvatha-Kawazoe)	Rozmiar cząstek
	[m <sup>2</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[nm]	[nm]	[cm <sup>3</sup> /g]	[nm]	
Metakaolin	14,6	0,056	0,058	36,6	28,1	0,003	1,608	410,31

ŹRÓDŁO: analiza badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.



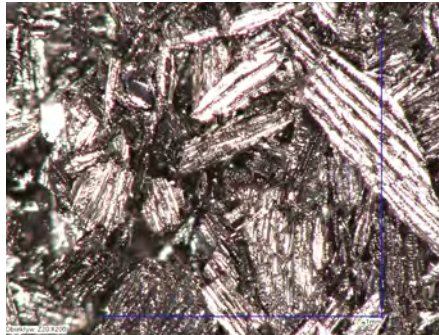
RYSUNEK 7.13. Izotermi adsorpcji i desorpcji azotu uzyskane dla metakaolinu

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Otrzymana wartość powierzchni właściwej metakaolinu wynosi  $14,62 \text{ m}^2/\text{g}$ , co wskazuje na jej stosunkowo niewielkie rozwinięcie. Wartość ta może wskazywać na ograniczoną porowatość materiału bądź dominację porów o większych rozmiarach, występujących jednak w niewielkiej ilości. Objętość porów wyznaczona metodą BJH wynosi odpowiednio  $0,0558 \text{ cm}^3/\text{g}$  (adsorpcja) i  $0,0578 \text{ cm}^3/\text{g}$  (desorpcja), co również potwierdza umiarkowaną porowatość próbki. Średnie szerokości porów uzyskane z analiz BJH mieszczą się w zakresie 28–36 nm, co sugeruje obecność głównie mezoporów i makroporów. Dodatkowo przeciętna średnica porów według analizy BET wynosi ok. 13 nm, a wartość mediany porów (metoda Horvatha-Kawazoe) – 1,6 nm, co może wskazywać na niewielki udział mikroporów. Kształt izotermi (rysunek 7.13) adsorpcji-desorpcji wskazuje na występowanie histerazy typu H3/H4, typowej dla materiałów o porach szczelinowych i nieregularnej strukturze, na przykład aglomeratów cząstek o płytkowatym charakterze. Średni rozmiar cząstek wynosi ok. 410 nm, co potwierdza stosunkowo duży rozmiar jednostek morfologicznych.

### 7.3. Biokarbonizat

W ramach badań ukierunkowanych na wytypowanie najbardziej odpowiedniego rodzaju biokarbonizatu do zastosowania w kruszywach, na etapie wstępnym przygotowano trzy typy materiału, zróżnicowane pod względem rodzaju biomasy wykorzystanej do ich wytworzenia: biokarbonizat drzewny, z otrębów zbożowych oraz z łusek słonecznika. Na rysunku 7.14 przedstawiono biokarbonizat drzewny.

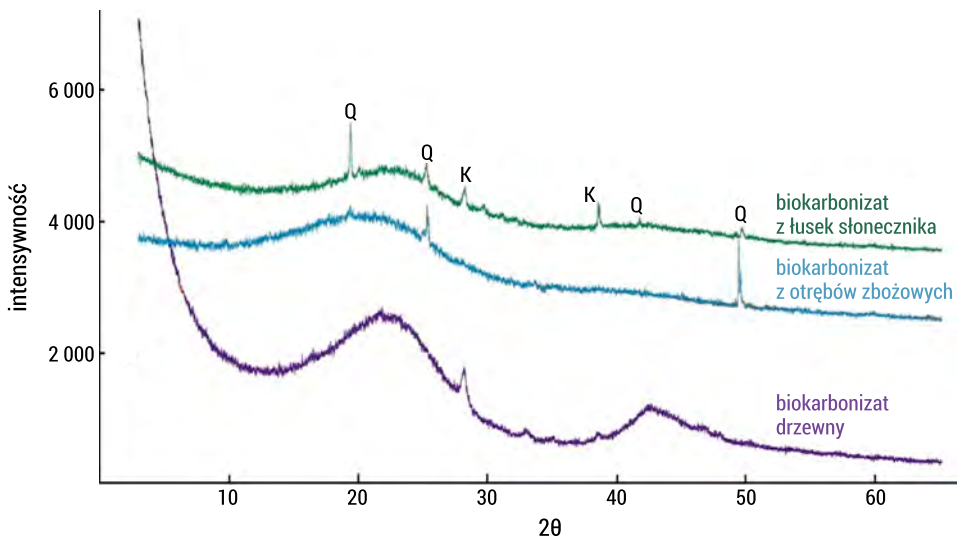


RYSUNEK 7.14. Biokarbonizat drzewny – po lewej fotografia makroskopowa, po prawej obraz w mikroskopie optycznym

ŹRÓDŁO: fotografie autorki.

Głównym celem badań przygotowawczych była identyfikacja spośród analizowanych biokarbonizatów tego, który wykazuje najwyższą powierzchnię właściwą, co stanowiło kluczowy parametr determinujący aktywność sorpcyjną materiału.

Dyfraktogramy składu mineralnego biokarbonizatów przedstawiono na rysunku 7.15, a właściwości teksturalne zestawiono w tabeli 7.7.



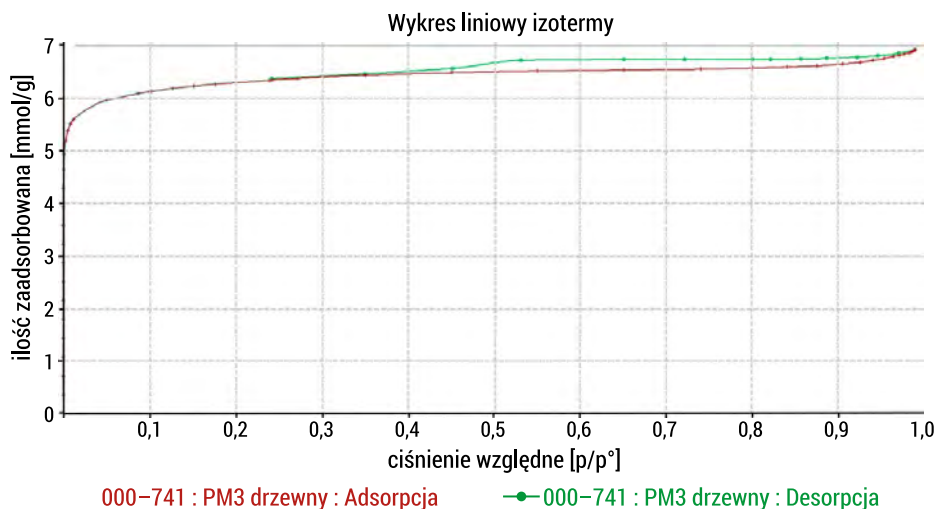
RYSUNEK 7.15. Dyfraktogramy składu mineralnego biokarbonizatów; oznaczenia: Q – kwarc, K – kalcyt

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

We wszystkich biokarbonizatach dominuje faza bezpostaciowa (rysunek 7.15). Jej wyraźna obecność związana jest z podniesionym tłem w zakresie od 15 do 35° 2θ. Udział tej fazy jest zróżnicowany i wynosi najwięcej – 92,8% – w próbce biokarbonizatu

drzewnego, a najmniej w próbce biokarbonizatu z łusek słonecznika – 86,7%. Skład mineralny analizowanych biokarbonizatów uzupełnia kalcyt, którego zawartość wynosi 7,2% w próbce biokarbonizatu drzewnego i 9,1% w próbce biokarbonizatu z łusek słonecznika. Obecność kwarcu stwierdzono jedynie w biokarbonizacie z łusek słonecznika oraz w biokarbonizacie z otrębów zbożowych, przy czym jego udział wynosił odpowiednio 9,1% i 9,5%.

Na rysunku 7.16 pokazano przebieg izotermi sorpcji i desorpcji azotu względem biokarbonizatu drzewnego.



RYSUNEK 7.16. Izotermi adsorpcji i desorpcji azotu uzyskane dla biokarbonizatu drzewnego

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Biokarbonizat drzewny jest materiałem wysokoporowatym, o powierzchni właściwej przekraczającej  $518 \text{ m}^2/\text{g}$  oraz dużej objętości porów ( $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Izoterma adsorpcji odpowiada głównie typowi I, co wskazuje na obecność mikroporów, natomiast brak wyraźnej pętli histerazy sugeruje, że dominują bardzo drobne pory, w których desorpcja przebiega bez zamknięcia kapilarnego. Potwierdza to udział mikroporów o średnicy ok.  $0,9 \text{ nm}$ , których objętość stanowiła większość całkowitej porowatości próbki. Taki materiał może być potencjalnie wykorzystywany w adsorpcji gazów jako nośnik aktywny lub komponent filtracyjny.

TABELA 7.7. Zestawienie właściwości teksturalnych biokarbonizatów

Nazwa próbki	Powierzchnia właściwa BET	Skumulowana objętość porów (adsorpcja BJH)	Skumulowana objętość porów (desorpcja BJH)	Średnia szerokość porów (adsorpcja BJH)	Średnia szerokość porów (desorpcja BJH)	Maksymalna objętość porów (metoda Horvatha-Kawazoe)	Mediana szerokości porów (metoda Horvatha-Kawazoe)	Rozmiar cząstek
	[m <sup>2</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[nm]	[nm]	[cm <sup>3</sup> /g]	[nm]	
Biokarbonizat z łusek słonecznika (piroliza w 550°C)	1,31	0,003	0,003	41,61	38,70	0,11	n/a	n/a
Biokarbonizat z otrębów zbożowych (piroliza w 550°C)	0,32	0,002	0,001	37,04	39,06	0,002	n/a	n/a
Biokarbonizat drzewny (piroliza w 800°C)	518	0,041	0,032	3,48	4,15	0,195	0,896	11,58

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

### Potencjał sorpcyjny względem CO<sub>2</sub>

Wykonano także analizy zdolności sorpcji CO<sub>2</sub> przez badane typy biokarbonizatów, a wyniki przedstawiono na rysunku 7.17.



RYSUNEK 7.17. Wyniki wielkości sorpcji CO<sub>2</sub> przez analizowane biokarbonizaty

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Analiza danych przedstawionych na rysunku 7.17 wskazuje, że najwyższą zdolność sorpcji CO<sub>2</sub> wykazuje biokarbonizat drzewny (3,497 mmol/g). Wartości uzyskane dla pozostałych biokarbonizatów były ponaddwukrotnie niższe i wyniosły odpowiednio 1,017 mmol/g dla biokarbonizatu z otrębów oraz 1,853 mmol/g dla biokarbonizatu

z łusek słonecznika. Podobne badania nad zdolnością sorpcyjną różnych typów biokarbonizatów przeprowadzili Zhang i in. (2024b). Adsorpcja CO<sub>2</sub> biokarbonizatu, oprócz od jego powierzchni właściwej, zależy m.in. od stopnia uporządkowania warstw aromatycznych, liczby grup aromatycznych i zawartości azotu. W analizach prowadzonych przez Choudhury'ego i Lansinga (2020) najniższą zdolnością adsorpcji CO<sub>2</sub> charakteryzował się biokarbonizat z osadów ściekowych, bez względu na temperaturę prowadzonego procesu pirolizy, natomiast najwyższą biokarbonizat z gałęzi jesionu (3,51 mmol/g). Grafitopodobna struktura biokarbonizatu generuje słabe oddziaływania van der Waalsa, umożliwiające zatrzymywanie cząsteczek na jego powierzchni – zjawisko to odpowiada za adsorpcję fizyczną, szczególnie gazów takich jak CO<sub>2</sub> czy CH<sub>4</sub> (Chen i in., 2019). Potwierdzają to wartości sorpcji CO<sub>2</sub> badanego biokarbonizatu pochodzenia drzewnego, otrzymywanego w procesie pirolizy, który przeprowadza się w temperaturze 800°C. Zaobserwowane zależności pozostają zgodne z doniesieniami literaturowymi przedstawionymi w części przeglądowej monografii, wskazującymi na istotny wpływ wysoko rozwiniętej struktury porowatej biokarbonizatu na zdolność adsorpcji CO<sub>2</sub>.

Biorąc pod uwagę skład mineralny, właściwości teksturalne i zdolność sorpcji CO<sub>2</sub>, w dalszych badaniach wykorzystano biokarbonizat drzewny.

Wysoka zdolność sorpcji CO<sub>2</sub> stanowi istotną korzyść funkcjonalną z punktu widzenia projektowanych kruszyw, ponieważ zwiększa ilość CO<sub>2</sub>, która może zostać czasowo zatrzymana na powierzchni materiału, a następnie przetransportowana do wnętrza ziaren. W praktyce oznacza to poprawę dostępności CO<sub>2</sub> dla reakcji karbonatacji faz wapniowych obecnych w matrycy kruszywa, co sprzyja tworzeniu produktów węglanowych w porach i mikroszczelinach.

## 7.4. Szkło wodne

W tabeli 7.8 zamieszczono specyfikację techniczną szkła wodnego sodowego wykorzystanego do produkcji kruszyw sztucznych.

TABELA 7.8. Specyfikacja techniczna szkła wodnego R 137 wykorzystywanego do badań

Parametr	Jednostka	Wartość
gęstość (20°C)	g/cm <sup>3</sup>	1,37–1,40
minimalna zawartość tlenków (SiO <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> O)	%	35,0
maksymalna zawartość CaO		0,1
maksymalna zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,01
maksymalna zawartość części nierozpuszczalnych w H <sub>2</sub> O		0,1
moduł molowy (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O)	–	3,2–3,4

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie Z. Ch. „Rudniki” S.A., b.d.

Analizowany materiał charakteryzuje się modulem molowym ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) w zakresie 3,2–3,4, co wskazuje na odpowiednie proporcje pomiędzy składnikami szkła wodnego, sprzyjające stabilności roztworu. Minimalna zawartość podstawowych tlenków ( $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ ) wynosząca 35% potwierdza jego wysoką aktywność chemiczną. Gęstość w temperaturze 20°C mieści się w przedziale 1,37–1,40 g/cm<sup>3</sup>, co jest typowe dla roztworów krzemianów sodu stosowanych w technologiach materiałowych.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych analiz surowców przygotowanych do badań sformułowano następujące wnioski, które posłużyły do doboru materiałów przeznaczonych do produkcji kruszyw sztucznych oraz do określenia wstępnych parametrów ich obróbki:

1. Na podstawie wyników analiz XRD uznano zaprawę nr 3 (ZREC\_3) za reprezentatywną i przyjęto ją jako główny składnik surowcowy do przygotowania kruszyw sztucznych.
2. Spośród trzech badanych do wytwarzania kruszyw z biokarbonizatem wybrano biokarbonizat drzewny, który charakteryzował się najwyższą powierzchnią właściwą (518 m<sup>2</sup>/g) oraz największą zdolnością sorpcji CO<sub>2</sub> (3,497 mmol/g).
3. Pozostałe składniki przyjęte do wytworzenia kruszyw sztucznych to metakaolin MK-40 i szkło wodne sodowe R 137. Metakaolin wybrano jako surowiec naturalny o stabilnym składzie chemicznym i niskiej zawartości wapnia, co sprzyja tworzeniu faz glinokrzemianowych (np. C–A–S–H). Jego zastosowanie pozwala kontrolować środowisko alkaliczne w obecności zaprawy recyklingowej oraz analizować interakcje z CO<sub>2</sub> bez konieczności wysokotemperaturowej obróbki.
4. Jako aktywator wykorzystano szkło wodne sodowe, które dzięki wysokiemu pH aktywuje składniki mineralne (metakaolin, ZREC), prowadząc do formowania amorficznych żeli (N–A–S–H, C–S–H) mogących odpowiadać za kształtowanie wytrzymałości kruszyw.



## 8. Opracowanie i optymalizacja procesu technologicznego wytwarzania kruszyw z zaprawą recyklingową ZREC (badania własne)

Celem tego rozdziału jest wstępna optymalizacja procesu technologicznego wytwarzania kruszyw sztucznych wyłącznie na bazie ZREC i szkła wodnego poprzez określenie wpływu parametrów niskotemperaturowej obróbki termicznej oraz przyspieszonej karbonatyzacji na ich właściwości użytkowe.

Z uwagi na heterogeniczny charakter materiałów pochodzących z recyklingu betonu, jakim w praktyce może charakteryzować się ZREC, etap badań technologicznych poprzedzono analizami modelowymi prowadzonymi na syntetycznych fazach reprezentatywnych dla matrycy cementowej, tj. uwodnionym krzemianie wapnia (C-S-H) oraz portlandycie  $\text{Ca(OH)}_2$ . Celem tych badań było określenie wpływu temperatury na stabilność strukturalną wskazanych faz oraz ich zdolność do sorpcji  $\text{CO}_2$ , co umożliwiło racjonalne wyznaczenie zakresu temperatur przyjętych w zasadniczym procesie obróbki termicznej kruszyw.

Badania przeprowadzono w układzie dwuetapowym: w pierwszym etapie oceniono wpływ parametrów termicznych na właściwości fizyczno-mechaniczne otrzymanych kruszyw, natomiast w drugim – dla wszystkich wariantów obróbki temperaturowej kruszyw – dodatkowo określono wpływ procesu przyspieszonej karbonatyzacji na ich cechy użytkowe.

## 8.1. Wpływ temperatury na stabilność fazową i potencjał karbonatyzacyjny syntetycznych faz C-S-H i Ca(OH)<sub>2</sub> w aspekcie doboru niskotemperaturowej obróbki kruszyw

### 8.1.1. Syntetyczna faza C-S-H

Uwodniony krzemian wapnia (C-S-H) jest podstawowym składnikiem fazy wiążącej w zaczynie cementu portlandzkiego, stanowiącym ok. 60–70% masy w pełni uwodnionego materiału (Dolado i in., 2007).

W celu określenia zdolności adsorpcji CO<sub>2</sub> przez poszczególne składniki fazowe zapraw recyklingowych, w tym przede wszystkim C-S-H, dokonano oceny wpływu temperatury obróbki na sorpcję tego gazu. Dla próbek C-S-H przeprowadzono obróbkę termiczną w zakresie 20–700°C przez 30 minut, po której wykonano pomiary adsorpcji CO<sub>2</sub>. Do badań wykorzystano syntetyczny C-S-H, którego charakterystykę przedstawiono w tabeli 8.1.

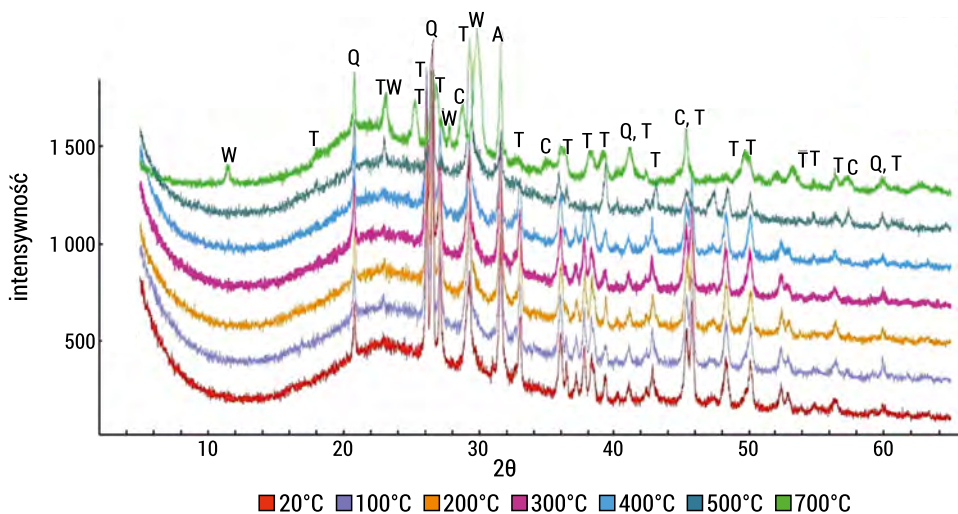
TABELA 8.1. Właściwości C-S-H

Parametr	Jednostka	Wartość
Powierzchnia właściwa BET	m <sup>2</sup> /g	180–210
Średnia wielkość cząstek	µm	8–12
Gęstość nasypowa	g/cm <sup>3</sup>	0,07–0,12
SiO <sub>2</sub>	%	70–80

ŹRÓDŁO: karta charakterystyki Unisil, MLA Group.

Parametry fizyczno-chemiczne syntetycznego C-S-H wskazują, że materiał ten posiada wysoką aktywność powierzchniową, co czyni go szczególnie przydatnym w badaniach modelowych dotyczących procesów hydratacji cementu oraz w modyfikacji właściwości spoiw cementowych. Duża powierzchnia właściwa i niska gęstość nasypowa sprzyjają intensywnej adsorpcji wody i jonów wapnia, co może wpływać na szybkość narastania żelu C-S-H w systemach cementowych. Wysoka zawartość SiO<sub>2</sub>, typowa dla materiałów syntetycznych, pozwala uzyskać produkt o dobrze kontrolowanych składzie i strukturze, dzięki czemu może on stanowić modelową fazę referencyjną w badaniach mikrostruktury i reaktywności cementu portlandzkiego.

Dyfraktogramy składu mineralnego fazy C-S-H po obróbce temperaturowej przedstawiono na rysunku 8.1.



RYSUNEK 8.1. Dyfraktogramy składu mineralnego fazy C–S–H poddanej obróbce termicznej w zakresie temperatur 20–700°C; oznaczenia: W – wollastonit, T – tobermoryt, Q – kwarc, C – kalcyt, A – alit (relikty)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Analizy składu mineralnego materiału wejściowego o składzie uwodnionego krzemianu wapniowego (C–S–H) wykazały jego znaczące podobieństwo do typowego tobermorytu 9Å. Mineral ten został rozpoznany po głównych refleksach dyfrakcyjnych i odpowiadających im charakterystycznych odległościach międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$ : 3,411Å; 3,361Å; 3,278Å; 2,706Å; 2,415Å; 2,3723Å; 2,345Å i 2,106Å. W składzie mineralnym próbki obecne są również kalcyt, rozpoznany po odległościach  $d_{hkl}$ : 3,861Å; 3,040Å; 2,494Å; 2,283Å; 2,096Å, i kwarc –  $d_{hkl}$ : 4,266Å; 3,344Å; 2,283Å; 1,999Å; 1,979Å. Dodatkowo zidentyfikowano relikty alitu, przy  $d_{hkl}$ : 2,772Å; 2,746Å; 3,039Å; 2,610Å i 2,757Å. W składzie badanego materiału występuje również faza bezpostaciowa (prawdopodobnie o składzie C–S–H), a jej obecność potwierdza wyraźnie podniesione tło na dyfraktogramach w zakresie kątowym 15–35 (2θ). Ilościowy skład mineralny próbki wejściowej określony metodą Rietvelda wynosi odpowiednio: tobermoryt – 67,4%, kalcyt – 5,5%, kwarc – 1,9%, alit – 0,5% oraz faza bezpostaciowa – 24,7%.

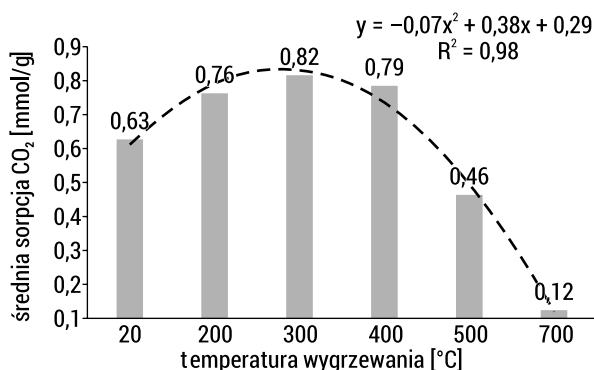
Proces wygrzewania próbek C–S–H do temperatury 400°C nie powoduje znaczących zmian w składzie mineralnym. Następują niewielka przebudowa struktury tobermorytu, która widoczna jest na dyfraktogramach składu mineralnego poprzez spadek intensywności jego charakterystycznych refleksów, oraz nieznaczne poszerzenie ich profilu na skutek odwodnienia C–S–H, co wyjaśnia w swojej pracy Tantawy (2017). Położenie głównych refleksów nie ulega jednak zmianie, tak więc struktura tobermorytu nadal pozostaje zbliżona do odmiany 9Å. Proces wygrzewania w temperaturze 700°C powoduje już natomiast powstawanie w składzie mineralnym wollastonitu, który zidentyfikowano po charakterystycznych odległościach

międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$ : 2,97 Å; 3,31 Å; 3,077 Å; 3,51 Å i 7,69 Å. Powstanie wol-lastonitu stanowi efekt rozkładu kalcytu i krzemionki uwolnionej z procesu rozkładu struktury C–S–H.

### Potencjał sorpcyjny względem CO<sub>2</sub>

W celu określenia potencjału sorpcyjnego fazy C–S–H w zależności od temperatury wygrzewania wykonano pomiary sorpcji tej fazy po przeprowadzonej obróbce temperaturowej.

Na rysunku 8.2 zaprezentowano wartości sorpcji CO<sub>2</sub> przez fazę C–S–H w zależności od temperatury obróbki termicznej.



RYSUNEK 8.2. Zależność wielkości sorpcji CO<sub>2</sub> przez fazę C–S–H od temperatury wygrzewania

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Wraz ze wzrostem temperatury obróbki termicznej wyraźnie zaznacza się zwiększanie poziomu sorpcji CO<sub>2</sub>. Próbkę surową charakteryzuje wielkość sorpcji 0,63 mmol/g, która wzrasta do 0,76 mmol/g dla temperatury aktywacji 200°C, natomiast maksymalną sorpcję, wynoszącą 0,82 mmol/g, wykazują próbki aktywowane w temperaturze 300°C. W temperaturze 400°C odnotowano niewielki spadek wartości sorpcji CO<sub>2</sub> do poziomu 0,79 mmol/g, co może być związane z postępującym odwodnieniem fazy C–S–H oraz częściową przebudową mikrostruktury materiału. Zjawiska te są spowodowane utratą wody związanej oraz w efekcie stopniowym otwieraniem i zgrubieniem systemu porów (Tantawy, 2017).

Znaczący spadek sorpcji względem CO<sub>2</sub>, który wynosił 0,46 mmol/g, stwierdzono w temperaturze 500°C. W temperaturze aktywacji – 700°C – wielkość ta wynosiła jedynie 0,12 mmol/g. Zmiany w wielkości sorpcji CO<sub>2</sub> w temperaturach 500 i 700°C są efektem rozpadu struktury tobermorytu. Na dyfraktogramach składu mineralnego tych próbek dominuje faza bezpostaciowa, o czym świadczą podniesione tło w zakresie kątowym 15–35 (2θ) oraz krystaliczny kalcyt i kwarc, które rozpoznano po charakterystycznych dla nich wartościach odległości międzypłaszczyznowej  $d_{hkl}$  opisanych wcześniej.

W celu określenia wpływu temperatury wygrzewania na zdolność sorpcyjną fazy C–S–H przeprowadzono analizę empirycznych wartości średnich sorpcji (mmol/g), uzyskanych dla siedmiu zakresów temperatur: 20°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C i 700°C. Każda z wartości została wyznaczona jako średnia z trzech powtarzalnych pomiarów, natomiast odchylenia standardowe mieściły się w zakresie  $\leq 0,01$  mmol/g, co wskazuje na dużą powtarzalność oznaczeń.

Analiza wariancji jednoczynnikowej (ANOVA) wykazała istotny wpływ temperatury wygrzewania na wielkość sorpcji ( $p < 0,05$ ). Dopasowanie funkcji kwadratowej opisującej zależność sorpcji kruszyw od temperatury ich wygrzewania przedstawiono na wykresie (rysunek 7.19). Uzyskane wyniki potwierdzają, że temperatura wygrzewania w istotny sposób wpływa na zdolność materiału do sorpcji  $\text{CO}_2$ . Największą średnią wartość sorpcji (0,82 mmol/g) odnotowano dla próbki wygrzewanej w 300°C, co odpowiada maksimum dopasowanej funkcji kwadratowej ( $R^2 = 0,98$ ). Oznacza to, że model bardzo dobrze opisuje zmienność danych eksperymentalnych i potwierdza nieliniowy charakter zależności pomiędzy temperaturą a sorpcją. Wzrost sorpcji w zakresie 20–300°C można wiązać z przemianami strukturalnymi w fazie C–S–H, prowadzącymi do zwiększenia rozwinięcia powierzchni właściwej oraz ekspozycji aktywnych centrów sorpcyjnych (Liu i in., 2022; Juenger i Jennings, 2001; Chen i Zhao, 2016). Powyżej tej temperatury obserwuje się stopniowy spadek zdolności sorpcyjnych, co najprawdopodobniej wynika z dehydratacji, utraty grup hydroksylowych oraz częściowego zniszczenia porowatej struktury (Taylor, 1997; Richardson, 2008). Szczególnie silny spadek przy 700°C sugeruje niemal całkowitą utratę struktury zdolnej do adsorpcji  $\text{CO}_2$ .

Po wykonaniu jednoczynnikowej analizy ANOVA, potwierdzającej istotność wpływu temperatury wygrzewania na wielkość sorpcji ( $p < 0,05$ ), zasadne było przeprowadzenie dalszej analizy *post-hoc* w celu identyfikacji, które konkretne pary poziomów czynnika (temperatury) statystycznie istotnie się od siebie różnią. Do tego celu zastosowano test Tukeya HSD (ang. *honest significant difference*), będący jedną z najczęściej wykorzystywanych procedur porównań wielokrotnych w badaniach eksperymentalnych (Tukey, 1949). Jego główną zaletą jest kontrola skumulowanego błędu pierwszego rodzaju (ang. *family-wise error rate*, FWER), przy jednoczesnym zachowaniu stosunkowo wysokiej mocy testu. W odróżnieniu od prostych testów t-Studenta metoda Tukeya dostosowuje wartości progowe w taki sposób, aby całkowite prawdopodobieństwo popełnienia błędu typu I w serii porównań nie przekraczało ustalonego poziomu istotności  $\alpha$ .

Matematycznie istotność różnic oceniana jest poprzez porównanie wartości statystyki:

$$q = \left( \frac{\bar{x}_i}{\bar{x}_j} \right) \div S_e \quad (8.1)$$

gdzie:

$\bar{x}_i, \bar{x}_j$  – średnie wartości w dwóch porównywanych grupach;

$S_e$  – standardowy błąd średniej różnicy, obliczany na podstawie wariancji wewnątrzgrupowej z analizy ANOVA.

Wartość  $q$  porównywana jest z wartością krytyczną  $q_{crit}$  dla rozkładu studentyzowanego zakresu (ang. *studentized range distribution*), zależną od liczby porównywanych grup ( $k$ ) oraz liczby stopni swobody błędu ( $df_{error}$ ). W tabeli 8.2 zestawiono wyniki przeprowadzonych analiz testu Tukeya.

TABELA 8.2. Wyniki testu Tukeya dla porównań par temperatur w badaniu sorpcji CO<sub>2</sub>

Porównanie	Różnica średnich ( $\bar{x}_i - \bar{x}_j$ ) [mmol/g]	p	Przedział ufności (95%)	Czy różnica jest istotna?
20°C vs. 200°C	0,136	0,00	(0,1112; 0,1608)	Tak
20°C vs. 300°C	0,189	0,00	(0,1642; 0,2138)	Tak
20°C vs. 400°C	-0,147	0,00	(-0,1718; -0,1222)	Tak
20°C vs. 500°C	-0,163	0,00	(-0,1878; -0,1382)	Tak
20°C vs. 700°C	-0,503	0,00	(-0,5278; -0,4782)	Tak
200°C vs. 300°C	0,053	0,00	(0,0282; 0,0778)	Tak
200°C vs. 400°C	-0,283	0,00	(-0,3078; -0,2582)	Tak
200°C vs. 500°C	-0,299	0,00	(-0,3238; -0,2742)	Tak
200°C vs. 700°C	-0,639	0,00	(-0,6638; -0,6142)	Tak
300°C vs. 400°C	-0,336	0,00	(-0,3608; -0,3112)	Tak
300°C vs. 500°C	-0,352	0,00	(-0,3768; -0,3272)	Tak
300°C vs. 700°C	-0,692	0,00	(-0,7168; -0,6672)	Tak
400°C vs. 500°C	-0,016	0,317	(-0,0408; 0,0088)	Nie
400°C vs. 700°C	-0,356	0,00	(-0,3808; -0,3312)	Tak
500°C vs. 700°C	-0,340	0,00	(-0,3648; -0,3152)	Tak

ŹRÓDŁO: opracowanie własne z wykorzystaniem oprogramowania Statistica 11.

W wyniku przeprowadzonych analiz uzyskano informacje, że wygrzewanie fazy C-S-H w 300°C powoduje istotnie wyższą sorpcję niż wszystkie pozostałe temperatury ( $p < 0,05$ ), a jedyna para bez istotnej różnicy to 400°C i 500°C ( $p = 0,317$ ), co sugeruje, że w tym zakresie różnice wartości średnich są niewielkie w stosunku do wariancji wewnątrzgrupowej, a dalszy wzrost temperatury prowadzi już do wyraźnego obniżenia zdolności sorpcyjnych.

Podsumowując, uzyskane wyniki wskazują, że temperatura wygrzewania stanowi kluczowy czynnik determinujący efektywność sorpcji CO<sub>2</sub> przez fazę C-S-H. Połączenie metod analizy wariancji, testu Tukeya oraz dopasowania modelu regresji kwadratowej pozwoliło nie tylko potwierdzić istotność wpływu temperatury, ale również dokładnie opisać przebieg tej zależności i wyznaczyć optymalny zakres temperaturowy dla maksymalnej sorpcji.

## 8.1.2. Syntetyczny portlandyt $\text{Ca}(\text{OH})_2$

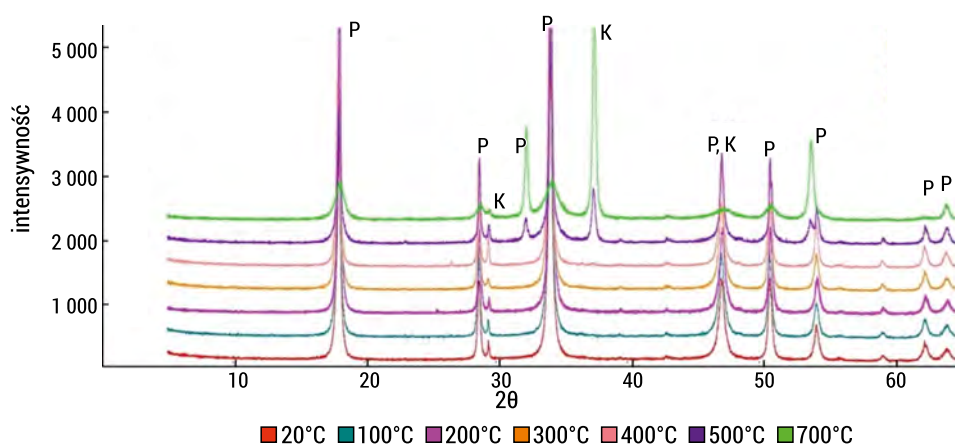
W celu oceny wpływu temperatury na przemiany fazowe oraz zdolność do sorpcji  $\text{CO}_2$  przez portlandyt – fazę kluczową dla przebiegu procesu karbonatyzacji w materiałach cementowych – wykorzystano laboratoryjnie otrzymany syntetyczny portlandyt. W tabeli 8.3 przedstawiono wybrane właściwości syntetycznego portlandytu (produkt firmy CHEMPUR).

TABELA 8.3. Zestawienie wybranych właściwości syntetycznego portlandytu

Właściwość	Jednostka	Wartość
czystość (laboratoryjna/wzorcową)	%	$\geq 95$
substancje nierozpuszczalne w HCl	%	$< 0,2$
substancje niestrącalne szczawianem amonu ( $\text{SO}_4$ )	%	$< 4,0$
$\text{CaCO}_3$	%	$< 4,0$
metale ciężkie (np. Pb)	%	$< 0,005$

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie karty charakterystyki technicznej  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  firmy CHEMPUR.

Syntetyczny portlandyt użyty w badaniach cechuje się wysoką czystością ( $>95\%$ ), co umożliwia precyzyjne określenie jego wpływu na właściwości analizowanych materiałów. Stabilność chemiczna i niska zawartość innych substancji gwarantują wiarygodność uzyskanych wyników oraz eliminują efekt zakłóceń pochodzących od zanieczyszczeń. Stabilność struktury portlandytu poddanego obróbce termicznej w zakresie  $20\text{--}700^\circ\text{C}$  została określona na podstawie badań laboratoryjnych wykonanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), co przedstawiono na rysunku 8.3.



RYSUNEK 8.3. Dyfraktogram składu mineralnego syntetycznego portlandytu poddanego różnym temperaturom obróbki; oznaczenia: P – portlandyt, K – kalcyt

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

W pierwszym etapie analiz sprawdzono skład mineralny próbki portlandytu w warunkach laboratoryjnych (20°C). Obecność portlandytu potwierdzają piki dyfrakcyjne o następujących odległościach międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$ : 4,902Å; 3,115Å; 2,625Å; 1,927Å; 1,795Å; 1,686Å; 1,484Å; 1,449Å. Skład mineralny uzupełnia kalcyt, którego obecność na dyfraktogramach potwierdzają charakterystyczne odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$ : 3,861Å; 3,040Å; 2,494Å; 2,283Å; 2,096Å. Udział ilościowy tych faz określony metodą Rietvelda wynosi odpowiednio 98,7% dla portlandytu i 1,3% dla kalcytu.

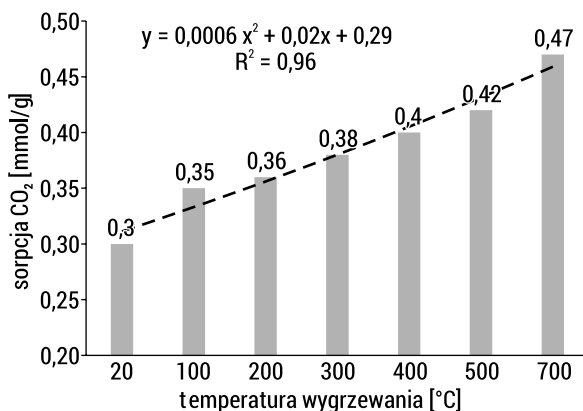
Następnie materiał został poddany wygrzewaniu przez 30 minut w następujących temperaturach: 100, 200, 300, 350, 400, 500 i 700°C, w celu sprawdzenia stabilności jego struktury i aktywacji termicznej, co może mieć wpływ na potencjał sorpcyjny względem CO<sub>2</sub>. Analiza strukturalna jednoznacznie wskazuje na brak zmian w budowie wewnętrznej portlandytu do temperatury wygrzewania 500°C. Na dyfraktogramach obecne są wszystkie charakterystyczne refleksy pochodzące od tej fazy. Dopiero w temperaturze 700°C obserwuje się naruszenie struktury wewnętrznej tego materiału. Zmniejsza się intensywność refleksów pochodzących od portlandytu – stają się one szersze (bardziej rozmyte). Dodatkowo na dyfraktogramie pojawiają się refleksy o wartościach  $d_{hkl}$ : 2,778Å; 2,404Å; 1,701Å; 1,451Å; 1,389Å, które odpowiadają fazie CaO. Jej powstanie jest zapewne efektem zaawansowanego rozkładu termicznego portlandytu, podobnie jak podają Xuan i Shui (2011). Może być też początkiem rozpadu struktury kalcytu, który w śladowych ilościach obecny jest we wszystkich wygrzewanych próbkach.

### Potencjał sorpcyjny względem CO<sub>2</sub>

Analiza wielkości sorpcji CO<sub>2</sub> względem portlandytu (rysunek 8.4) wskazuje, iż proces aktywacji termicznej poprawia właściwości sorpcyjne względem tego gazu. Potencjał sorpcyjny portlandytu względem CO<sub>2</sub> zmierzony w temperaturze pokojowej (20°C) wynosił 0,30 mmol CO<sub>2</sub>/g. Można to wiązać z ograniczoną dostępnością powierzchni reaktywnych, utrudniającą dyfuzję CO<sub>2</sub>. Największą pojemność sorpcyjną zaobserwowano w przypadku portlandytu wygrzewanego w temperaturze 700°C (0,47 mmol CO<sub>2</sub>/g). W przypadku próbek poddanych aktywacji w zakresie temperatur 100–500°C wartości sorpcji mieściły się w przedziale 0,35–0,42 mmol CO<sub>2</sub>/g, co odpowiada średnio o ok. 20% niższej zdolności sorpcyjnej w porównaniu z materiałem wygrzewanym w temperaturze 700°C. Umiarkowana obróbka termiczna mogła prowadzić do częściowego odwodnienia układu oraz zwiększenia dostępności portlandytu dla cząsteczek CO<sub>2</sub>, sprzyjając intensyfikacji procesów sorpcyjnych. Jednocześnie literatura wskazuje, że dalszy wzrost temperatury prowadzi do stopniowej dehydratacji portlandytu oraz przebudowy mikrostruktury materiału (Tantawy, 2017).

W celu oceny wpływu temperatury wygrzewania na zdolność sorpcyjną portlandytu przeprowadzono kompleksową analizę statystyczną opartą na trzech niezależnych pomiarach dla każdego poziomu temperaturowego (20, 100, 200, 300, 400, 500 i 700°C). Jednoczynnikowa analiza wariancji (ANOVA) wykazała istotne różnice

pomiędzy grupami temperaturowymi ( $F(6,14) = 69,21, p < 0,0001$ ), co uzasadniało zastosowanie dalszej analizy. W celu opisanego zależności między temperaturą wygrzewania portlandytu a sorpcją  $\text{CO}_2$  dopasowano funkcję kwadratową w oparciu o średnie wartości uzyskanych pomiarów, którą przedstawiono na rysunku 8.4.



RYSUNEK 8.4. Wyniki sorpcji  $\text{CO}_2$  przez portlandyt w zależności od temperatury wygrzewania

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Chociaż wartości sorpcji w zakresie temperatur 400–700°C są wyższe niż w 300°C (jak to miało miejsce w przypadku sorpcji  $\text{CO}_2$  przez C–S–H), nie należy ich interpretować jako pożądanych z punktu widzenia funkcjonalności materiału. W zakresie temperatur 400–700°C portlandyt może już ulegać dehydroksylacji, przechodząc w tlenek wapnia ( $\text{CaO}$ ), co prowadzi do zmiany właściwości chemicznych i strukturalnych materiału. W związku z tym temperatura 300°C, przy której materiał zachowuje swoją pierwotną strukturę, powinna być traktowana jako najkorzystniejsza pod kątem sorpcji  $\text{CO}_2$  i trwałości chemicznej.

## Wnioski

1. W wyniku analiz przeprowadzonych dla syntetycznych składników fazowych zapraw cementowych, tj. portlandytu oraz uwodnionego krzemianu wapnia (C–S–H), stwierdzono, iż najkorzystniejszą temperaturą obróbki pod względem zdolności do absorpcji  $\text{CO}_2$  jest 300°C w przypadku fazy C–S–H oraz 700°C w przypadku portlandytu ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). W odniesieniu do portlandytu należy jednak podkreślić, że zdolność sorpcyjna uzyskana w temperaturze 700°C jest konsekwencją jego rozkładu do tlenku wapnia ( $\text{CaO}$ ). Uwzględniając kryterium stabilności fazy portlandytowej, za najkorzystniejszą temperaturę sorpcji  $\text{CO}_2$  należy uznać również 300°C.

2. Biorąc pod uwagę dobór temperatury, która nie wywoła rozkładu portlandytu, podjęto decyzję o dalszych badaniach i przyjęciu obróbki temperaturowej kruszyw w temperaturach: 20°C (opisywanej jako „brak obróbki”), 100°C, 200°C, 300°C i 400°C. Powyżej temperatury 400°C może występować rozkład portlandytu, co z punktu widzenia założonych badań karbonatyzacyjnych jest niepożądane. Z tego względu w dalszych etapach badań nie przewidziano obróbki kruszyw w temperaturze powyżej 400°C.

## 8.2. Wpływ obróbki termicznej oraz przyspieszonej karbonatyzacji na właściwości kruszyw na bazie ZREC

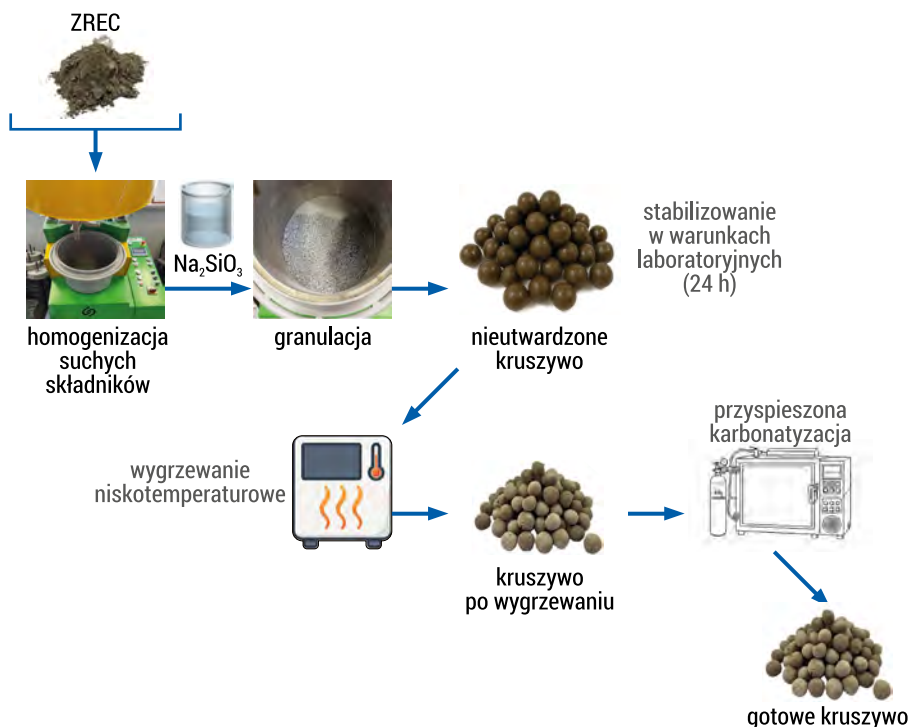
### 8.2.1. Otrzymywanie kruszyw sztucznych

Przedmiotem badań opisanych w tym rozdziale były kruszywa sztuczne wytworzone wyłącznie na bazie ZREC z zastosowaniem szkła wodnego sodowego jako czynnika wiążącego i aktywującego. Przyjęty jednorodny skład surowcowy umożliwił jednoznaczne przypisanie obserwowanych efektów analizowanym czynnikom modyfikującym – obróbce temperaturowej oraz przyspieszonej karbonatyzacji.

Proces granulacji i formowania kruszyw prowadzono w mieszarko-granulatorze MDL-03V wyposażonym w funkcję homogenizacji. Zaprawę ZREC mieszano przez trzy minuty, po czym, regulując prędkość obrotowej miski (10–20 obr./min), do układu wprowadzano poprzez rozpylanie szkło wodne sodowe. Taki sposób dozowania umożliwił równomierne rozprowadzenie spoiwa oraz stopniowe narastanie ziaren w procesie granulacji. W wyniku granulacji otrzymano kruszywo o frakcji 8–16 mm, które następnie poddano wstępnemu sezonowaniu przez 24 godziny w warunkach laboratoryjnych (20°C, wilgotność względna ok. 50%). Etap ten umożliwił początkową stabilizację struktury i częściowe związanie spoiwa. Po okresie wstępnego dojrzewania część próbek pozostawiono w tych warunkach jako serię referencyjną (opisywaną jako brak wygrzewania bądź dojrzewającą w 20°C), natomiast pozostałe poddano obróbce temperaturowej w zakresie 100–400°C. Obróbkę niskotemperaturową traktowano jako czynnik inicjujący przemiany mikrostrukturalne i usunięcie wilgoci fizycznie związanej. Wszystkie serie przechowywano w zamkniętym pojemniku do momentu badań (do 28 dnia), co zapewniło porównywalność wyników. Oznaczono podstawowe właściwości fizyczno-mechaniczne kruszyw: wytrzymałość na ściskanie, nasiąkliwość wagową, gęstość objętościową oraz gęstość nasypową. W kolejnym etapie te same warianty kruszyw poddano siedmiodniowemu procesowi przyspieszonej karbonatyzacji w przeznaczonych do tego komorze (temperatura – 35°C, wilgotność – 70%, stężenie CO<sub>2</sub> –10%) celem określenia dalszych zmian w parametrach użytkowych kruszyw. Takie parametry procesu karbonatyzacji przyjęto na podstawie analizy krytycznej wyników literaturowych zaprezentowanych w rozdziałach przeglądowych tej

monografii. Dzięki temu możliwe było określenie wpływu obróbki temperaturowej względem serii bazowej dojrzewającej w 20°C, a także dodatkowego efektu karbonatyzacji względem serii bazowej i serii wygrzewanych w zakresie 100–400°C oraz synergii obu procesów w kształtowaniu parametrów technicznych kruszyw.

Schemat poglądowy obrazujący produkcję kruszyw sztucznych i schemat ideowy wszystkich wariantów kruszyw wykonanych w 100% ze ZREC analizowanych w tym rozdziale przedstawiono kolejno na rysunkach 8.5 i 8.6.

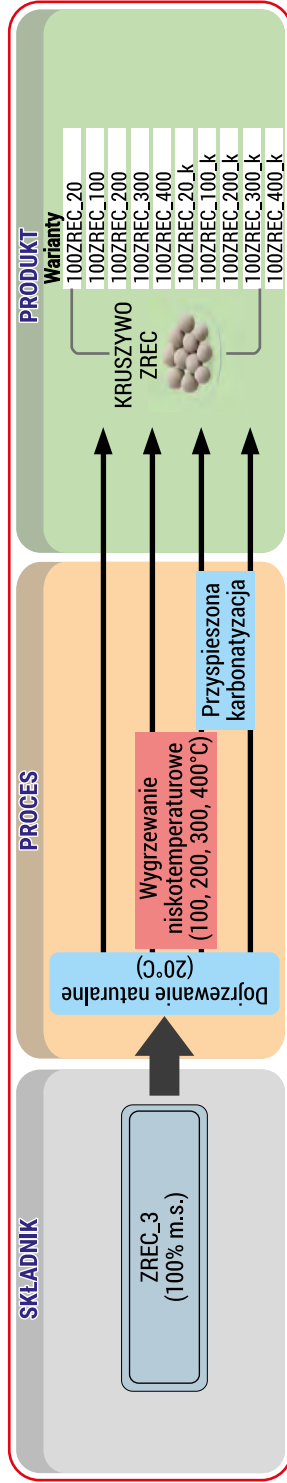


RYSUNEK 8.5. Schemat poglądowy ilustrujący wytwarzanie kruszyw sztucznych wyłącznie na bazie ZREC

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Przedstawiony na rysunku 8.5 schemat ilustruje sekwencję etapów technologicznych prowadzących do wytworzenia kruszywa w 100% na bazie ZREC z dodatkiem szkła wodnego jako czynnika wiążącego. Proces obejmuje homogenizację suchych składników, granulację w obecności roztworu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , stabilizację w warunkach laboratoryjnych (24 h), a następnie niskotemperaturowe utwardzanie. Ostatnim etapem jest przyspieszona karbonatyzacja, prowadząca do uzyskania gotowego kruszywa.

Schemat ideowy (rysunek 8.6) porządkuje strukturę badań, wskazując zależności pomiędzy składem surowcowym, parametrami procesu a uzyskanym produktem końcowym w postaci różnych wariantów kruszyw.



RYSUNEK 8.6. Schemat ideowy wykonanych wariantów kruszyw w 100% ze ZREC

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Rysunek 8.6 przedstawia sekwencję badań, wskazując zależności pomiędzy składem surowcowym (ZREC + szkło wodne), parametrami procesu (dojrzewanie, obróbka niskotemperaturowa, karbonatyzacja) a uzyskanym produktem końcowym w postaci kruszyw o zróżnicowanych wariantach temperaturowych. Przyjęte proporcje surowców zostały określone w odniesieniu do 1 t gotowego kruszywa (tabela 8.4).

TABELA 8.4. Skład kruszywa 100% ZREC na 1 t

Nazwa serii	Nazwa składnika	Zawartość [kg]
100ZREC_	ZREC	1228,0
	Szkło wodne	736,0

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Wytworzone zgodnie z opisaną procedurą kruszywo sztuczne poddano badaniom właściwości fizyczno-mechanicznych. Przykładową postać uzyskanych ziaren (frakcja 8–16 mm) przedstawiono na rysunku 8.7.



RYSUNEK 8.7. Przygotowane kruszywo sztuczne (frakcja 8–16 mm)

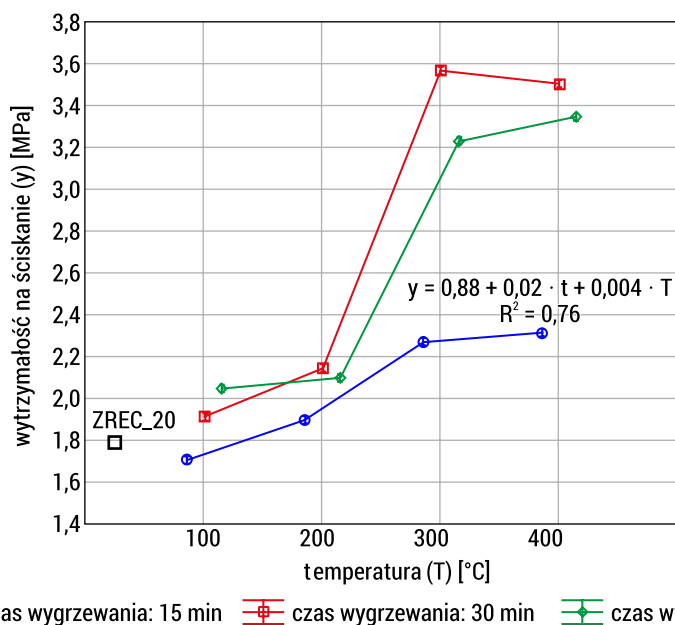
ŹRÓDŁO: zdjęcie autorki.

## 8.2.2. Właściwości fizyczno-mechaniczne kruszyw w wyniku obróbki temperaturowej oraz po karbonatyzacji

### Optymalizacja temperatury i czasu obróbki kruszyw sztucznych

Ważnym elementem obróbki termicznej kruszywa jest czas jej trwania. Założono, że główną cechą decydującą o doborze najkorzystniejszego czasu obróbki termicznej do dalszych badań kruszyw będzie uzyskany wynik wytrzymałości na ściskanie. Na rysunku 8.8 przedstawiono wartości wytrzymałości na ściskanie kruszyw wykonanych w 100% ze ZREC względem czasu (15, 30 i 45 minut) i temperatury ich obróbki (100–400°C). Dla porównania oznaczono także wytrzymałość na ściskanie

dla kruszywa bazowego, dojrzewającego w temperaturze pokojowej. Dobór odpowiedniego czasu obróbki termicznej jest istotny ze względu na uzyskiwane właściwości użytkowe materiałów cementowych, a także wytwarzanych z ich udziałem kruszyw. Wydłużenie czasu oddziaływania podwyższonej temperatury może mieć negatywny wpływ na stan materiału i jego właściwości użytkowe (Schabowicz i in., 2019; Schabowicz i in., 2022). Potwierdza to konieczność precyzyjnego doboru parametrów obróbki cieplnej, obejmujących zarówno temperaturę, jak i czas jej działania. Jak opisywano w części literaturowej, skrócenie czasu obróbki temperaturowej to oszczędność energochłonności procesu.



RYSUNEK 8.8. Wyniki wytrzymałości na ściskanie kruszyw względem temperatury i czasu ich obróbki; oznaczenia: T – temperatura obróbki, t – czas obróbki, y – wytrzymałość na ściskanie

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie, że zarówno wysokość temperatury, jak i czas oddziaływania termicznego stanowią istotne czynniki determinujące wytrzymałość na ściskanie kruszyw. W zakresie temperatur 100–200°C obserwuje się stopniowy wzrost wytrzymałości dla wszystkich analizowanych czasów obróbki. Różnice pomiędzy czasem trwania wygrzewania są w tym zakresie umiarkowane, choć już widoczna jest tendencja do uzyskiwania wyższych wartości wytrzymałości przy wydłużeniu czasu obróbki. Należy zauważyć także, że kruszywa wygrzewane w 100–200°C przez 15 minut charakteryzowały się zbliżoną wartością wytrzymałości na ściskanie do kruszyw bazowych, co świadczy o tym, że czas trwania tego procesu jest zdecydowanie zbyt krótki.

Zasadnicza zmiana w uzyskiwanych wynikach następuje w temperaturze 300°C. Dla czasu wygrzewania wynoszącego 30 minut odnotowano wyraźny, skokowy wzrost wytrzymałości (do poziomu ok. 3,54 MPa), co stanowi najwyższą wartość w całym analizowanym zakresie temperaturowym. Wartość ta jest dwukrotnie wyższa od wytrzymałości na ściskanie dla kruszywa bazowego ZREC\_20, wynoszącej 1,84 MPa. Również przy czasie trwania obróbki termicznej wynoszącym 45 minut obserwuje się istotny wzrost wytrzymałości (do 3,2 MPa), natomiast przy utrzymaniu najkrótszego czasu obróbki (15 minut) uzyskiwane wartości są wyraźnie mniejsze. Zjawisko to wskazuje, że w rejonie 300°C zachodzą procesy intensyfikujące konsolidację struktury ziaren, związane z częściowym odwodnieniem faz hydratacyjnych lub też zagęszczeniem mikrostruktury, co jest zbieżne z wcześniej opisywanymi mechanizmami szerzej przedstawionymi w przeglądowej części tej monografii. Kwestia ta wymaga rozwinięcia w dalszych badaniach, przy wykorzystaniu technik SEM z EDS.

Dalsze zwiększenie temperatury do 400°C nie prowadzi już do proporcjonalnego wzrostu wytrzymałości. W przypadku czasu obróbki termicznej wynoszącego 30 minut obserwuje się nawet niewielkie obniżenie parametru w stosunku do 300°C, natomiast przy 45 minutach wzrost wytrzymałości jest już nieznaczny. Tendencja ta może świadczyć o osiągnięciu maksimum korzystnych przemian strukturalnych w rejonie 300°C oraz o możliwym początku degradacji części faz odpowiedzialnych za integralność materiału przy dalszym podwyższaniu temperatury, na przykład początku rozpadu portlandytu czy powstawania lokalnych mikrospękań wskutek pojawiających się naprężeń cieplnych.

Wnioski te znajdują także potwierdzenie w wynikach analizy regresji wielokrotnej (tabela 8.5), która wykazała wysoką istotność modelu na poziomie  $R^2 = 0,768$ ;  $p < 0,0001$ .

TABELA 8.5. Parametry modelu regresji liniowej dla wytrzymałości na ściskanie kruszyw 100% ZREC względem czasu i temperatury wygrzewania.

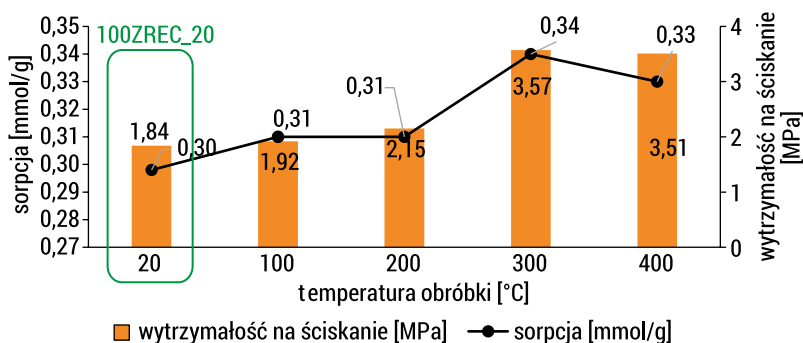
N = 449	Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: wytrzymałość na ściskanie (y) względem czasu (t) i temperatury (T); $R^2 = 0,76$ , $p < 0,00$ , błąd stand. est.: 0,33					
	b*	błąd stand. z b*	b	błąd stand. z b	t(446)	p
wyraz wolny			0,88267	0,0477	18,4988	0,00
czas, t [min]	0,3864	0,0228	0,02174	0,0012	16,9466	0,00
temp., T [°C]	0,7852	0,0228	0,00398	0,0001	34,4384	0,00

ŹRÓDŁO: opracowanie własne z wykorzystaniem oprogramowania Statistica 11.

Z analizy porównawczej można wywnioskować, że najkorzystniejszą kombinacją parametrów w badanym zakresie jest obróbka kruszywa w temperaturze 300°C przez 30 minut. Parametr ten zapewnia najwyższą wytrzymałość na ściskanie przy umiarkowanym czasie oddziaływania termicznego, co ma istotne znaczenie z punktu widzenia energochłonności procesu. Jednocześnie należy zauważyć, że nawet w warunkach najbardziej korzystnych nie osiągnięto jeszcze poziomu 5 MPa, przyjętego jako kryterium minimalne, co wskazuje na konieczność dalszej modyfikacji procesu (np. poprzez zastosowanie karbonatyzacji).

## Potencjał sorpcyjny kruszyw

Po wyznaczeniu czasu trwania obróbki temperaturowej na 30 minut jako najkorzystniejszego, dalszą analizę wpływu parametrów procesu skoncentrowano na oddziaływaniu temperatury na zdolność sorpcyjną kruszyw 100% ZREC. Przyjęcie stałego czasu wygrzewania umożliwiło jednoznaczne wyodrębnienie wpływu temperatury jako czynnika determinującego zmiany w strukturze oraz reaktywności materiału względem CO<sub>2</sub>. Analiza zależności pomiędzy temperaturą obróbki termicznej, potencjałem sorpcyjnym oraz wytrzymałością na ściskanie (rysunek 8.9) wskazuje na ścisłe powiązanie zmian mikrostrukturalnych z właściwościami funkcjonalnymi badanego kruszywa.



RYSUNEK 8.9. Sorpcja CO<sub>2</sub> i wytrzymałość na ściskanie w zależności od temperatury obróbki termicznej kruszyw wytworzonych z zaprawy recyklingowej (ZREC)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 20–400°C obserwuje się skorelowaną ewolucję parametrów mechanicznych i sorpcyjnych, co potwierdza, że obróbka cieplna oddziałuje jednocześnie na stopień zagęszczenia struktury oraz na dostępność aktywnej powierzchni właściwej. W przedziale 20–200°C wytrzymałość na ściskanie wzrasta stopniowo z 1,84 do 2,15 MPa, natomiast zdolność sorpcyjna zwiększa się z 0,30 do 0,31 mmol/g. Zjawisko to można interpretować jako efekt usuwania wody fizycznie związanej oraz częściowej reorganizacji układu porów. W tym zakresie temperatura sprzyja stabilizacji struktury przy zachowaniu obecności mezoporów,

co umożliwia równoczesny wzrost wytrzymałości oraz utrzymanie aktywności sorpcyjnej materiału.

Dalsze podwyższanie temperatury do 300°C prowadzi do wyraźnej intensyfikacji obu parametrów. Sorpcja osiąga wartość maksymalną 0,34 mmol/g (przyrost o ok. 13% względem materiału wyjściowego), natomiast wytrzymałość wzrasta do 3,57 MPa. Zbieżność maksimów obu wielkości sugeruje, że w tym zakresie temperaturowym zachodzi korzystna reorganizacja mikrostruktury, prowadząca do jednoczesnej konsolidacji szkieletu ziaren oraz zwiększenia dostępnej powierzchni reaktywnej.

Z kolei podwyższenie temperatury do 400°C skutkuje niewielkim spadkiem zdolności sorpcyjnej (ok. 0,33 mmol/g), mimo utrzymania wysokiej wytrzymałości mechanicznej. Może to wskazywać na częściową dezaktywację faz odpowiedzialnych za wiązanie CO<sub>2</sub> lub na redukcję udziału drobnych porów w wyniku dalszej dehydratacji i zagęszczenia struktury. Mogłoby to też potwierdzać otwarcie i zgrubienie niektórych porów w wyniku odwodnienia, co opisywano w poprzednich rozdziałach (Tantawy, 2017).

W analizowanym przypadku sorpcja CO<sub>2</sub> nie pełni wyłącznie funkcji sekwestracyjnej, lecz stanowi element przebudowy mikrostruktury prowadzącej do uszczelnienia matrycy poprzez tworzenie produktów karbonatyzacji. W świetle przeprowadzonych badań temperatura 300°C może być uznana za punkt równowagi pomiędzy poprawą wytrzymałości a zachowaniem wysokiej reaktywności sorpcyjnej kruszywa.

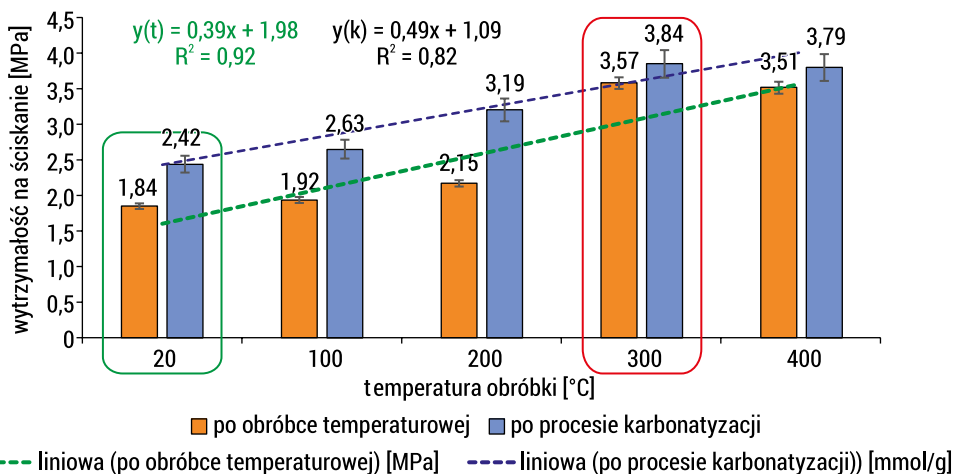
## **Analiza porównawcza właściwości fizyczno-mechanicznych kruszyw ZREC po obróbce termicznej i po karbonatyzacji**

Po zakończeniu etapu obróbki termicznej kruszywa ZREC poddano procesowi przyspieszonej karbonatyzacji, prowadzonemu w jednakowych warunkach dla wszystkich wariantów temperaturowych, także dla kruszyw przebywających przez cały czas dojrzewania w 20°C (ZREC\_20), czyli dla kruszyw bazowych. W celu jednoznacznej oceny skuteczności tego etapu przedstawiono zestawienie właściwości fizyczno-mechanicznych kruszyw przed i po karbonatyzacji na wspólnych wykresach porównawczych.

Takie ujęcie umożliwia bezpośrednią analizę przyrostów wytrzymałości na ściskanie oraz zmian parametrów fizycznych, tj. nasiąkliwości, gęstości objętościowej i nasypowej, w funkcji temperatury. Przyjęta forma prezentacji pozwala ocenić, czy karbonatyzacja prowadzi do równoczesnego wzrostu parametrów fizyczno-mechanicznych, a tym samym, czy przyczynia się do spełnienia przyjętych kryteriów technologicznych (wytrzymałość >5 MPa, nasiąkliwość <20% masy).

### **Wytrzymałość na ściskanie**

Pierwszym zaprezentowanym parametrem porównawczym była ponownie wytrzymałość na ściskanie kruszyw – jako jedno z dwóch kluczowych kryteriów użytkowych. Na rysunku 8.10 przedstawiono zmiany wytrzymałości kruszyw w funkcjach temperatury i procesu karbonatyzacji.



RYSUNEK 8.10. Zmiany wytrzymałości na ściskanie kruszyw względem temperatury obróbki oraz wpływu procesu karbonatyzacji

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

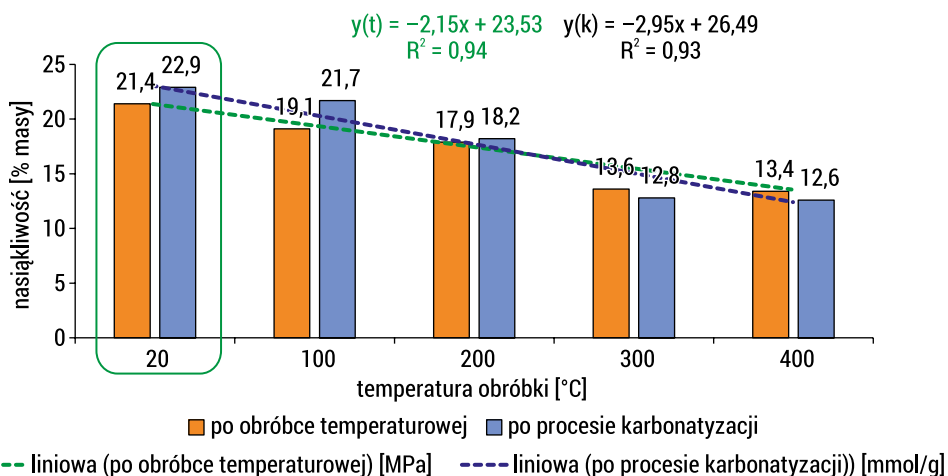
Z przedstawionych danych (rysunek 8.10) wynika, że karbonatyzacja prowadzi do widocznego wzrostu wytrzymałości na ściskanie we wszystkich analizowanych wariantach temperaturowych. Przy temperaturze 20°C (wariant bazowy) wytrzymałość wzrosła o prawie 32% (z 1,84 do 2,42 MPa), przy 100°C o ok. 37%, natomiast przy 200°C nawet o 48%. Ponownie najwyższe wartości uzyskano dla próbek wygrzewanych w 300°C, gdzie wytrzymałość wzrosła do 3,84 MPa (dwukrotnie w odniesieniu do serii bazowej 100ZREC\_20). Przy temperaturze wygrzewania wynoszącej 400°C odnotowano nieznaczny spadek względem osiągniętego maksimum, jednak nadal utrzymano 3,79 MPa po karbonatyzacji.

Obserwowany systematyczny przyrost wytrzymałości na ściskanie po wprowadzonym dodatkowo procesie karbonatyzacji potwierdza, że sekwestracja CO<sub>2</sub> prowadzi do dodatkowego zagęszczenia mikrostruktury oraz uszczelnienia matrycy kruszywa poprzez powstawanie węglanu wapnia, który częściowo może wypełniać pory i mikroszczeliny. Mechanizmy te były już wcześniej opisywane w przeglądowej części pracy. Szczegółowe analizy będą w tym kontekście prowadzone w kolejnych rozdziałach monografii.

Jednocześnie należy podkreślić, że mimo wyraźnej poprawy właściwości mechanicznych maksymalna uzyskana wartość wytrzymałości (3,84 MPa) pozostaje poniżej przyjętego kryterium 5 MPa. Oznacza to, że w analizowanym zakresie temperatur i przy zastosowanych dodatkowo warunkach karbonatyzacji nie osiągnięto jeszcze docelowego poziomu użytkowego. Skłania to do modyfikacji składu surowcowego kruszywa.

## Nasiąkliwość

Kolejnym parametrem poddanym analizie była nasiąkliwość kruszyw. W celu jednoznacznej oceny efektu karbonatyzacji przedstawiono porównanie wartości nasiąkliwości przed i po procesie wiązania CO<sub>2</sub> w funkcji temperatury obróbki termicznej (rysunek 8.11).



RYSUNEK 8.11. Zmiany nasiąkliwości kruszyw względem temperatury obróbki oraz wpływu procesu karbonatyzacji

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Przedstawione wartości nasiąkliwości kruszyw (rysunek 8.11) wyraźnie dowodzą, że wzrost temperatury obróbki prowadzi do systematycznego obniżania nasiąkliwości kruszyw już nawet po samym etapie obróbki temperaturowej – z poziomu 21,4% przy 20°C (kruszywo bazowe) do 13,4% przy kruszywie wygrzewanym w 400°C. Trend ten ma charakter niemal liniowy ( $R^2 = 0,94$ ), co wskazuje na dominujący wpływ temperatury na redukcję objętości porów dostępnych dla wody. Zjawisko to można wiązać z postępującą dehydratacją oraz zagęszczeniem struktury ziaren w wyniku obróbki termicznej, co potwierdzają mechanizmy szerzej opisywane w rozdziałach przeglądowych.

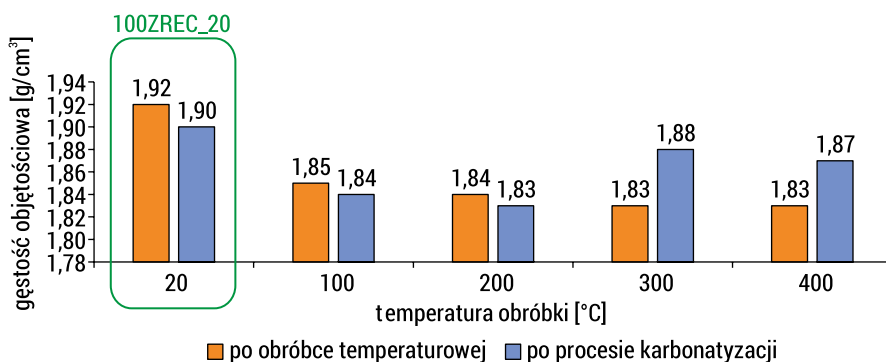
Z kolei efekt karbonatyzacji jest zróżnicowany w zależności od prowadzonej temperatury obróbki. W zakresie niskich temperatur (20–100°C) obserwuje się niewielki wzrost nasiąkliwości po procesie karbonatyzacji (np. z 21,4 do 22,9% – znowu w przypadku kruszywa bazowego, przy 20°C), co może wskazywać na częściowe zwiększenie dostępności drobnych porów dla wody i przy tym też dalszą obecnością wody chemicznie związanej w strukturze materiału. W temperaturze 200°C zmiana nasiąkliwości nadal ma charakter marginalny – odnotowano wzrost z 17,9% masy do 18,2% masy kruszywa, co wynika z tych samych zjawisk. W zakresie wyższych temperatur (300–400°C) karbonatyzacja prowadzi już tylko do obniżenia nasiąkliwości z ponad

13,6% do 12,6% masy. Jest to natomiast spadek (o 10 punktów procentowych) względem kruszywa niewygrzewanego (bazowego). To ponownie może wskazywać, że w tym przedziale temperaturowym powstawanie produktów karbonatyzacji skutkuje efektywnym uszczelnieniem matrycy kruszywa, a woda chemicznie związana nie blokuje dostępu CO<sub>2</sub> do porów i przebiegu karbonatyzacji. W temperaturze ok. 300°C nie obserwuje się rozkładu portlandytu, który pozostaje jedną z głównych faz odpowiedzialnych za przebieg karbonatyzacji. Jednocześnie częściowe odwodnienie żeli C-S-H prowadzi do zmian mikrostrukturalnych materiału, obejmujących reorganizację struktury porowatej oraz zwiększenie dostępności przestrzeni dyfuzyjnej dla CO<sub>2</sub>. Należy podkreślić, że fazy C-S-H również mogą uczestniczyć w procesie wiązania CO<sub>2</sub>, wpływając na rozwój produktów karbonatyzacji oraz stopniowe zagęszczanie mikrostruktury kruszyw, co miało tu prawdopodobnie miejsce.

Z punktu widzenia przyjętego kryterium technologicznego (<20% nasiąkliwości) należy stwierdzić, że warunek ten nie został spełniony dla próbek wygrzewanych w 20 oraz w 100°C. Natomiast w przypadku temperatur  $\geq 200^\circ\text{C}$  nasiąkliwość kruszyw zarówno przed, jak i po karbonatyzacji pozostaje poniżej założonego progu, przy czym zdecydowanie najkorzystniejsze wartości nasiąkliwości uzyskano dla 300–400°C (12,5% masy).

## Gęstość objętościowa

Po przeprowadzeniu obróbki termicznej kruszyw ZREC kolejnym etapem badań była również ocena zmian gęstości objętościowej w wyniku przyspieszonej karbonatyzacji. Na rysunku 8.12 przedstawiono wspólne zestawienie gęstości objętościowej kruszyw po obróbce termicznej oraz po procesie karbonatyzacji.



RYSUNEK 8.12. Zmiany gęstości objętościowej kruszyw względem temperatury obróbki oraz wpływu procesu karbonatyzacji

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Analiza wyników wskazuje, że sama obróbka termiczna prowadzi do stopniowego obniżania gęstości objętościowej wraz ze wzrostem temperatury (z 1,92 g/cm<sup>3</sup> w przypadku 100ZREC\_20 do ok. 1,83 g/cm<sup>3</sup> w zakresie 300–400°C). Wpływ karbonatyzacji na parametry gęstości objętościowej wyraźnie zależy od prowadzonej temperatury obróbki. W zakresie 20–200°C zmiany gęstości po procesie karbonatyzacji są niewielkie i mają charakter marginalny. W przypadku kruszyw wygrzewanych w temperaturach 300 i 400°C obserwuje się natomiast wyraźny wzrost gęstości objętościowej (odpowiednio do 1,88 i 1,87 g/cm<sup>3</sup>), co wskazuje na istotne oddziaływanie karbonatyzacji na kruszywa utwardzane w wyższych zakresach temperaturowych. Najbardziej wyraźny efekt wzrostu gęstości ponownie uzyskano w zakresie temperatur 300–400°C, co pozostaje spójne z wcześniej analizowanymi zmianami wytrzymałości na ściskanie oraz nasiąkliwości. W przypadku gęstości nie postawiono kryterium minimalnego do spełnienia, ale wytworzone kruszywa można zaklasyfikować do lekkich wg PN-EN 13055 (gęstość ziaren w stanie suchym ≤2,0 g/cm<sup>3</sup>).

## Gęstość nasypowa

Ostatnim analizowanym parametrem fizycznym była gęstość nasypowa wytworzonych w różnych wariantach procesowych kruszyw. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 8.6.

TABELA 8.6. Zestawienie gęstości nasypowej kruszyw po obróbce temperaturowej i po karbonatyzacji w g/cm<sup>3</sup>

Gęstość nasypowa po obróbce niskotemperaturowej [g/cm <sup>3</sup> ]		Gęstość nasypowa po procesie karbonatyzacji [g/cm <sup>3</sup> ]	
100ZREC_20	1,152	100ZREC_20_k	1,140
100ZREC_100	1,110	100ZREC_100_k	1,104
100ZREC_200	1,104	100ZREC_200_k	1,098
100ZREC_300	1,098	100ZREC_300_k	1,128
100ZREC_400	1,098	100ZREC_400_k	1,122

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Analizując dane zawarte w tabeli 8.6, można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury obróbki (20–400°C) gęstość nasypowa kruszywa 100% ZREC obniżała się – z 1,152 do 1,098 g/cm<sup>3</sup>. Zjawisko to można wiązać z usunięciem wilgoci ze struktury kruszywa i zmianą sposobu układania się ziaren w stanie luźnym.

Po karbonatyzacji w zakresie 20–200°C obserwuje się nieznaczne obniżenie gęstości nasypowej względem próbek niekarbonatyzowanych, natomiast w temperaturach 300–400°C następuje jej wzrost (do 1,128 oraz 1,122 g/cm<sup>3</sup>). Wskazywać to może na uszczelnienie struktury i częściowe wypełnienie porów produktami karbonatyzacji,

co prowadzi do wtórnego zagęszczenia materiału w stanie nasypowym. Wszystkie uzyskane wartości gęstości nasypowej pozwalają na klasyfikację kruszyw jako lekkich wg PN-EN 1350 (gęstość nasypowa  $\leq 1,2 \text{ g/cm}^3$ ).

Obniżenie gęstości kruszywa ma istotne znaczenie nie tylko z punktu widzenia właściwości technologicznych kompozytu, lecz również w ujęciach logistycznym i ekonomicznym. Lżejsze kruszywa generują mniejsze obciążenie transportowe w przeliczeniu na jednostkę objętości, co przekłada się na redukcję kosztów przewozu oraz ograniczenie zużycia paliwa. W konsekwencji zmniejszeniu ulega również emisja  $\text{CO}_2$  związana z transportem materiałów budowlanych. Zastosowanie kruszyw o obniżonej gęstości wpisuje się zatem w założenia gospodarki niskoemisyjnej, przy jednoczesnym zachowaniu wymaganych parametrów użytkowych.

## Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że obróbka temperaturowa stanowi kluczowy czynnik kształtujący właściwości fizyczno-mechaniczne badanych kruszyw (100% ZREC). Wzrost temperatury obróbki do  $300^\circ\text{C}$  prowadził do systematycznej poprawy wytrzymałości na ściskanie oraz istotnego obniżenia nasiąkliwości. Wzrost temperatury obróbki do  $400^\circ\text{C}$  nie przynosił jednak dalszej istotnej poprawy tych parametrów. Z kolei dodatkowo wprowadzona karbonatyzacja prowadziła do dalszego wzrostu wytrzymałości, obniżenia nasiąkliwości i korzystnych zmian w gęstości, potwierdzając synergiczny charakter obu procesów. Najkorzystniejsze parametry kruszyw ze względu na wytrzymałość na ściskanie i nasiąkliwość uzyskano po obróbce temperaturowej w  $300^\circ\text{C}$  i karbonatyzacji (3,84 MPa; 12,8% masy). Zależności te wynikają z opisywanych zjawisk chemiczno-fizycznych związanych z odwodnieniem fazy C-S-H oraz prawdopodobnie otwarciem porów sprzyjających dyfuzji  $\text{CO}_2$  w głąb kruszywa i wytrącaniu się kalcytu w jego strukturze. Analizy mikrostrukturalne w tym zakresie zostały przedstawione w dalszych rozdziałach monografii.

W świetle przyjętych założeń technologicznych spełniono kryteria udziału zaprawy z recyklingu w masie kruszywa w minimum 70% (wynikało z eksperymentu) oraz uzyskania nasiąkliwości kruszyw poniżej 20% ich masy. Nie osiągnięto natomiast minimalnej wytrzymałości 5 MPa – nawet w wariantcie najbardziej korzystnym (wygrzewanie kruszyw w  $300^\circ\text{C}$  + karbonatyzacja). Oznacza to, że optymalizacja parametrów procesowych w reżimie niskotemperaturowym pozwoliła na spełnienie części przyjętych kryteriów, jednak nie umożliwiła uzyskania docelowego poziomu wytrzymałości na ściskanie.

Spełnienie wszystkich założonych kryteriów wymaga wprowadzenia modyfikacji materiałowych, które w kolejnych rozdziałach zrealizowano poprzez dodatek do składu surowcowego kruszywa metakaolinu i biokarbonizatu.

## 9. Modyfikacje kruszywa sztucznego (badania własne)

### 9.1. Właściwości kruszyw sztucznych z zaprawą recyklingową ZREC i metakaolinem MET poddanych obróbce niskotemperaturowej

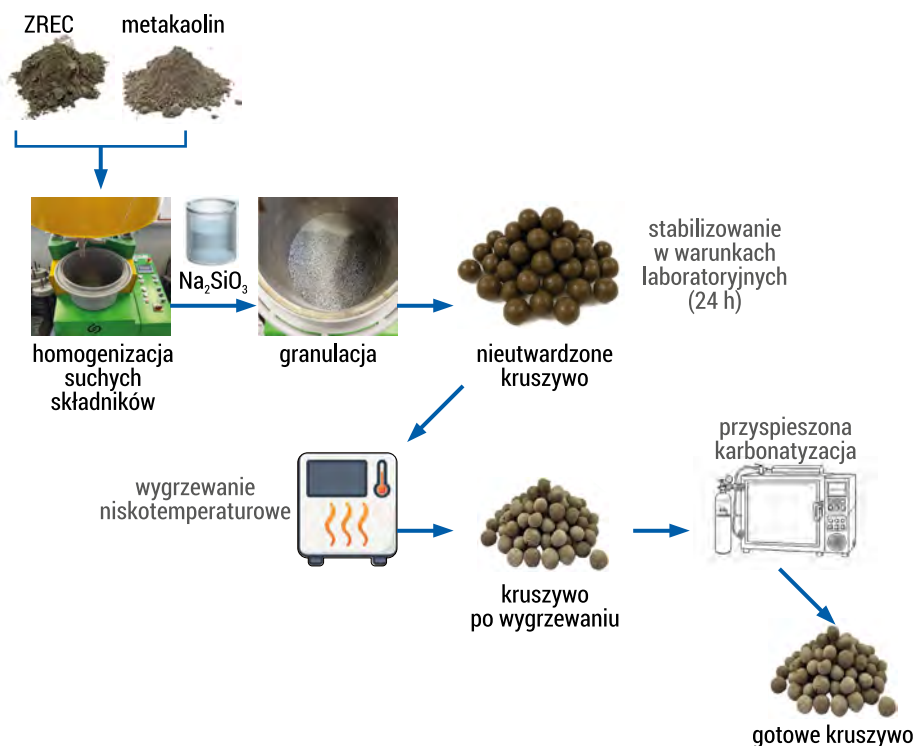
#### 9.1.1. Otrzymywanie kruszyw sztucznych

W pierwszej kolejności przeprowadzono homogenizację surowców, tj. zaprawy recyklingowej (ZREC) oraz metakaolinu (MET), w stanie powietrzno-suchym. Składniki mieszano przez trzy minuty w mieszkarko-granulatorze MDL-03V wyposażonym w funkcję homogenizacji, co pozwoliło uzyskać jednorodną mieszaninę surowcową. Następnie, regulując prędkość obrotów miski (10–20 obr./min), do układu wprowadzano poprzez rozpylanie szkło wodne sodowe i formowano granulki kruszyw. Proces wytwarzania, dojrzewania i przechowywania przebiegał analogicznie jak w rozdziale 8, z tą różnicą, że skład surowcowy został zmodyfikowany o zawartość metakaolinu w ilości od 10 do 30% masy ZREC.

Przeprowadzono badania fizyczno-mechaniczne: wytrzymałości na ściskanie, nasiąkliwości wagowej, gęstości objętościowej i nasypowej, a także badania mikrostrukturalne (XRD, FTIR, SEM-EDS, micro-CT, mikroskopii optycznej). Proces wytwarzania kruszyw sztucznych przebiegał analogicznie jak w rozdziale 8.1.

Analogicznie jak w rozdziale 8, w tabelach 9.1 i 9.2 zestawiono przyjęte składy kruszyw sztucznych oraz parametry ich obróbki termicznej, a na rysunkach 9.1 i 9.2 przedstawiono kolejno schemat poglądowy procesu przygotowywania kruszyw do badań i warianty badawcze.

Zestawione w tabelach 9.1 i 9.2 oraz na rysunkach 9.1 i 9.2 dane obrazują założenia dotyczące przygotowywania kruszyw o zróżnicowanym składzie i parametrach obróbki termicznej, a także liczbę otrzymanych wariantów.



RYSUNEK 9.1. Schemat poglądowy procesu przygotowywania kruszywa do badań

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

TABELA 9.1. Założenia odnośnie do składu kruszyw oraz parametry ich obróbki

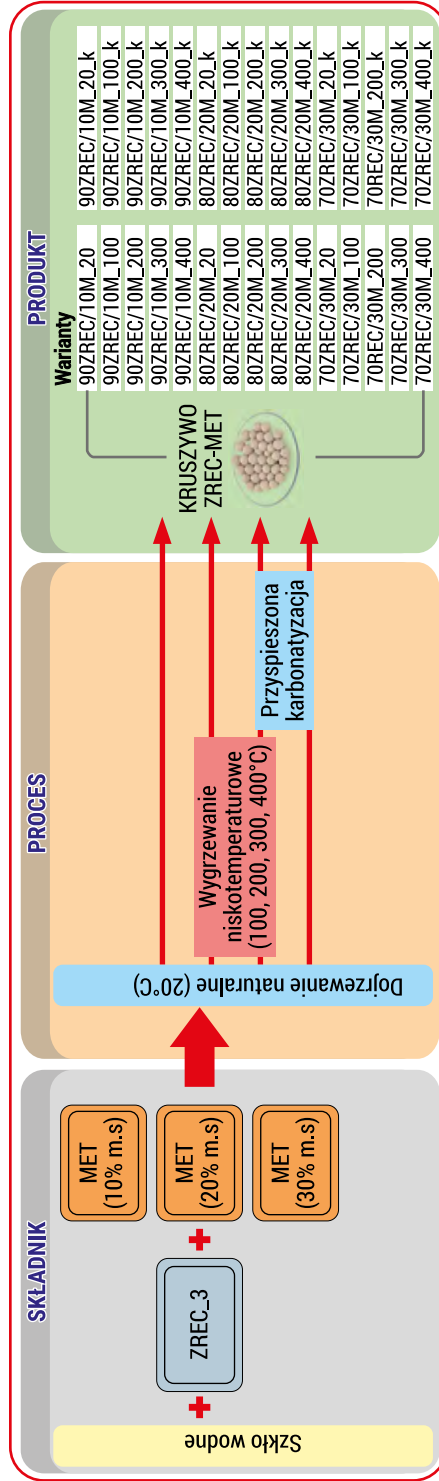
Nazwa serii		100% ZREC	90% ZREC	80% ZREC	70% ZREC
Skład serii [% masy składników suchych]	ZREC	100	90	80	70
	MET	-	10	20	30
	Szkło wodne	do konsystencji			
Temperatura obróbki [°C]		20 (brak obróbki cieplnej), 100, 200, 300, 400			
Czas obróbki temperaturowej [min]		15, 30, 45			

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

TABELA 9.2. Zestawienie proporcji materiałowych na 1 t gotowych kruszyw

Nazwa serii		100% ZREC	90% ZREC	80% ZREC	70% ZREC
Skład serii [kg]	ZREC	1228,0	1105,2	982,4	859,6
	MET	-	122,8	245,6	368,4
	szkło wodne	736	736	736	736

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.



RYSUNEK 9.2. Schemat ideowy wariantów kruszyw wykonanych ze ZREC i MET

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

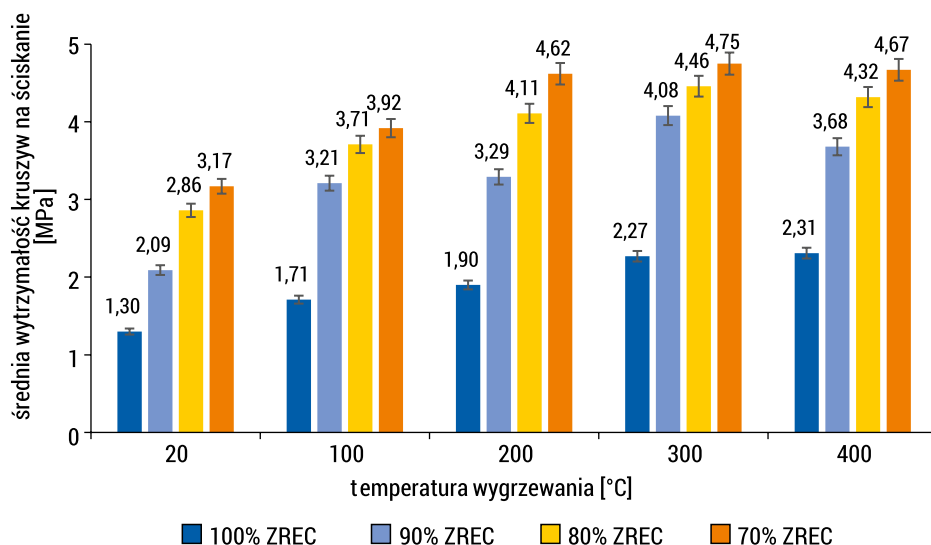
Przyjęty układ badań stanowi podstawę do dalszej analizy wyników właściwości fizyczno-mechanicznych i mikrostrukturalnych oraz do wskazania wariantów spełniających postawione na początku kryteria użytkowe kruszyw.

## 9.1.2. Właściwości fizyczno-mechaniczne kruszyw ZREC-MET

Ocena wytrzymałości na ściskanie jako parametru do optymalizacji temperatury i czasu obróbki kruszyw sztucznych

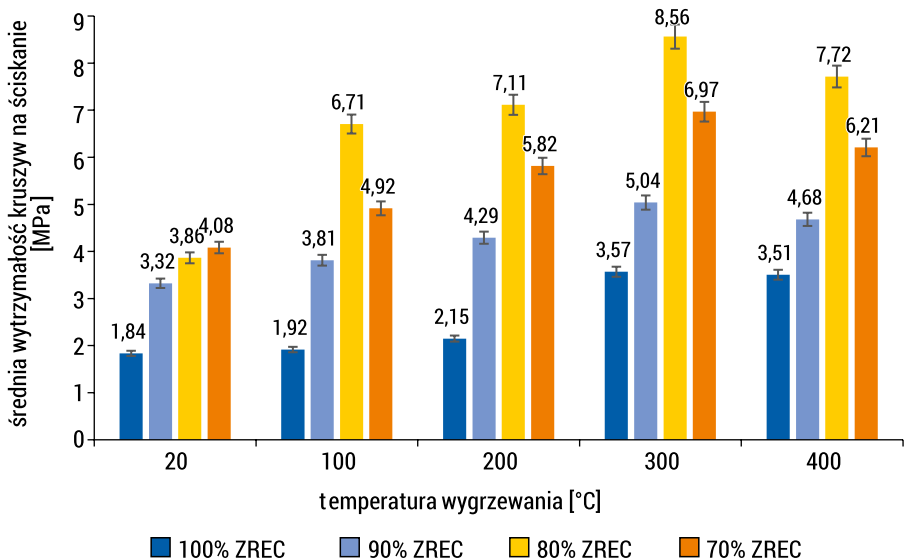
Na rysunkach 9.3–9.5 przedstawiono wartości wytrzymałości na ściskanie kruszyw po pełnym okresie sezonowania (28 dni od momentu wykonania). W celu oceny wpływu parametrów obróbki cieplnej kruszywa wygrzewano w temperaturach 100°C, 200°C, 300°C i 400°C przez 15, 30 i 45 minut.

W celu porównania parametrów fizycznych i mechanicznych zamieszczono także wartości dla kruszyw niewygrzewanych (bazowych), których cały etap utwardzania przebiegał w warunkach naturalnych (laboratoryjnych), w temperaturze pokojowej (20°C).



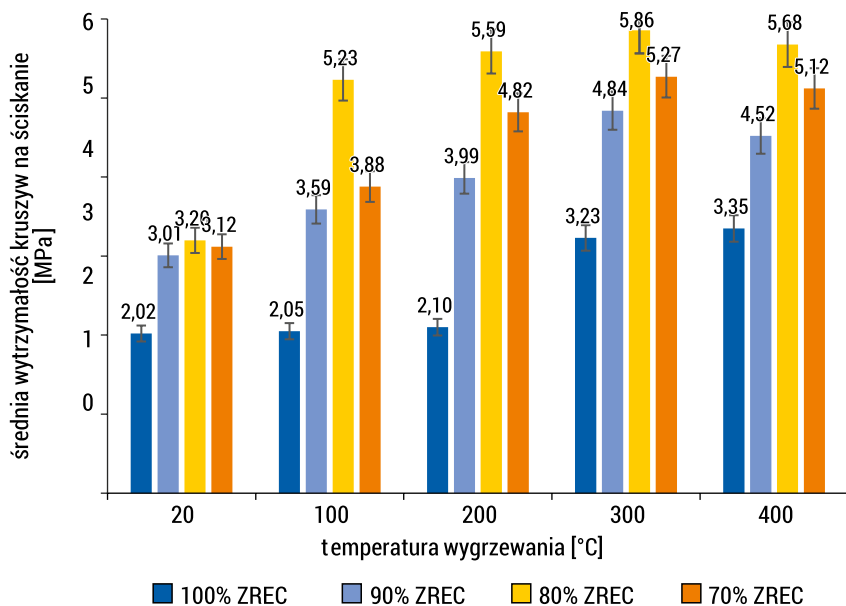
RYSUNEK 9.3. Zestawienie wyników średniej wytrzymałości kruszyw na ściskanie (obróbka nisko-temperaturowa w temperaturach 100–400°C przez 15 minut)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.



RYSUNEK 9.4. Zestawienie wyników średniej wytrzymałości kruszyw na ściskanie (obróbka nisko-temperaturowa w temperaturach 100–400°C przez 30 minut)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.



RYSUNEK 9.5. Zestawienie wyników średniej wytrzymałości kruszyw na ściskanie (obróbka nisko-temperaturowa w temperaturach 100–400°C przez 45 minut)

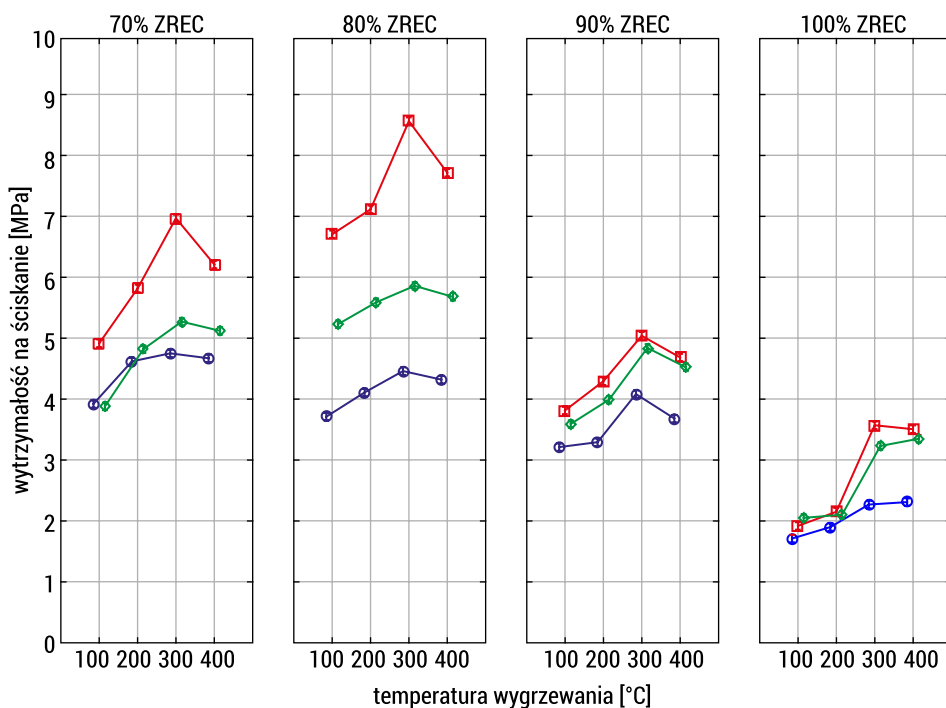
ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Przeprowadzone badania wykazały, że najbardziej korzystnym wariantem parametrów obróbki cieplnej kruszyw jest ich wygrzewanie w temperaturze 300°C przez 30 minut. Przy tym ustawieniu parametrów kruszywa zawierające 80% ZREC osiągnęły maksymalną wytrzymałość na ściskanie, wynoszącą 8,56 MPa. W odniesieniu do próbki referencyjnej (100ZREC\_20) odnotowano wzrost wytrzymałości aż o 139%.

Należy przede wszystkim zauważyć, że wzrost temperatury wygrzewania w zakresie od 100 do 300°C prowadził do systematycznego zwiększania wartości wytrzymałości. W odniesieniu do kruszyw poddanych wygrzewaniu w temperaturze 100°C stwierdzono, że obróbka cieplna w temperaturze 300°C skutkowałą wzrostem średniej wytrzymałości na ściskanie o ok. 40–45% dla kruszyw z 70-procentowym udziałem ZREC, o ok. 140–150% dla kruszyw z 80-procentowym udziałem ZREC, o ok. 30–35% dla kruszyw z 90-procentowym udziałem ZREC oraz o ok. 70–80% dla kruszyw składających się w 100% z ZREC. Dalsze zwiększanie temperatury do 400°C nie przynosiło dodatkowych korzyści, a w niektórych przypadkach prowadziło nawet do stabilizacji bądź spadku wytrzymałości, co można wiązać z początkiem procesów rozpadu niektórych faz w strukturze materiału. Analogiczną zależność zaobserwowano w odniesieniu do czasu wygrzewania. Najwyższe wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskano po 30 minutach obróbki, co w porównaniu z 15 minutami oznaczało wzrost o 40–45% dla kruszyw z 70-procentową zawartością ZREC, 90–95% dla kruszyw z 80-procentową zawartością ZREC, 35–40% dla kruszyw z 90-procentową zawartością ZREC oraz 30–35% dla kruszyw zawierających 100% ZREC.

Wydłużenie czasu obróbki termicznej do 45 minut nie przynosiło natomiast dalszych korzyści pod kątem poprawy wytrzymałości. W większości przypadków obserwowano wręcz niewielki spadek wytrzymałości, co może być związane z początkiem rozpadu produktów hydratacji lub powstawaniem mikropęknięć na skutek długotrwałego oddziaływania temperatury. Najistotniejszym czynnikiem determinującym uzyskanie parametrów wytrzymałościowych okazała się zawartość ZREC. Kruszywa o udziale MET na poziomie 20–30% charakteryzowały się najwyższą wytrzymałością, natomiast zmniejszenie udziału do 10% skutkowało obniżeniem wartości wytrzymałości średnio o 30–40%. Tendencję tę można wiązać prawdopodobnie ze wzrostem porowatości ziaren. W konsekwencji za najbardziej korzystne należy uznać kruszywa zawierające 80% ZREC (20% MET), poddane obróbce cieplnej w temperaturze 300°C przez 30 minut, dla których uzyskano przyrosty wytrzymałości rzędu 90–150% w stosunku do kruszywa bazowego (ZREC100\_20).

Otrzymane wartości wytrzymałości na ściskanie (Y) względem czasu wygrzewania ( $x_1$ : 15, 30, 45 minut), temperatury wygrzewania ( $x_2$ : 100, 200, 300, 400°C) i zawartości zaprawy recyklingowej ZREC ( $x_3$ : 100, 90, 80, 70% masy składników suchych) przedstawiono na rysunku 9.6, poddano analizie statystycznej i opracowano model obliczeniowy. Został on wykonany na podstawie  $N = 1440$  obserwacji. W analizie danych pominięto wartości wytrzymałości odnoszące się do kruszyw, które nie zostały poddane obróbce niskotemperaturowej.



—○— czas wygrzewania: 15 min    —□— czas wygrzewania: 30 min    —◇— czas wygrzewania: 45 min

RYSUNEK 9.6. Zestawienie wyników zależności wytrzymałości kruszyw na ściskanie od czasu ich wygrzewania, zawartości ZREC i temperatury obróbki

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Dopasowanie modelu oceniono współczynnikiem determinacji wynoszącym  $R^2 = 0,83$ , natomiast błąd standardowy estymacji to  $S_e = 0,64$ , przy  $\alpha = 0,05$ . W tabeli 7.14 zawarto podstawowe dane statystyczne opisywanego modelu.

TABELA 9.3. Podsumowanie regresji wielorakiej: wpływ czasu wygrzewania, temperatury wygrzewania i zawartości zaprawy z recyklingu na wytrzymałość kruszyw na ściskanie

N = 1440	Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: wytrzymałości na ściskanie kruszyw (Y) względem czasu wygrzewania ( $x_1$ ), temperatury wygrzewania ( $x_2$ ) i zawartości zaprawy z recyklingu ( $x_3$ ), $S_e = 0,64$				
	$b^*$	błąd stand. z $b^*$	b	błąd stand. z b	p
Wyraz wolny			-33,4862	1,218262	0,00
Czas wygrzewania ( $x_1$ ) [min]	2,80620	0,076167	0,3571	0,009692	0,00

N = 1440	Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: wytrzymałości na ściskanie kruszyw (Y) względem czasu wygrzewania ( $x_1$ ), temperatury wygrzewania ( $x_2$ ) i zawartości zaprawy z recyklingu ( $x_3$ ), Se = 0,64				
	$b^*$	błąd stand. z $b^*$	b	błąd stand. z b	p
Temperatura wygrzewania ( $x_2$ ) [°C]	0,25365	0,010881	0,0035	0,000152	0,00
Zawartość zaprawy z recyklingu ZREC ( $x_3$ ) [% masy]	6,20310	0,207096	0,8647	0,028869	0,00
$x_1^2$ [min]	-2,63507	0,076167	-0,0055	0,000160	0,00
$x_3^2$ [% masy]	-6,88641	0,207096	-0,0056	0,000170	0,00

ŹRÓDŁO: opracowanie własne z wykorzystaniem oprogramowania Statistica 11.

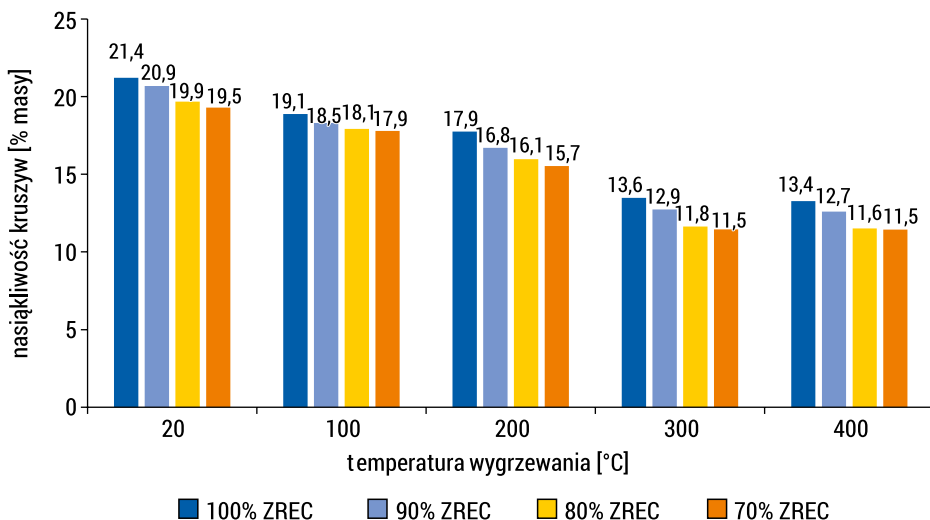
Funkcję opisującą zależność wytrzymałości na ściskanie  $Y(x_1, x_2, x_3)$  od czasu wygrzewania, temperatury wygrzewania i zawartości zaprawy z recyklingu przedstawiono poniżej:

$$\begin{aligned}
 Y(x_1, x_2, x_3) &= \\
 &= -33,48 + 0,35 \cdot x_1 + 0,003 \cdot x_2 + 0,86 \cdot x_3 - 0,005 \cdot x_1^2 - 0,005 \cdot x_3^2 \\
 &\text{i współczynnik } R^2 = 0,83
 \end{aligned}
 \tag{9.1}$$

Podsumowując, uzyskane wyniki wskazują, że proces wygrzewania kruszyw w temperaturze 300°C przez 30 minut wykorzystuje najkorzystniejsze technologicznie parametry, skutkujące uzyskaniem wysokiej wytrzymałości na ściskanie. Na tej podstawie czas wygrzewania kruszyw wynoszący 30 minut zastosowano przy kolejnych eksperymentach w tym rozdziale.

## Nasiąkliwość

Wartości oznaczeń nasiąkliwości kruszyw (rysunek 9.7) wskazują na jej systematyczny spadek wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania w zakresie 20–400°C oraz umiarkowany spadek wraz ze wzrostem udziału metakaolinu w składzie kruszyw. Dla serii ze 100-procentowym udziałem ZREC nasiąkliwość obniżyła się z 21,4% w 20°C (kruszywo bazowe) do 13,4% w 400°C.



RYSUNEK 9.7. Wyniki średniej nasiąkliwości wagowej kruszyw względem temperatury obróbki i zawartości ZREC

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Porównanie wartości uzyskanych z poszczególnych serii pokazuje, że przy każdej z temperatur najmniejszą nasiąkliwością charakteryzują się próbki z największym udziałem MET, co może świadczyć o ich mniejszej porowatości. Różnice pomiędzy seriami są najbardziej widoczne w zakresie temperatur od 20°C (brak wygrzewania) do 200°C (ok. 0,5–1,9 punkta procentowego), natomiast powyżej 300°C maleją, co sugeruje, że dominują tu już przemiany mikrostrukturalne wywołane obróbką cieplną (nie zaś samym udziałem ZREC). Ten kierunek zmian jest zgodny z literaturą dotyczącą wpływu ogrzewania na mikrostrukturę zaczynu cementowego (Fernandes i in., 2021).

Największy spadek nasiąkliwości obserwuje się między 200 a 300 i 400°C. W tym przedziale pojawiają się procesy dehydratacji kluczowych faz uwodnionych i wtórna rekrytalizacja, które mogą lokalnie uszczelniać pory (pasywując część sieci porowej). Prawdopodobnie efekt ten można przypisać następującym przemianom opisywanym w literaturze:

1. Żel C–S–H traci wodę międzywarstwową/strukturalną i ulega częściowej reorganizacji ku formom bardziej uporządkowanym („metakrystalicznym”), co potwierdzają badania termiczne oraz *in-situ* na C–S–H. Przedział dehydratacji rozciąga się szeroko, ale istotna część ubytku wody przypada na temperaturę w przedziale 80–300°C (Zhang i Ye, 2012).
2. Ettringit (Aft) jest najbardziej wrażliwym na temperaturę hydrat. Rozpoczyna odwadnianie już powyżej 80–100°C, przechodząc w mniej uwodnione fazy Afm, które mogą wtórnie krystalizować w porach (Fridrichová i in., 2016).

3. Portlandyt pozostaje chemicznie stabilny do ok. 400°C, a właściwy rozkład termiczny – dehydroksylacja prowadząca do powstania tlenku wapnia i wody – przebiega głównie dopiero w przedziale 400–600°C. W niższym zakresie, ok. 200–300°C, nie dochodzi jeszcze do tej reakcji, lecz zachodzą przede wszystkim procesy fizyczne: małe kryształy portlandytu przemieszczają się w porach materiału i ponownie osadzają w innych miejscach (Phung i in., 2019). Po wygrzewaniu i w trakcie chłodzenia w powietrzu możliwa jest szybka wtórna karbo-natyzacja powierzchniowa reaktywnych pozostałości  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{C-S-H}$ , skutkująca narastaniem drobnoziarnistego kalcytu ( $\text{CaCO}_3$ ) w mikrokanalach, co dodatkowo ogranicza dostępność porów otwartych. Zjawisko to bywa obserwowane po ekspozycji na podwyższoną temperaturę, co stwierdzili także Miura i in. (2024).

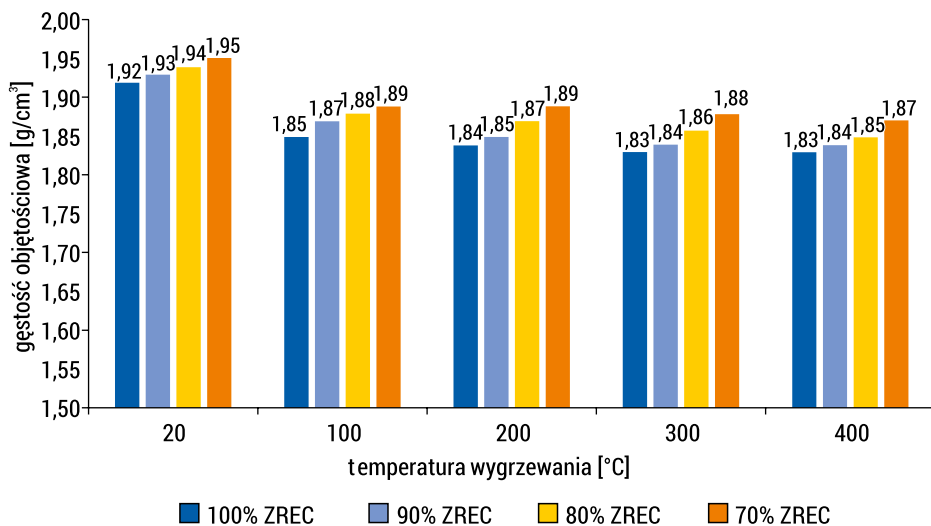
Powyższe mechanizmy mogą wyjaśniać, dlaczego w przedziale ok. 300–400°C wpływ temperatury zaczyna dominować nad wpływem składu. W trakcie odwadniania i rekrytalizacji w całej objętości ziaren kruszywa sztucznego może dochodzić do częściowego „zasklepienia” porów, co ogranicza znaczenie początkowych różnic w nasiąkliwości wynikających z udziału ZREC, co było opisywane szerzej w poprzednich rozdziałach. W literaturze (Fernandes i in., 2021) wskazuje się równocześnie, że w tym zakresie temperatur ziarna mogą doświadczać zjawiska lokalnego uszczelniania, co tłumaczy łagodniejszy spadek nasiąkliwości między 300 a 400°C. Zauważyli to też Gholizadeh-Vayghan i in. (2024) w badaniach dotyczących reaktywacji termicznej „starego zaczynu cementowego” (ang. *recycled cement paste*), w których podkreślili, że wygrzewanie rzędu 200–400°C poprawia efektywność rozdrobnienia materiału, modyfikuje mikrostrukturę i może zwiększać reaktywność w procesach późniejszej mineralizacji  $\text{CO}_2$  (w tym przez tworzenie reaktywnych faz krzemianowych o obniżonym uwodnieniu).

### Gęstość objętościowa

Uzyskane wyniki badań gęstości objętościowej (rysunek 9.8) wskazują, że wzrost temperatury wygrzewania powoduje spadek gęstości objętościowej we wszystkich seriach kruszyw, przy czym największy spadek obserwuje się pomiędzy 20 a 100°C, co można wiązać z usuwaniem wilgoci wolnej, a częściowo także wody kapilarnej z porów. W zakresie 100–300°C zmiany są mniejsze i mają charakter stopniowy, natomiast w 300–400°C gęstość utrzymuje się na zbliżonym poziomie, co sugeruje względną stabilizację struktury po wcześniejszych przemianach.

Ogólnie można zauważyć, że gęstość objętościowa kruszyw maleje wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania w całym badanym zakresie temperatur (20–400°C) i we wszystkich wariantach udziału ZREC. Gęstość objętościowa kruszyw bez obróbki cieplnej (20°C) wynosi odpowiednio: 1,92 g/cm<sup>3</sup> dla 100% ZREC, 1,93 g/cm<sup>3</sup> dla 90% ZREC, 1,94 g/cm<sup>3</sup> dla 80% ZREC i 1,95 g/cm<sup>3</sup> dla 70% ZREC. Po wygrzewaniu w 400°C wartości te ulegają spadkowi o 0,08–0,09 g/cm<sup>3</sup> (ok. 4–5%) względem

stanu wyjściowego (bez wygrzewania), przy czym największa zmiana zachodzi między 20 a 100°C (spadek o 0,06–0,07 g/cm<sup>3</sup>). Powyżej temperatury obróbki w 100°C obniżanie gęstości ma już charakter stopniowy (ok. 0,01 g/cm<sup>3</sup> na każde kolejne 100°C).



RYSUNEK 9.8. Wyniki średniej gęstości objętościowej kruszyw względem zawartości ZREC i temperatury wygrzewania

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Porównanie uzyskanych wyników pokazuje, że wzrost udziału MET w składzie surowcowym powoduje wyższą gęstość objętościową kruszyw w każdej stosowanej tu temperaturze wygrzewania.

Z punktu widzenia mechanizmów przemian obserwowany spadek gęstości objętościowej jest prawdopodobnie związany z ubytkiem masy spowodowanym odwodnieniem ZREC. W przedziale ~20–105°C usuwana jest głównie woda wolna/kapilarna (stąd największy spadek między 0 a 100°C) (Naus, 2005). W zakresie temperatur 100–300°C postępują dehydratacja C–S–H i reorganizacja jego struktury na skutek utraty wody międzywarstwowej/strukturalnej. Równocześnie ettringit (Aft) ulega dehydratacji i przechodzi w fazy Afm już powyżej 80–120°C, co zmienia rozkład porów i powoduje zmiany gęstości (Rodriguez i in., 2017).

Po obróbce niskotemperaturowej w piecu i chłodzeniu w powietrzu możliwa jest wtórna karbonatyzacja reaktywnych pozostałości Ca(OH)<sub>2</sub>/C–S–H, prowadząca do formowania drobnokrystalicznego kalcytu (CaCO<sub>3</sub>) w obrębie układu porowego. Zjawisko to znajduje potwierdzenie w wynikach analiz termicznych i dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) po ekspozycji materiału na podwyższone temperatury (Stepkowska i in., 2004). Warto dodać, że w literaturze podmiotu opisywane są efekty termiczne (lokalne „uszczelnianie” vs. mikropekanie), a ich bilans zależy od składu surowcowego, zmian wilgotności i reżimu grzania/chłodzenia.

W związku z tym kierunek zmian porowatości w wysokich temperaturach nie jest jednoznaczny, na co wskazują także Chen i in. (2022b). W zestawieniu z uprzednio pokazanym spadkiem nasiąkliwości wraz z temperaturą wyniki sugerują, że obróbka niskotemperaturowa w zakresie 200–300°C może ograniczać nadmierny transport kapilarny (obniżając nasiąkliwość), a równocześnie sprzyja modyfikacji układu porów oraz przejściowym zmianom w produktach hydratacji, korzystnie wpływając na przebieg karbonatyzacji. W tym przedziale temperaturowym dochodzić może przede wszystkim do częściowej dehydratacji żelu C–S–H (utrata wody fizycznie i słabo chemicznie związanej prowadząca do powstania bardziej reaktywnych form C–S–H) oraz do przemieszczeń drobnych krystalitów portlandytu, ale bez jego dehidroksylacji, co potwierdzono zamieszczonymi w rozdziałach początkowych monografii badaniami wpływu temperatury na przemiany portlandytu. Taka przejściowa przebudowa faz uwodnionych zwiększa późniejszą reaktywność materiału i sprzyja procesom karbonatyzacji obserwowanym w dalszych etapach dojrzewania, co potwierdzili także Chen i in. (2022b).

Według autorki w badanych kruszywach spadek gęstości objętościowej i równoczesny spadek nasiąkliwości wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania mogą odzwierciedlać dwa aspekty tych samych przemian mikrostrukturalnych. Obniżenie gęstości wynika głównie z utraty wody wolnej, kapilarnej i części wody związanej w fazach uwodnionych, co redukuje masę materiału. Spadek nasiąkliwości wskazuje natomiast, że w tym samym czasie zachodzą procesy uszczelniania części układu porowego – m.in. przez reorganizację fazy C–S–H oraz lokalne wytrącanie wtórnego kalcytu – co ogranicza zdolność kruszywa do absorpcji wody. W efekcie kruszywa po wygrzewaniu mają mniejszą gęstość objętościową i jednocześnie mniej dostępnych porów kapilarnych, co w kontekście planowanej późniejszej karbonatyzacji oznacza wolniejszy początkowy transport gazu, ale potencjalnie bardziej równomierne nasycenie ziaren CO<sub>2</sub> w dłuższej perspektywie.

## Gęstość nasypowa

Zgodnie z kryteriami klasyfikacyjnymi określonymi w normie PN-EN 13055:2016-07 *Kruszywa lekkie* (Polski Komitet Normalizacyjny, 2016) kruszywa lekkie definiuje się jako posiadające gęstość ziaren w stanie suchym (ang. *oven-dry*) nieprzekraczającą 2000 kg/m<sup>3</sup> lub gęstość nasypową w stanie suchym nieprzekraczającą 1200 kg/m<sup>3</sup>. Otrzymane wartości gęstości nasypowej badanych kruszyw (<1200 kg/m<sup>3</sup>) oraz gęstości ziaren (~1940 kg/m<sup>3</sup>) pozwalają zaklasyfikować je jeszcze do grupy kruszyw lekkich w rozumieniu normy PN-EN 13055-1 (Polski Komitet Normalizacyjny, 2022). W tabeli 9.4 przedstawiono wartości gęstości nasypowej wytworzonych kruszyw.

W badaniach gęstości nasypowej sztucznych kruszyw (frakcja 4–16 mm) wytwarzanych z udziałem ZREC, MET i szkła wodnego wyraźnie zarysowała się tendencja, zgodnie z którą gęstość nasypowa malała wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. W przypadku serii kruszyw zawierających 100% ZREC gęstość obniżyła się z 1,152 g/cm<sup>3</sup> (20°C) do 1,098 g/cm<sup>3</sup> po obróbce termicznej w 400°C.

Analogiczne zachowanie zaobserwowano we wszystkich seriach – zjawisko to wynika prawdopodobnie z rozwijającej się porowatości, aktywowanej przez odparowanie wilgoci i termiczną aktywację matrycy krzemianowej, którą opisywano przy analizie nasiąkliwości i gęstości objętościowej.

TABELA 9.4. Zestawienie wartości średniej gęstości nasypowej kruszyw frakcji 4–16 mm [g/cm<sup>3</sup>]

Nazwa serii	20°C	100°C	200°C	300°C	400°C
100ZREC_	1,152	1,11	1,104	1,098	1,098
90ZREC_	1,158	1,122	1,11	1,104	1,104
80ZREC_	1,164	1,128	1,122	1,116	1,11
70ZREC_	1,17	1,134	1,134	1,128	1,122

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

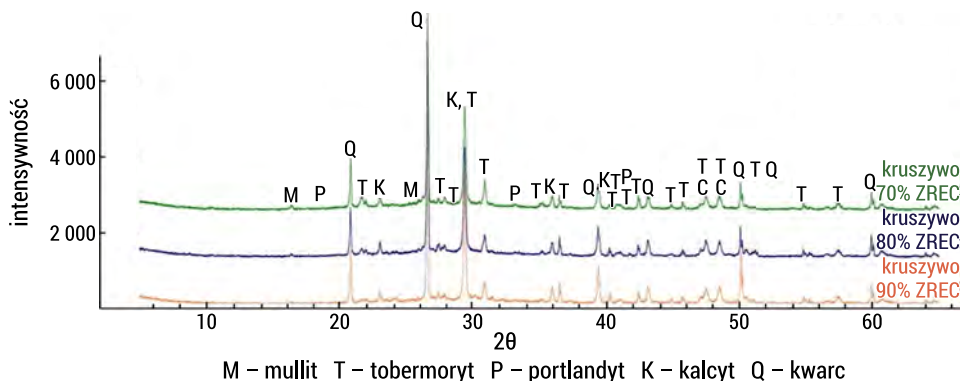
Dodatkowo obniżenie udziału ZREC, a tym samym zwiększenie udziału MET, można wiązać z formowaniem bardziej zagęszczonej, żelowej struktury typu C–S–H/ N–A–S–H. Z kolei ZREC, jako materiał wtórny o porowatej strukturze i obecności resztek hydratacyjnych, obniża gęstość kruszywa. Powyższe spostrzeżenia potwierdzają wyniki badań prowadzonych przez inne zespoły naukowe. Na przykład Kursula i in. (2022) wykazali, że sztuczne kruszywa uzyskane poprzez granulację zmielonych odpadów betonowych (ang. *fine RCA*), często w połączeniu z odpowiednim spoiwem i procesem karbonatyzacji, osiągają niską gęstość nasypową (ok. 810–953 kg/m<sup>3</sup>), co klasyfikuje je jako lekkie.

### 9.1.3 Analiza mineralogiczna

Dyfraktogramy składu mineralnego kruszyw utwardzanych w warunkach pokojowych z mieszaniny surowców ZREC\_3–metakaolin–szkło wodne sodowe, dojrzewających w warunkach laboratoryjnych (bez wygrzewania), przedstawia rysunek 9.9. Skład fazowy kruszyw poddanych obróbce termicznej w temperaturze 300°C przez 30 minut obrazuje rysunek 9.10.

Analiza dyfraktogramów przedstawionych na rysunkach 9.9 i 9.10 pozwala stwierdzić, iż skład mineralny kruszyw wykazuje dużą zbieżność. Niewielkie różnice między nimi wynikają jedynie z różnych składów mieszanek surowcowych sporządzonych w celu otrzymania kruszyw. W składzie mineralnym dominuje tobermoryt, którego obecność potwierdzają odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$ : 3,411; 3,361; 3,278 i 2,706 Å. Występuje również portlandyt zidentyfikowany po najwyższych refleksach i odległościach międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$ : 4,902; 3,115; 2,625; 1,927 i 1,795 Å. Pozostałe fazy mineralne to: kalcyt rozpoznany po charakterystycznych odległościach międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$ : 3,861; 3,040 i 2,494 Å, relikty kwarcu o  $d_{hkl}$ : 4,266; 3,344 i 2,283 Å, a także mullitu, którego obecność potwierdzają  $d_{hkl}$  5,376; 3,425 i 3,390 Å,

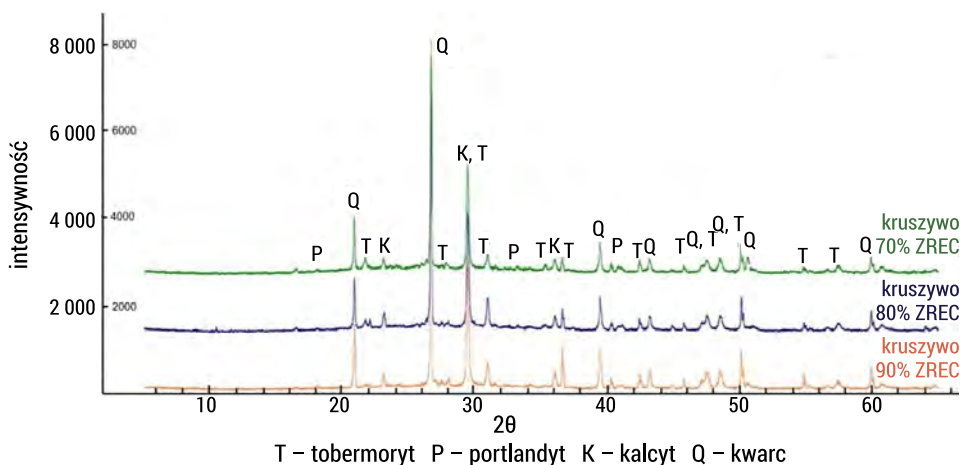
występujące na dyfraktogramach kruszyw 9.9 i 9.10. Wraz ze wzrostem udziału metakaolinitu w składzie surowcowym kruszyw niewygrzewanych udział tobermorytu nieznacznie spada i mieści się w przedziale od 51,5% (dla składających się w 90% ze ZREC i w 10% z metakaolinitu) do 47,7% (dla kruszyw składających się w 70% ze ZREC i w 30% z metakaolinitu). Zaobserwowano natomiast wzrost udziału portlandytu, którego zawartość mieści się w przedziale odpowiednio od 6,8 do 7,7%. Z kolei proces termicznej obróbki kruszywa powoduje wzrost udziału ilościowego tobermorytu. W przypadku kruszywa o składzie 90% zaprawy i 10% metakaolinitu udział tobermorytu wynosi 53,2%, natomiast w kruszywie zawierającym 70% zaprawy i 30% metakaolinitu udział tej fazy wzrasta do 61,7%. Odwrotną zależność ilościową obserwuje się w przypadku portlandytu i kalcytu. Najniższą zawartość portlandytu (5,7%) stwierdzono w próbkach z 30-procentowym udziałem metakaolinitu, przy czym udział kalcytu w tych próbkach wynosił 9,9%. Udział kwarcu w badanych kruszywach mieści się w zakresie 20,5–27,3%, natomiast mullit występuje jedynie w ilościach śladowych, nieprzekraczających 2,5%.



RYSUNEK 9.9. Dyfraktogramy kruszyw o różnej zawartości ZREC bez obróbki termicznej (20°C)  
 ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Według autorki wyniki uzyskane podczas analizy XRD wskazują, że obróbka termiczna w temperaturze 300°C prowadziła nie tyle do zasadniczej zmiany składu fazowego kruszyw, ile do modyfikacji udziału ilościowego poszczególnych faz. W kruszywach dojrzewających w warunkach pokojowych dominowała faza tobermorytowa, interpretowana jako produkt typu C–S–H o częściowo uporządkowanej strukturze. Wraz ze wzrostem udziału metakaolinitu w składzie mieszanek niewygrzewanych obserwowano niewielkie obniżenie udziału tej fazy oraz wzrost zawartości portlandytu, co może wskazywać na ograniczony stopień przereagowania dostępnych faz wapniowych w warunkach laboratoryjnych (20°C). Zastosowanie obróbki termicznej w temperaturze 300°C skutkowało wzrostem udziału fazy tobermorytowej, szczególnie w kruszywach o większej zawartości metakaolinitu. Efekt ten można wiązać z termicznie wspomaganą reorganizacją produktów hydratacji oraz intensyfikacją

reakcji pomiędzy składnikami ZREC, metakaolinem i szkłem wodnym sodowym. Jednocześnie obserwowany spadek zawartości portlandytu po obróbce cieplnej nie może być interpretowany jako jego rozkład termiczny, ponieważ temperatura 300°C jest zbyt niska dla dehydroksylacji  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Bardziej prawdopodobne są częściowe zużycie portlandytu w reakcjach z amorficznymi fazami glinokrzemianowymi obecnymi w metakaolinie oraz jego częściowa karbonatyzacja, na co może wskazywać obecność kalcytu. Obecność kalcytu potwierdza możliwość wiązania  $\text{CO}_2$  przez fazy wapniowe obecne w kruszywach, natomiast kwarc i mullit należy traktować głównie jako fazy reliktowe, niewykazujące istotnych przemian w analizowanym zakresie temperatury.



RYSUNEK 9.10. Dyfraktogramy kruszywo o różnej zawartości ZREC po obróbce termicznej w 300°C

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

#### 9.1.4. Analizy mikrostrukturalne

##### Mikroskopia optyczna i mikrotomografie (micro-CT)

Przygotowane kruszywo poddano także badaniom mikrostrukturalnym: obserwacjom mikroskopem optycznym, analizie porowatości całkowitej za pomocą micro-CT oraz obserwacjom mikrostruktury za pomocą SEM-EDS. Analizy ukierunkowano pod kątem zmian budowy struktury kruszywo w wyniku obróbki temperaturowej.

Na rysunkach 9.11a i 9.11b przedstawiono zdjęcia kruszywo (po lewej widok z zewnątrz, po prawej przełam) wykonane za pomocą mikroskopu optycznego.

a. Kruszywo bez wygrzewania (20°C)



Kruszywo bez wygrzewania (20°C), przełam



b. Kruszywo wygrzewane w 300°C



Kruszywo wygrzewane w 300°C (przełam)



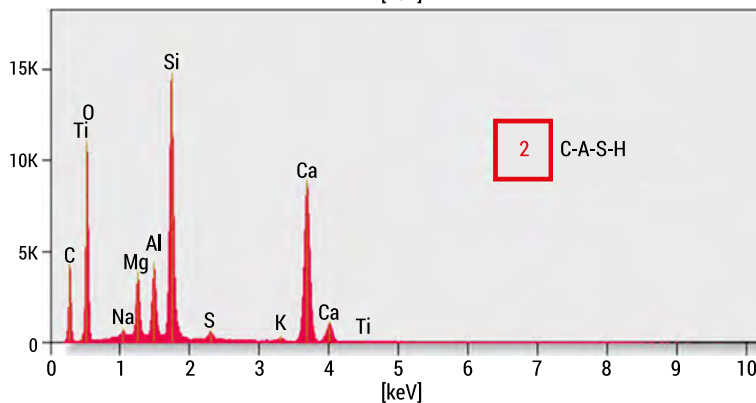
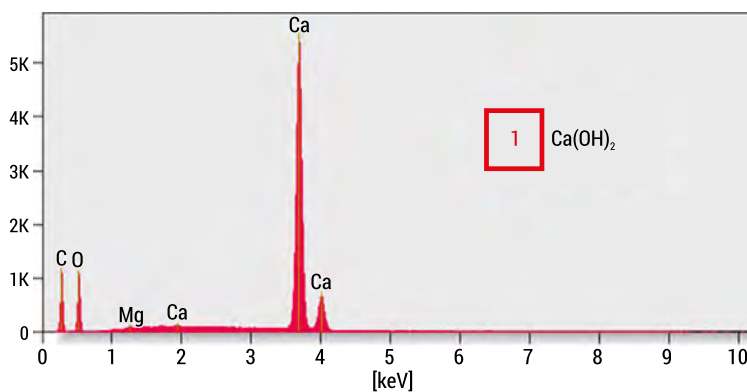
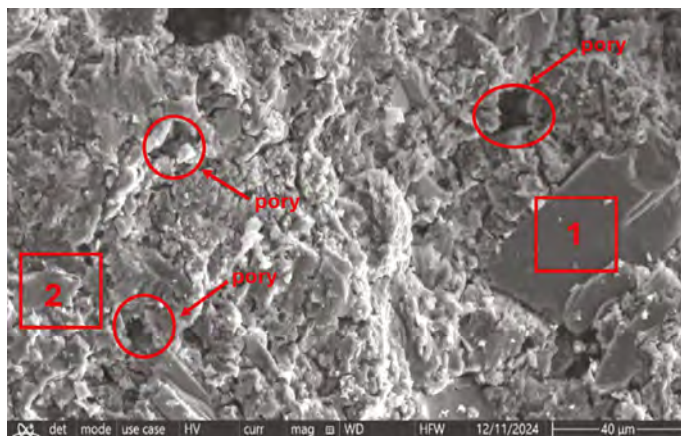
RYSUNEK 9.11. Wytworzone kruszywo sztuczne: a – niewygrzewane (20°C); b – wygrzewane w 300°C

ŹRÓDŁO: zdjęcia autorki.

Stwierdzono, że kruszywo poddane wygrzewaniu w 300°C wykazuje gładszą strukturę powierzchniową, przy czym w obu wariantach widoczne są pory. W kruszywach niewygrzewanych mają one jednak zdecydowanie większe rozmiary. Zauważyć także można różnicę w barwie – kruszywa niewygrzewane charakteryzuje odcień szary, a wygrzewane są bardziej różowe, co świadczy o utlenianiu obecnych w ZREC związków żelaza. Dodatkowo w kruszywie wygrzewanym można dostrzec bardziej jednorodne rozmieszczenie drobnych ziaren i wyraźniejsze „scalenie” matrycy, co wskazuje na początek procesów rekrytalizacji i częściowego spiekania faz uwodnionych. Efekt ten jest zgodny z wcześniejszymi obserwacjami spadku nasiąkliwości i sugeruje, że obróbka niskotemperaturowa w 300°C prowadzi do zmian w budowie struktury kruszywa i porów, a tym samym skutkuje poprawą parametrów fizyczno-mechanicznych, co było opisywane w poprzednich rozdziałach.

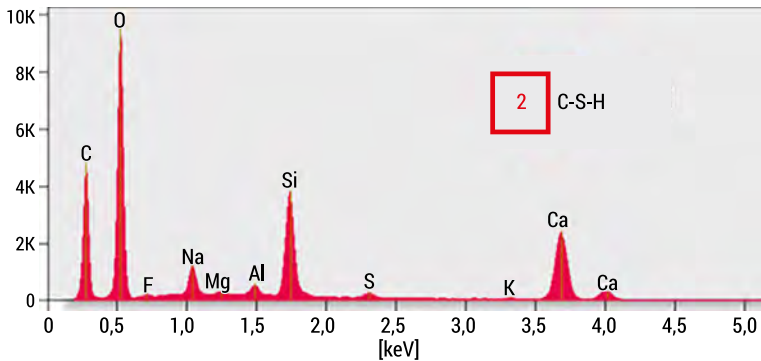
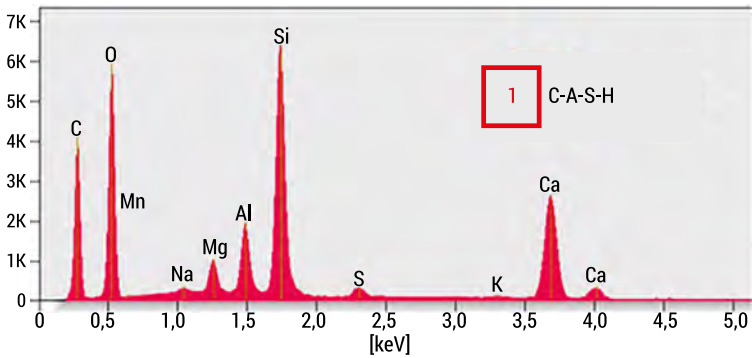
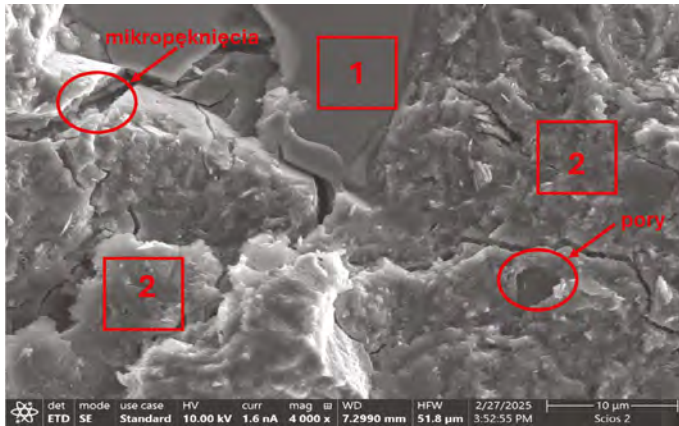
## Mikroskopia SEM-EDS

Na fotografiach SEM przedstawiono kolejno: rysunki 9.12 i 9.13 – zdjęcia SEM-EDS kruszyw bez wygrzewania (20°C) i poddanych wygrzewaniu w 300°C.



RYSUNEK 9.12. Mikrostruktura kruszyw sztucznych dojrzewających w 20°C z EDS

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.



RYSUNEK 9.13. Mikrostruktura kruszyw sztucznych wygrzewanych w 300°C z EDS  
 ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

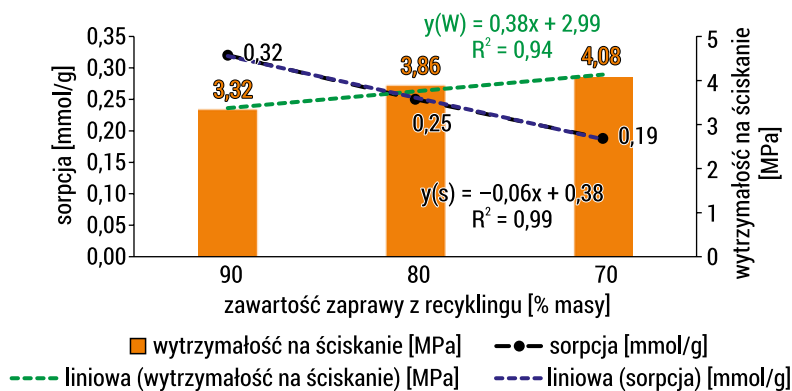
Wyniki analizy przy użyciu mikroskopii skaningowej wraz z ilościową analizą chemiczną (SEM-EDS) sztucznego kruszywa wykonanego w 80% z drobno zmielonej zaprawy z recyklingu i w 20% z metakaolinu aktywowanego szkłem wodnym (dojrzwianie w 20°C) wykazują wyraźną heterogeniczność mikrostruktury. Obserwowano

strefy (obszar 1) o bardzo wysokiej zawartości wapnia, odpowiadające kryształom portlandytu ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), których obecność jest typowa dla odpadów na bazie cementu (Moreno-Pérez i in., 2018). Obok nich występują obszary żelowe (obszar 2), co sugeruje dominującą rolę fazy C-(A)-S-H. Całość obserwacji wskazuje, że mikrostruktura kruszywa w stanie niewygrzanym jest złożoną mieszaniną nierównomiernie rozłożonych faz portlandytu, żeli C-(A)-S-H, a także wtórnych produktów związanych z metakaolinem i aktywatorem alkalicznym, co jest zgodne z obserwacjami zaczerpniętymi z literatury, dotyczącymi termicznej stabilności produktów hydratacji (von Greve-Dierfeld i in., 2020). Nieco inaczej prezentuje się mikrostruktura kruszywa wygrzewanego w  $300^\circ\text{C}$  (rysunek 9.13).

Mikrostruktura kruszyw wygrzewanych w  $300^\circ\text{C}$  jest heterogeniczna – analizowane miejsca wskazują równoczesną obecność C-A-S-H (obszar 1) i C-S-H (obszar 2), co jest typowym skutkiem reakcji metakaolinu, szkła wodnego i starej zaprawy cementowej ZREC oraz efektu wygrzewania. Widoczne są również lokalne pory oraz mikro-pęknięcia na granicach faz, co sugerować może niewielki skurcz termiczny i odgazowanie podczas obróbki cieplnej. W porównaniu z kruszywami niewygrzewanymi matryca, którą można nazwać geopolimerowo-cementową, ma formę bardziej „gładką” i zwartą, co tłumaczy uzyskiwane lepsze parametry fizyczno-mechaniczne.

### 9.1.5. Ocena zdolności sorpcyjnych kruszyw

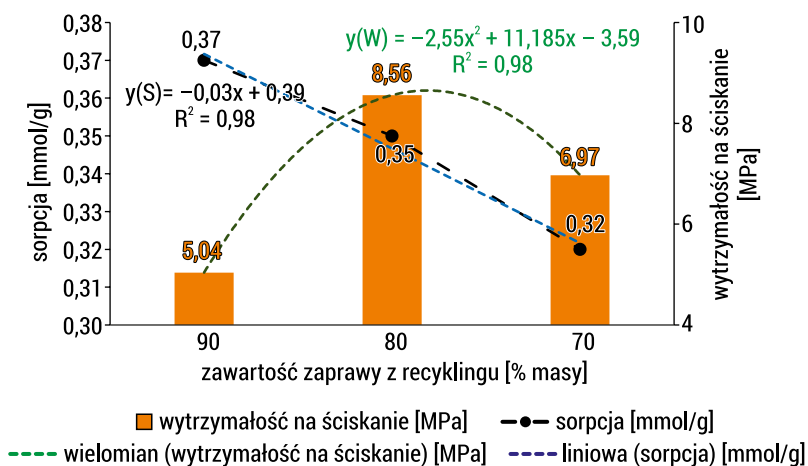
Na rysunku 9.14 zaprezentowano poziomy sorpcji  $\text{CO}_2$  przez kruszywa dojrzewające w warunkach laboratoryjnych ( $20^\circ\text{C}$ ) oraz wartości ich wytrzymałości na ściskanie w zależności od procentowego udziału ZREC.



RYSUNEK 9.14. Wyniki sorpcji  $\text{CO}_2$  kruszyw niewygrzewanych po przygotowaniu oraz ich wytrzymałości na ściskanie w zależności od udziału ZREC w składzie

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Kruszywa o składzie surowcowym ZREC–MET–szkło wodne, poddane procesowi dojrzewania w warunkach pokojowych, charakteryzują się wielkością sorpcji CO<sub>2</sub> w przedziale od 0,19 do 0,32 mmol CO<sub>2</sub>/g. Najniższą sorpcją CO<sub>2</sub> wykazywało kruszywo zawierające w swoim składzie najwyższy udział metakaolinu (30%), natomiast najwyższą sorpcją charakteryzowało się kruszywo, w którym udział zaprawy wynosił 90%, podczas gdy metakaolin stanowił tylko 10% (rysunek 9.14). Na rysunku 9.15 zaprezentowano poziomy sorpcji CO<sub>2</sub> przez kruszywa wygrzewane w 300°C oraz wartości ich wytrzymałości na ściskanie w zależności od procentowego udziału ZREC.



RYSUNEK 9.15. Wyniki sorpcji CO<sub>2</sub> przez kruszywa sztuczne wygrzewane w 300°C w zależności od udziału ZREC w ich składzie

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

W przypadku kruszywa o składzie 70% ZREC i 30% MET po obróbce termicznej w 300°C (rysunek 9.15) pojemność sorpcyjna wzrosła niemal dwukrotnie w porównaniu z próbkami dojrzewającymi w temperaturze pokojowej, osiągając wartość 0,32 mmol CO<sub>2</sub>/g. Dla kruszywa zawierającego 90% zaprawy i 10% metakaolinu odnotowano natomiast wzrost sorpcji CO<sub>2</sub> o 15%, do poziomu 0,37 mmol CO<sub>2</sub>/g.

Niższe wartości sorpcji CO<sub>2</sub> uzyskane dla kruszyw dojrzewających w warunkach laboratoryjnych (20°C) w porównaniu z kruszywami poddanymi obróbce niskotemperaturowej (300°C) mogą wynikać z obecności wilgoci oraz wody chemicznie związanej w strukturze materiału. W przypadku kruszyw niewygrzewanych obecność wody w systemie porów mogła ograniczać dyfuzję CO<sub>2</sub> do wnętrza kruszywa, zmniejszając dostępność przestrzeni sorpcyjnej dla gazu. Podobne zjawiska związane z wpływem zawilgocenia materiałów cementowych na przebieg karbonatyzacji i transport CO<sub>2</sub> były opisywane w literaturze i zostały szerzej omówione w części przeglądowej monografii. Jednocześnie w obu analizowanych wariantach dojrzewania zaobserwowano spadek sorpcji CO<sub>2</sub> wraz ze wzrostem udziału metakaolinu w składzie surowcowym

kruszyw. Zjawisko to można wiązać z wysoką reaktywnością amorficznych faz glino-krzemianowych metakaolinu, które, uczestnicząc w reakcjach z fazami wapniowymi pochodzącymi ze ZREC oraz szkłem wodnym sodowym, prowadziły do powstawania bardziej zwartej i uszczelnionej mikrostruktury kruszywa. Potwierdzeniem tego może być uzyskanie najwyższych wartości wytrzymałości na ściskanie w przypadku kruszyw dojrzewających w temperaturze 20°C. Odmienną zależność zaobserwowano natomiast dla kruszyw wygrzewanych w 300°C, w przypadku których zwiększenie udziału metakaolinu nie prowadziło do dalszego wzrostu wytrzymałości. Można przypuszczać, że podwyższona temperatura powodowała częściowe odwodnienie żeli C-S-H oraz ograniczenie dalszego przebiegu procesów hydratacji i reakcji glino-krzemianowych wskutek zmniejszenia ilości dostępnej wody w układzie. Efekt ten mógł być szczególnie istotny w przypadku mieszanek zawierających większy udział metakaolinu, charakteryzującego się wysokim zapotrzebowaniem na wodę w procesach wiązania i formowania struktury materiału. Uzyskane wyniki potwierdzają zatem, że zarówno warunki obróbki kruszyw, jak i skład surowcowy oraz wzajemne proporcje poszczególnych składników istotnie wpływają na właściwości sorpcyjne oraz fizyczno-mechaniczne kruszyw.

Biorąc pod uwagę uzyskane wartości wytrzymałości na ściskanie i wartości sorpcji CO<sub>2</sub> kruszyw, należy stwierdzić, że pod kątem obu tych parametrów najlepsze okazały się kruszywa zawierające 80% ZREC, których temperatura obróbki wynosiła 300°C.

W celu wyznaczenia najbardziej korzystnego składu kruszyw, przy założeniu temperatury wygrzewania 300°C przez 30 minut, z punktu widzenia trzech kluczowych właściwości: wytrzymałości na ściskanie, zawartości zaprawy z recyklingu oraz zdolności sorpcyjnych, przeprowadzono wielokryterialną analizę (ang. *multi-criteria decision analysis*, MCDA). Ocena metodą MCDA umożliwia uwzględnienie wielu kryteriów w jednym wskaźniku oceny.

Dla każdego z analizowanych kruszyw o różnej zawartości ZREC wyznaczono:

- W – średnią wytrzymałość na ściskanie (MPa),
- S – średnią sorpcję (mmol/g),
- Z – zawartość zaprawy z recyklingu (% masy).

Wszystkie cechy zostały poddane normalizacji minimum-maksimum, a następnie złożone w zintegrowany wskaźnik efektywności, z przypisaniem następujących wag:

- 40% – wytrzymałość na ściskanie,
- 30% – zawartość zaprawy,
- 30% – sorpcja.

Ostateczna postać równania przyjęła następującą formę:

$$\text{wskaźnik}_{\text{MCDA}} = 0,4 \times W + 0,3 Z + 0,3 S \quad (9.2)$$

Wyniki analizy zestawiono w tabeli 9.5.

TABELA 9.5. Zestawienie wyników analizy MCDA

Oznaczenie serii kruszywa	Wytrzymałość [MPa]	Zawartość zaprawy [%]	Sorpcja [mmol/g]	Wskaźnik MCDA
70% ZREC	6,97	70	0,2802	0,2722
80% ZREC	8,56	80	0,3502	0,7339
90% ZREC	5,04	90	0,3700	0,6177
100% ZREC	3,57	100	0,3440	0,5131

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Wyniki jednoznacznie wskazują, że najlepszym kompromisem pomiędzy wytrzymałością na ściskanie a zawartością ZREC oraz właściwościami sorpcyjnymi cechuje się kruszywo zawierające 80% zaprawy i 20% metakaolinu. Zastosowanie trzech kryteriów w ocenie pozwoliło lepiej wyważyć znaczenie poszczególnych cech w ostatecznej klasyfikacji. Kruszywo o 70-procentowym udziale ZREC, pomimo relatywnie wysokiej wytrzymałości, charakteryzuje się najniższymi parametrami sorpcyjnymi spośród analizowanych serii.

## Wnioski

Wprowadzenie metakaolinu do składu kruszyw ZREC istotnie zmieniło efektywność układu technologicznego w porównaniu z kruszywem bazowym. O ile w przypadku 100% ZREC nie osiągnięto minimalnej wytrzymałości 5 MPa, o tyle modyfikacja materiałowa umożliwiła przekroczenie tego progu już w kilku wariantach składu i temperatury.

Przy 10-procentowym udziale metakaolinu (90ZREC/MET20) uzyskano wytrzymałość 5,04 MPa w temperaturze 300°C, co oznacza spełnienie kryterium w warunkach niskotemperaturowej obróbki. Dalsze zwiększanie udziału metakaolinu do 20% (80% ZREC) prowadziło do wyraźnego wzrostu wytrzymałości w całym zakresie temperatur 100–400°C, z maksimum 8,56 MPa przy 300°C. Również wariant 70% ZREC + 30% MET spełniał kryterium 5 MPa w temperaturach od 200°C wzwyż, osiągając nawet 6,97 MPa przy 300°C.

Równocześnie obserwowano korzystne zmiany w zakresie nasiąkliwości. Warianty z udziałem metakaolinu w wysokości 20 i 30% spełniały kryterium <20% nasiąkliwości masowej kruszyw już od temperatury obróbki wynoszącej 100°C. W zakresie 300–400°C uzyskiwano jeszcze niższe, wartości rzędu 11–12% masy, istotnie niższe niż dla kruszywa bazowego (21,4% masy). Wskazuje to, że modyfikacja pucolanowa sprzyja zarówno zwiększeniu wytrzymałości kruszywa, jak i ograniczeniu chłonności wody.

Analiza łączna obu kryteriów pozwoliła wskazać wariant 80% ZREC + 20% metakaolinu wygrzewany w 300°C jako rozwiązanie najbardziej korzystne technologicznie.

Wyniki te jednoznacznie potwierdzają, że kluczowym czynnikiem umożliwiającym osiągnięcie założonych parametrów użytkowych jest modyfikacja materiałowa, a nie dalsze zwiększanie temperatury lub czasu obróbki.

## 9.2. Właściwości kruszyw sztucznych z zaprawą recyklingową i metakaolinem poddanych przyspieszonej karbonatyzacji

### 9.2.1. Otrzymywanie kruszyw sztucznych

W tym etapie badań zastosowano analogiczny sposób wytwarzania kruszyw jak w rozdziale 7.2. Kruszywo przed włożeniem do komory CO<sub>2</sub> zostało poddane utwardzaniu w temperaturze przyjętej w planie eksperymentu. Następnie po siedmiu dniach przebywania w komorze kruszywo wysuszono w 60°C i do momentu przeprowadzenia przewidzianych badań przechowywano w zamkniętych pojemnikach.

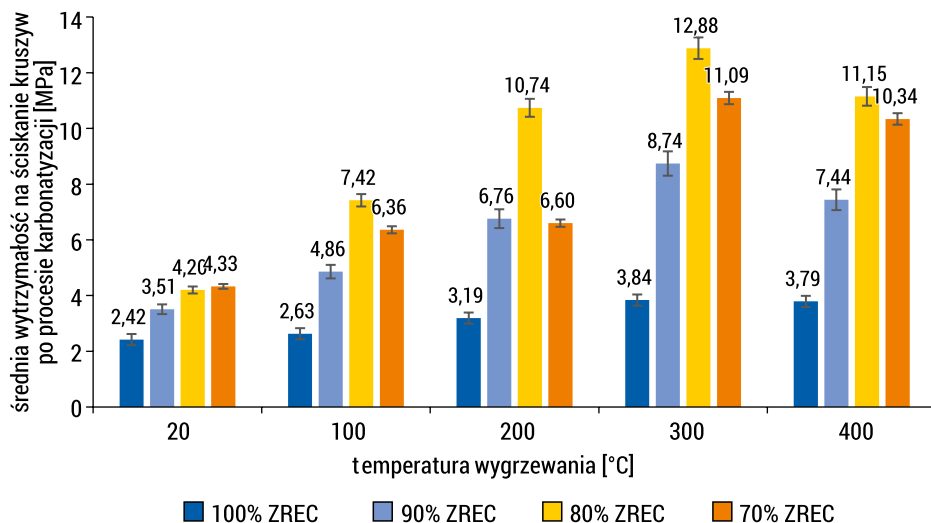
### 9.2.2. Właściwości fizyczno-mechaniczne

#### Wytrzymałość na ściskanie

Wartości średniej wytrzymałości kruszyw na ściskanie po procesie karbonatyzacji przedstawiono na rysunku 9.16. Badania wykazały, że wytrzymałość kruszyw wytworzonych ze ZREC z dodatkiem metakaolinu aktywowanego szkłem wodnym systematycznie rosła wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, osiągając maksimum przy 300°C, a następnie ulegała nieznacznemu obniżeniu w 400°C. W stanie niepoddanym karbonatyzacji wartości wytrzymałości mieściły się w zakresie od 1,84 MPa (dla 100% ZREC) do 8,56 MPa (dla 80% ZREC) w przypadku temperatury obróbki 300°C, co mogło wynikać z kontrolowanej dehydratacji faz C–S–H i przemian Aft na Afm, prowadzących do utrwalenia struktury żelu i eliminacji wody międzywarstwowej, przy jednoczesnym uniknięciu degradacji portlandytu (CH), typowej dopiero dla temperatur powyżej 400°C (Gholizadeh-Vayghan i in., 2024; Kaddah i in., 2022).

Po przeprowadzeniu procesu karbonatyzacji odnotowano wzrost wytrzymałości kruszyw we wszystkich analizowanych zakresach temperaturowych. Maksymalną wartość odnotowano przy temperaturze 300°C, gdzie w serii z 80-procentowym udziałem ZREC uzyskano 12,88 MPa, co odpowiada wzrostowi o ok. 50% w porównaniu z kruszywami niepoddanymi przyspieszonej karbonatyzacji. W serii z 90-procentowym udziałem ZREC uzyskano wzrost wytrzymałości w tej temperaturze nawet o 73% w porównaniu do kruszyw bez wygrzewania (20°C). Powyższy efekt należy wiązać z procesem wypełniania porów i mikroszczelin produktami karbonatyzacji, przede

wszystkim kalcytem, które zagęszczają matrycę i strefę kontaktową ITZ oraz zwiększają wytrzymałość ziaren. Zjawisko to, określane mianem *pore-filling effect*, jest szeroko opisywane w literaturze (Feng i Xian, 2025). Przyspieszona karbonatyzacja prowadzona po granulacji znacząco poprawia właściwości mechaniczne kruszywa. Jak wykazali Jiang i Ling (2020), działanie CO<sub>2</sub> na już ukształtowane ziarna powoduje nasycenie związkami węglanów przede wszystkim w zewnętrznych warstwach, tworząc zwartą „skorupę”, co skutkuje nawet dwukrotnym wzrostem wytrzymałości w porównaniu z kruszywem dojrzewającym w warunkach naturalnych.



RYSUNEK 9.16. Średnia wytrzymałość na ściskanie kruszyw po procesie karbonatyzacji w zależności od zawartości ZREC oraz temperatury wygrzewania

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Na podstawie uzyskanych wartości wytrzymałości kruszyw na ściskanie po procesie przyspieszonej karbonatyzacji względem temperatury ich obróbki oraz zawartości zaprawy recyklingowej opracowano model statystyczny. W tabeli 9.6 przedstawiono wyniki analizy statystycznej przeprowadzonej przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

TABELA 9.6. Wyniki opracowanej analizy statystycznej kruszyw po karbonatyzacji

N = 600	Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: wytrzymałość kruszyw na ściskanie (Y) względem zawartości zaprawy recyklingowej ( $x_1$ ) i temperatury wygrzewania ( $x_2$ ); błąd stand. est. $S_e = 1,38$				
	$b^*$	błąd stand. z $b^*$	b	błąd stand. z b	p
Wyraz wolny			-63,79	4,043245	0,00
Zawartość zaprawy recyklingowej ( $x_1$ )	0,5764	0,0178	0,013	0,000	0,00

N = 600	Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: wytrzymałość kruszyw na ściskanie (Y) względem zawartości zaprawy recyklingowej ( $x_1$ ) i temperatury wygrzewania ( $x_2$ ); błąd stand. est. $S_e = 1,38$				
	$b^*$	błąd stand. z $b^*$	b	błąd stand. z b	p
Temperatura wygrzewania ( $x_2$ )	6,3228	0,339	1,79	0,09636	0,00
$x_2^2$	-6,9209	0,339	-0,0116	0,0005	0,00

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Wyznaczona metodą najmniejszych kwadratów funkcja opisująca zmiany wytrzymałości kruszyw na ściskanie (Y) względem zawartości zaprawy recyklingowej ( $x_1$ ) i temperatury wygrzewania ( $x_2$ ) przedstawia się następująco:

$$Y = 63,79 + 0,013 \cdot x_1 + 1,7969 \cdot x_2 - 0,0116x_2^2 \quad (9.3)$$

$$R^2 = 0,81$$

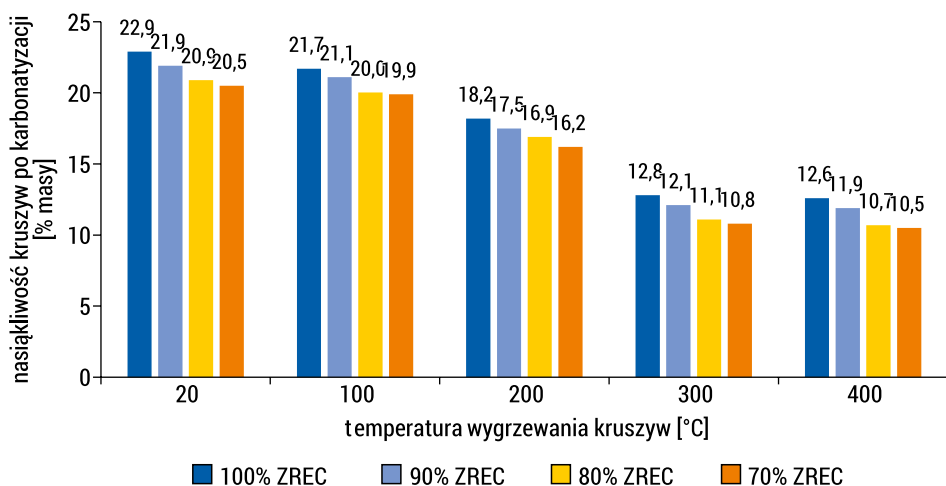
Z uzyskanego modelu wynika, że temperatura wygrzewania ( $x_2$ ) jest dominującym czynnikiem determinującym wytrzymałość kruszyw na ściskanie, przy czym jej wpływ ma charakter nieliniowy. Zawartość zaprawy recyklingowej także wpływa na wzrost wytrzymałości kruszyw na ściskanie. Wysoka wartość  $R^2 = 0,81$  potwierdza dobre dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych.

Porównanie wyników wytrzymałości kruszyw na ściskanie przed i po karbonatyzacji jednoznacznie wskazuje, że zastosowanie wygrzewania kruszyw zwiększa zarówno wytrzymałość, jak i sorpcję  $CO_2$ , przy czym najkorzystniejsze parametry wytrzymałościowe i sorpcyjne otrzymano dla próbek kondycjonowanych w  $300^\circ C$ . W tym reżimie termicznym uzyskano równowagę pomiędzy aktywacją struktury przez odwodnienie a jej wzmocnieniem poprzez późniejsze wypełnianie porów  $CaCO_3$ . Powyższe wyniki są spójne z doniesieniami literaturowymi dla materiałów cementowych poddanych przyspieszonej karbonatyzacji po uprzedniej obróbce cieplnej, gdzie obserwuje się istotny wzrost gęstości pozornej, spadek nasiąkliwości oraz poprawę parametrów mechanicznych i sorpcyjnych (Leemann i in., 2023; Pu i in., 2023).

## Nasiąkliwość

Zmiany nasiąkliwości kruszyw w zależności od temperatury ich obróbki termicznej oraz zawartości ZREC po procesie karbonatyzacji przedstawiono na rysunku 9.17. W stanie wyjściowym ( $20^\circ C$ ) nasiąkliwość kruszyw po karbonatyzacji osiągała najwyższą wartość dla serii 100% ZREC (22,9%) i zmniejszała się wraz ze spadkiem udziału ZREC do wartości 20,5% dla udziału 70% ZREC. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania odnotowano systematyczne obniżanie nasiąkliwości we wszystkich

seriach: w 200°C wartości mieściły się w przedziale 18,2–16,2%, natomiast w 400°C uzyskano najniższe poziomy, tj. 12,6–10,5%. Zaobserwowany spadek jest bardziej wyraźny niż w próbkach kruszyw przed karbonatyzacją, co wskazuje, iż proces ten dodatkowo ogranicza objętość porów otwartych oraz zdolność sorpcyjną materiału.



RYSUNEK 9.17. Zależności średniej nasiąkliwości kruszyw od zawartości ZREC oraz temperatury wygrzewania (po procesie karbonatyzacji)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Produkty karbonatyzacji, głównie  $\text{CaCO}_3$ , powstające zarówno w strefach przypowierzchniowych, jak i w mikrokanalikach, mogą trwale uszczelniać sieć kapilarną, prowadząc do obniżenia chłonności wody. Względne różnice pomiędzy seriami pozostają zbliżone w całym zakresie analizowanych temperatur – materiały z większym udziałem ZREC zachowują wyższą nasiąkliwość niż te z większym udziałem metakaolinu.

Nasiąkliwość po karbonatyzacji, ale bez procesu wygrzewania (20°C), osiąga wartość ok. 22,9% dla kruszyw zawierających 100% ZREC i zmniejsza się do ok. 20,5% przy obniżeniu udziału ZREC do 70% masy składników suchych. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do 400°C obserwuje się dalszy spadek nasiąkliwości, do poziomu ~12,6–10,5%. Zaobserwowany spadek jest wyraźniejszy w porównaniu z wartościami uzyskanymi przed procesem karbonatyzacji i jest dowodem na to, że mineralizacja  $\text{CO}_2$  redukuje liczbę i/lub łączność porów otwartych, przez co zmniejsza się zdolność sorpcyjna. Efekt „uszczelniania” przez kalcyt/aragonit (w strefach żelu C–S–H i na powierzchniach CH) jest dobrze udokumentowany: liczne prace pokazują, że karbonatyzacja zmniejsza porowatość otwartą i nasiąkliwość zapraw cementowych oraz RCA, przy równoczesnym wzroście gęstości pozornej (Šavija i Luković, 2016).

Nasiąkliwość próbek w stanie bez karbonatyzacji wykazywała trend odwrotny względem zmian gęstości – gęstość kruszyw malała wraz z temperaturą wygrzewania do 300°C, co można wiązać z częściowym zamykaniem części porów kapilarnych

w wyniku przemian żelu C–S–H i transformacji produktów hydratacji. W seriach o mniejszym udziale ZREC odnotowano niższe wartości nasiąkliwości, co wynika z większego udziału metakaolinu aktywowanego szkłem wodnym, który w procesie geopolimeryzacji tworzy żele N–A–S–H i C–A–S–H o niskiej przepuszczalności (Provis, 2018). Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania kruszyw powyżej 300°C rozkład faz C–S–H może prowadzić do otwarcia systemu porów w zaczynie cementowym i zwiększenia całkowitej porowatości (Saad i in., 1996; Tantawy, 2017). Po procesie karbonatyzacji nasiąkliwość próbek pozostaje niższa na każdym poziomie analizowanych zakresów temperatury w porównaniu z wartościami przed karbonatyzacją, przy czym różnice wynoszą ok. 0,5–2 punkty procentowe i są najbardziej wyraźne w zakresie 200–400°C. Jest to typowy skutek zamknięcia/zwężenia kapilar przez produkty karbonatyzacji oraz częściowej reorganizacji C–S–H i przemian Aft na Afm po wygrzewaniu w 80–300°C (Šavija i Luković, 2016).

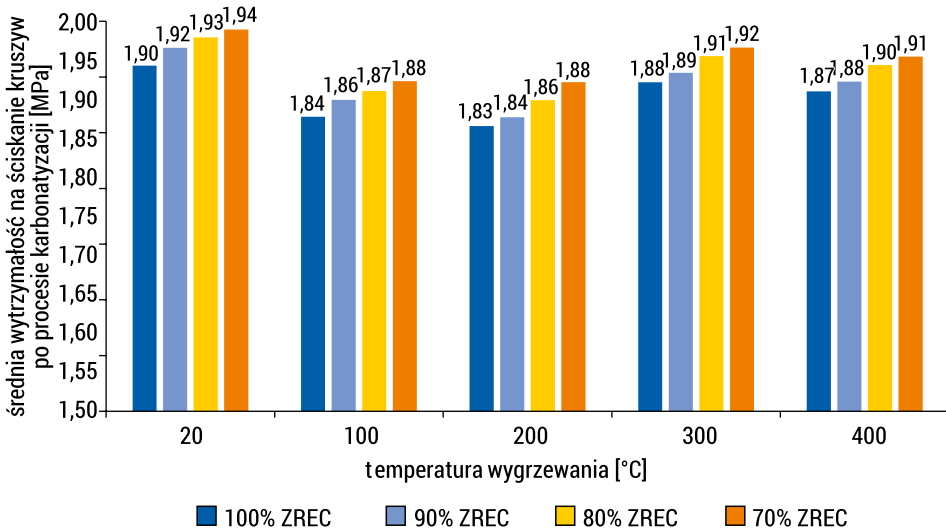
Dodatkowo kruszywa o wyższej nasiąkliwości (wysoki udział ZREC, dojrzewanie w 20°C) mogą być bardziej podatne na szybką pasywację powierzchni przez kalcyt, co bez starannej kontroli wilgotności otoczenia i stężenia CO<sub>2</sub> może ograniczać głębokość karbonatyzacji, jak wskazują Kalkreuth i in. (2024). Ogrzewanie do 200–300°C usuwa wodę wolną/międzywarstwową i może inicjować przemiany C–S–H. To ułatwia późniejszą karbonatyzację (więcej dostępnych centrów nukleacji i szybsza wymiana wody/CO<sub>2</sub>). Z kolei nadmierne wysuszenie może ograniczyć dyfuzję CO<sub>2</sub> w głąb materiału – stąd potrzeba optymalizacji wilgotności i reżimu gazowego. Gholizadeh-Vayghan i in. (2024) również potwierdzają istnienie swego rodzaju okna reaktywności w zakresie 200–300°C w przypadku materiałów z recyklingu betonu.

## Gęstość objętościowa

Na rysunku 9.18 zestawiono wartości średniej gęstości objętościowej kruszyw po procesie przyspieszonej karbonatyzacji w zależności od temperatury ich obróbki oraz zawartości ZREC. Średnia gęstość objętościowa kruszyw po procesie karbonatyzacji w stanie początkowym (20°C) kształtowała się na poziomach: 1,90 g/cm<sup>3</sup> dla próbek ze 100-procentowym udziałem ZREC; 1,92 g/cm<sup>3</sup> dla próbek z 90% ZREC; 1,93 g/cm<sup>3</sup> dla próbek z 80% ZREC; 1,94 g/cm<sup>3</sup> w przypadku serii z 70% ZREC. Podwyższenie temperatury wygrzewania do 200°C skutkowało obniżeniem gęstości w zakresie 0,04–0,07 g/cm<sup>3</sup>, przy czym wartość najniższą (1,83 g/cm<sup>3</sup>) odnotowano dla próbek ze 100-procentową zawartością ZREC. W przedziale temperaturowym 300–400°C zaobserwowano ponowny wzrost gęstości w stosunku do stanu przy 200°C; w temperaturze 400°C wartości te mieściły się w zakresie od 1,87 do 1,91 g/cm<sup>3</sup>, zależnie od proporcji ZREC w mieszaninie.

Zaobserwowany trend różni się od wyników uzyskanych dla próbek niepoddanych karbonatyzacji. Po procesie karbonatyzacji widać efekt lokalnego wzrostu gęstości przy wyższych temperaturach utwardzania, co można wiązać z wypełnianiem porów produktami karbonatyzacji (kalcyt i aragonit) oraz ich potencjalnym dodatkowym

rekrytalizowaniem w materiałach wcześniej podgrzanych. Różnice pomiędzy seriami wynikają głównie z początkowej gęstości właściwej – mniejszy udział ZREC skutkuje wyższą gęstością objętościową w całym zakresie temperatur.



RYSUNEK 9.18. Zależności średniej gęstości objętościowej kruszyw od zawartości ZREC oraz temperatury wygrzewania (po procesie karbonatyzacji)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Po karbonatyzacji gęstość objętościowa wzrosła we wszystkich próbkach kruszyw i dla każdej temperatury wygrzewania, co może wskazywać na wypełnienie porów produktami karbonatyzacji –przede wszystkim kalcytem, natomiast w obecności metakaolinu także karboaluminianami. Zjawisko to prowadzi do zwiększenia masy przy zachowaniu stałej objętości próbki, co jest typowe dla cementowych materiałów porowatych poddanych karbonatyzacji (Kaddah i in., 2022). Jednocześnie zaobserwowano dalsze obniżenie nasiąkliwości po procesie karbonatyzacji, szczególnie w przypadku próbek poddanych wygrzewaniu w temperaturze 300°C, co wskazuje na redukcję objętości obecnych porów kapilarnych. Efekt ten jest zgodny z mechanizmem opisywanym w literaturze, w przypadku którego produkty reakcji  $\text{CO}_2$  z  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i C–S–H skutecznie redukują przepuszczalność materiału (Gu i in., 2025).

Kruszywa niepoddane procesowi przyspieszonej karbonatyzacji wykazywały wzrost gęstości objętościowej w zakresie temperatur od 100 do 300°C, po czym w temperaturze 400°C wartość ta ulegała stabilizacji lub nieznacznemu obniżeniu. Efekt ten obserwowano we wszystkich seriach, niezależnie od zawartości ZREC, przy czym najwyższe wartości gęstości uzyskano w próbkach wygrzewanych w 300°C. Wzrost gęstości w tym zakresie temperaturowym można wiązać z częściowym odwodnieniem faz uwodnionych, takich jak C–S–H i ettringit (Aft), oraz ich przejściem w bardziej zwarte formy, na przykład monosiarczan (Afm), co zmniejsza całkowitą objętość

porów i zwiększa upakowanie struktury (Gholizadeh-Vayghan i in., 2024). Spadek gęstości w 400°C można tłumaczyć także powstawaniem mikropęknięć na skutek działania podwyższonej temperatury. Przed karbonatyzacją gęstość objętościowa kruszyw malała wraz ze wzrostem temperatury (następował ubytek masy wskutek odwodnienia). Po karbonatyzacji, mimo spadku gęstości w temperaturze 200°C, w zakresie 300–400°C pojawia się ponowny wzrost gęstości, co wskazuje, że produkty karbonatyzacji ( $\text{CaCO}_3$  i pochodne) kompensują termiczny ubytek masy i częściowo wypełniają przestrzeń porową kruszywa. Takie zwiększenie gęstości pozornej po procesie karbonatyzacji (względem stanu niekarbonatyzowanego) było już opisywane w literaturze (Shuvo i in., 2024).

### Gęstość nasypowa

We wcześniejszych badaniach gęstości nasypowej kruszyw sztucznych wytwarzanych z udziałem ZREC i metakaolinu gęstość nasypowa malała wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Po karbonatyzacji (tabela 9.7) w większości przypadków odnotowano natomiast wzrost gęstości nasypowej względem wartości wyjściowych, co można wiązać z wypełnianiem porów produktami reakcji karbonatyzacji, przede wszystkim węglanem wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ), skutkującym zwiększeniem stopnia zagęszczenia struktury granulatów. Wzrost ten był szczególnie wyraźny dla próbek wygrzewanych w temperaturach  $\geq 300^\circ\text{C}$ , gdzie efektem działania temperatury mogło być powstanie mikropęknięć umożliwiających lepszą penetrację  $\text{CO}_2$  i intensywniejsze wytwarzanie węglanu wapnia.

TABELA 9.7. Zestawienie wyników gęstości nasypowej kruszyw po procesie karbonatyzacji [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

Nazwa serii	Temperatura obróbki kruszyw [ $^\circ\text{C}$ ]				
	20	100	200	300	400
100ZREC_k	1,14	1,104	1,098	1,128	1,122
90ZREC_k	1,152	1,116	1,104	1,134	1,128
80ZREC_k	1,158	1,122	1,116	1,146	1,14
70ZREC_k	1,164	1,128	1,128	1,152	1,146

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Na szczególną uwagę zasługują kruszywa zawierające 100% ZREC, wygrzewane w zakresie temperatur 20–200°C, dla których zaobserwowano jedynie niewielkie zmiany gęstości po procesie karbonatyzacji. Zjawisko to może wskazywać na relatywnie niską porowatość początkową tych materiałów lub ograniczoną zawartość reaktywnego wodorotlenku wapnia  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , determinującego przebieg reakcji karbonatyzacyjnych (Zhang i in., 2023).

Warto podkreślić, że wszystkie badane kruszywa, niezależnie od składu i temperatury obróbki, uzyskały gęstość nasypową poniżej  $1,20 \text{ g/cm}^3$  ( $1200 \text{ kg/m}^3$ ), co – zgodnie z kryteriami normy PN-EN 13055:2016-07 *Kruszywa lekkie* (Polski Komitet Normalizacyjny, 2016) – klasyfikuje je jako kruszywa lekkie. Wyniki te potwierdzają, że precyzyjny dobór składu mieszanki, warunki wygrzewania oraz przebieg procesu karbonatyzacji w istotny sposób wpływają na gęstość nasypową, a co za tym idzie – na potencjalne właściwości użytkowe wytworzonych kruszyw.

### 9.2.3. Analiza mineralogiczna

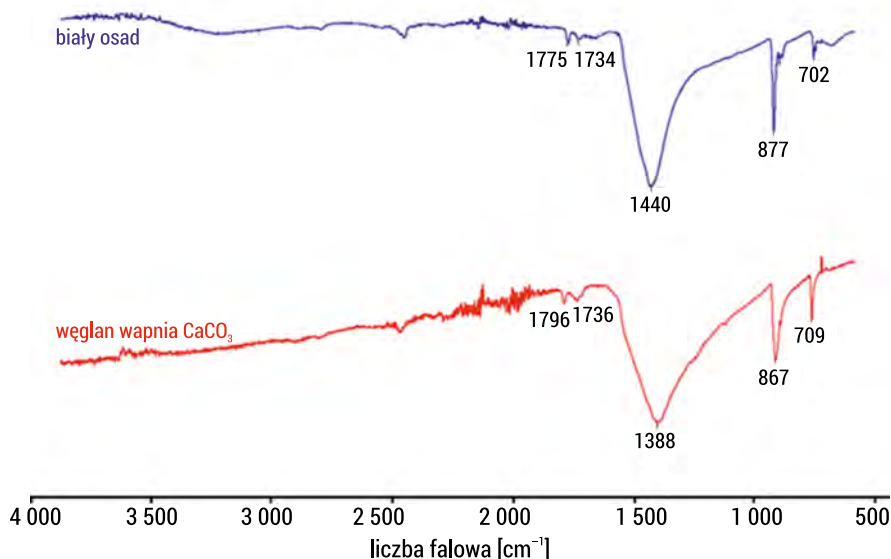
Jak pokazano na rysunku 9.19, na powierzchni kruszyw dojrzewających w warunkach naturalnych ( $20^\circ\text{C}$ ) oraz wygrzewanych w  $100$  i  $200^\circ\text{C}$ , a następnie poddanych procesowi karbonatyzacji, wydzieli się biały osad. Powstały osad zebrano i wysuszone, a następnie poddano analizie za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) (rysunek 9.20).



RYSUNEK 9.19. Wykwity węglanowe po zakończonym procesie karbonatyzacji w komorze  $\text{CO}_2$  na kruszowach niewygrzewanych ( $20^\circ\text{C}$ ) i wygrzewanych w  $100$  i  $200^\circ\text{C}$  oraz ich brak na kruszowach poddanych działaniu temperatur  $300$  i  $400^\circ\text{C}$

ŹRÓDŁO: fotografia autorki.

Analiza FT-IR wykazała, że biały osad wytrącający się na powierzchni kruszyw to węglan wapnia. Identyfikacji dokonano, porównując widmo FT-IR białego osadu (linia niebieska) z syntetycznym węglanem wapnia (linia czerwona), które to wykazały całkowitą zgodność z materiałem referencyjnym (rysunek 9.20).



RYSUNEK 9.20. FT-IR kalcytu wytrąconego na powierzchni kruszyw

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

W ramach dodatkowej analizy postępu procesu karbonatyzacji w zależności od temperatury obróbki kruszyw przeprowadzono test z zastosowaniem wskaźnika fenoloftaleinowego (rysunek 9.21) oraz analizę FTIR próbek wygrzewanych w temperaturze 300°C i w warunkach laboratoryjnych (20°C), obejmującą zarówno warstwę zewnętrzną, jak i wewnętrzną granulatów (rysunki 9.22 i 9.23).

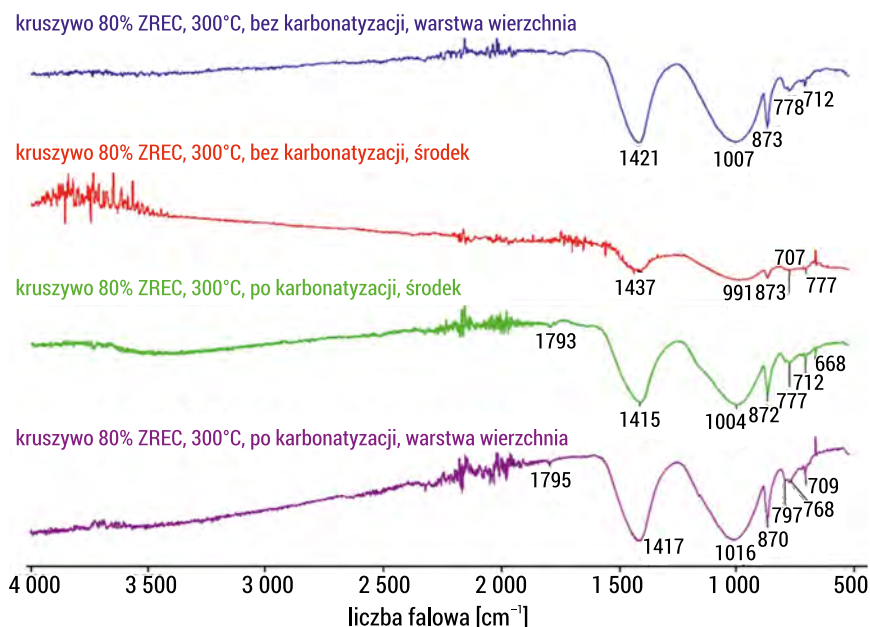


RYSUNEK 9.21. Postęp karbonatyzacji w przypadku kruszyw dojrzewających bez wygrzewania i po obróbce temperaturowej w 100–400°C w wyniku testu fenoloftaleinowego (kruszywo o składzie 80% ZREC, 20% MET)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Widoczna jest wyraźna zmiana barwy – w niskich temperaturach (20–200°C) kruszywo zachowuje intensywnie różowe zabarwienie, które stopniowo zanika wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, aż do uzyskania prawie jednolitej, szarej barwy przy 300–400°C, co świadczy o niemal całkowitej karbonatyzacji kruszywa.

W celu określenia przebiegu procesu karbonatyzacji w zależności od zastosowanej temperatury obróbki termicznej kruszyw przeprowadzono także ich analizy FT-IR (rysunki 9.22 i 9.23), obejmujące zarówno warstwę zewnętrzną, jak i środkową granulátów. Analizie poddano kruszywa wygrzewane w 300°C i niewygrzewane (oznaczone jako 20°C), a także te, które były i nie były poddane procesowi karbonatyzacji.



RYSUNEK 9.22. Widma FTIR kruszyw sztucznych (80% ZREC, 20% MET) po wygrzewaniu w temperaturze 300°C: warstwy zewnętrzna i wewnętrzna kruszyw niepoddanych i poddanych przyspieszonej karbonatyzacji

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Widma FTIR czterech wariantów kruszyw wygrzewanych w temperaturze 300°C ujawniają wyraźne różnice wynikające z karbonatyzacji oraz z miejsca pobrania próbki (warstwa wierzchnia vs. wewnątrz granulki). Na rysunku 9.22 oznaczone pasma odpowiadają drganiom rozciągającym grup  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ ), drganiom zginającym  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\sim 875 \text{ cm}^{-1}$ ), drganiom Si-O-T w żelu N-(C)-A-S-H ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz kwarcowi ( $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ). Widoczny jest wyraźny wzrost intensywności pasm węglanowych w próbkach karbonatyzowanych, szczególnie w warstwach zewnętrznych, co wskazuje na postępujący proces karbonatyzacji przebiegający od powierzchni ku wnętrzu granulek.

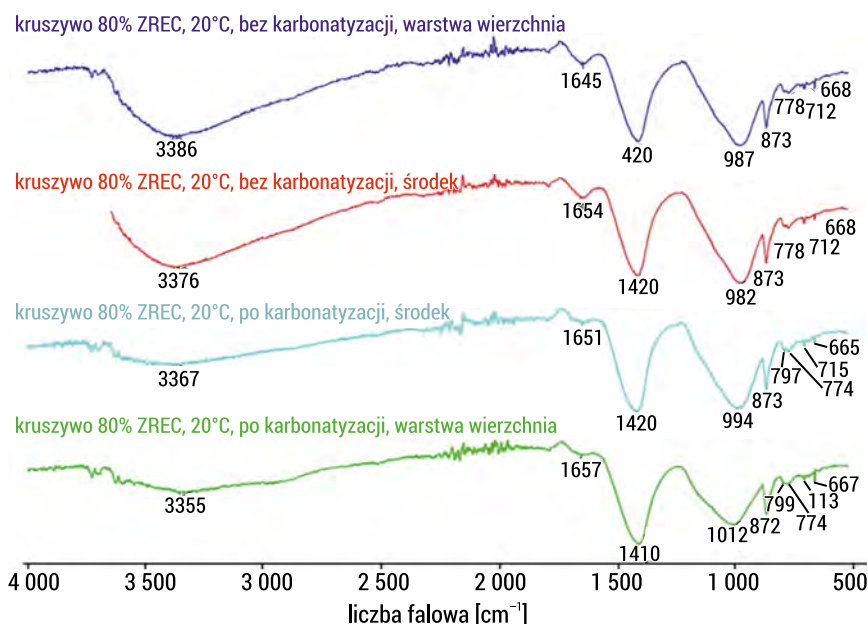
W próbkach niepoddanych karbonatyzacji pasma charakterystyczne dla jonów węglanowych ( $1450$  i  $875 \text{ cm}^{-1}$ ) są słabo zaznaczone. W warstwie zewnętrznej ( $A_{1450}/A_{1000} \approx 0,53$ ) ich udział jest nieco wyższy niż w warstwie wewnętrznej ( $\approx 0,13$ ), gdzie widmo pozostaje dodatkowo obciążone wysokim poziomem szumu, co może wynikać z ograniczonej zawartości fazy reagującej lub gorszego kontaktu próbki

z kryształem ATR. W obu przypadkach dominuje pasmo  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadające drganiom Si–O–T w strukturze żelu N–(C)–A–S–H, oraz pasmo kwarcu ( $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ ).

Karbonatyzacja powoduje istotny wzrost intensywności pasm węglanowych. Wnętrze granulki („po karbonatyzacji, środek”) osiąga wartość  $A_{1450}/A_{1000} \approx 0,62$ , natomiast warstwa zewnętrzna („po karbonatyzacji, warstwa wierzchnia”) – najwyższą wartość w całym zestawie ( $\approx 0,70$ ), przy równoczesnym wzroście intensywności pasma  $875\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{875}/A_{1000} \approx 0,19$ ). Powyższe wyniki wskazują na to, że proces karbonatyzacji przebiega od powierzchni ku wnętrzu i jest ograniczany przez dyfuzję  $\text{CO}_2$ .

Brak istotnych przesunięć położenia pasma  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  po karbonatyzacji sugeruje natomiast, że struktura żelu pozostała zachowana, a główną zmianą jest wytrącanie węglanu wapnia w porach i na powierzchni ziaren. Obniżona intensywność pasm OH ( $\sim 3400$  i  $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ ) w całym zestawie próbek potwierdza efekt wcześniejszego wygrzewania i częściowej dehydroksylacji materiału.

Do celów porównawczych na rysunku 9.23 zaprezentowano widma FTIR kruszyw dojrzewających w warunkach bez wygrzewania, obejmujące próbki poddane oraz niepoddane karbonatyzacji.



RYSUNEK 9.23. Widma FTIR kruszyw sztucznych (80% ZREC, 20% MET) niewygrzewanych (20°C) – warstwa zewnętrzna i środek kruszyw niepoddanych i poddanych przyspieszonej karbonatyzacji

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie analiz zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Jak wynika z widm przedstawionych na rysunku 9.23, w próbkach karbonatyzowanych obserwuje się wyraźny wzrost intensywności pasm charakterystycznych dla grup węglanowych  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\sim 1450$  i  $\sim 875\text{ cm}^{-1}$ ) w porównaniu do próbek niekarbonatyzowanych, co potwierdza obecność  $\text{CaCO}_3$  powstałego w wyniku reakcji z  $\text{CO}_2$ .

Efekt ten jest szczególnie widoczny w warstwach zewnętrznych granulek („warstwa wierzchnia”), gdzie stosunek intensywności pasma  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  do pasma żelu geopolimerowego ( $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ) jest o ok. 20% wyższy niż w warstwach wewnętrznych („środek”), co wskazuje na powierzchniowy charakter karbonatyzacji. Widma FT-IR próbek kruszyw sztucznych ujawniają także obecność charakterystycznych pasm odpowiadających fazie amorficznej N-(C)-A-S-H ( $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ), kwarcowi ( $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ ) oraz węglanom wapnia ( $1450, 875\text{ cm}^{-1}$ ). W widmach próbek niepoddanych karbonatyzacji pasma charakterystyczne dla węglanów są słabo zaznaczone, natomiast dominującym elementem spektrum jest wyraźne maksimum odpowiadające żelowi geopolimerowemu w obszarze ok.  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Z kolei w widmach próbek kruszyw karbonatyzowanych obserwuje się wyraźny wzrost intensywności pasm charakterystycznych dla anionów  $\text{CO}_3^{2-}$ , szczególnie w zakresie  $1450\text{ cm}^{-1}$  (drżania rozciągające) i  $875\text{ cm}^{-1}$  (drżania zginające). Analiza względnych wskaźników intensywności ( $A_{1450}/A_{1000}$ ) wykazała, że w przypadku warstw zewnętrznych granulek („warstwa wierzchnia”) wartość ta wynosi ok. 0,65, co stanowi przyrost o ok. 20% względem warstw wewnętrznych („po karbonatyzacji, środek”,  $\sim 0,54$ ). W próbkach niepoddanych karbonatyzacji wartości te są istotnie niższe (odpowiednio  $\sim 0,43$  dla „warstwy wierzchniej” i  $\sim 0,34$  dla „środka”). Podobny trend obserwuje się dla wskaźnika  $A_{875}/A_{1000}$ , co potwierdza większą zawartość węglanów w strefach zewnętrznych karbonatyzowanych kruszyw, o czym świadczy zaobserwowany biały osad na powierzchni zewnętrznej kruszyw, i jest zbliżone z opisywanymi w rozdziałach przeglądowych doniesieniami literaturowymi opisującymi „blokade” z kalcytu na powierzchniowej warstwie kruszywa.

Zasadniczo różnice między warstwami zewnętrznymi i wewnętrznymi kruszyw niewygrzewanych poddanych procesowi karbonatyzacji są zgodne z mechanizmem karbonatyzacji przebiegającym od powierzchni ku wnętrzu i ograniczoną dyfuzją  $\text{CO}_2$ . Wzrost intensywności pasm węglanowych wskazuje na wytrącanie  $\text{CaCO}_3$  w porach zewnętrznych i strefie zewnętrznej, przy jednoczesnym zachowaniu struktury żelu N-(C)-A-S-H, na co wskazuje brak znaczących przesunięć pasma  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ .

W próbkach niewygrzewanych oraz poddanych łagodnemu podgrzewaniu ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) zachowane zostają zarówno portlandyt ze starego betonu, jak i wysoko-wapniowe C-(A)-S-H. Roztwór porowy w tych materiałach pozostaje bogaty w  $\text{Ca}^{2+}$ , a żel N-(C)-A-S-H zawiera znaczną ilość wody fizycznie związanej. Po wprowadzeniu do komory  $\text{CO}_2$  na cienkiej warstwie wilgoci tworzą się  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ , które natychmiast odwapniają C-(A)-S-H i wyłapują  $\text{Ca}^{2+}$  z roztworu  $\text{C-S-H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . W rezultacie dochodzi do przesylenia roztworu względem kalcytu, co prowadzi do jego krystalizacji oraz powstawania widocznych wykwitów na powierzchni granulatu.

Kolejnym etapem jest transport jonów i wody do strefy parowania. W próbkach charakteryzujących się rozwiniętą siecią kapilarną oraz wysoką zawartością wilgoci dominuje mechanizm transportu kapilarnego, przebiegający z wnętrza granulek ku ich powierzchni. Najbardziej intensywne parowanie zachodzi w strefie zewnętrznej („warstwa wierzchnia”), co prowadzi do lokalnego przesylenia roztworu i krystalizacji

kalcytu na powierzchni materiału. Zjawisko to znajduje potwierdzenie w widmach FT-IR, w których obserwuje się silne pasma przy  $\sim 1450$  i  $\sim 875$   $\text{cm}^{-1}$ , a także wyższe wartości wskaźnika  $A_{1450}/A_{1000}$  dla strefy „po karbonatyzacji, warstwa wierzchnia” w porównaniu z „po karbonatyzacji, środek”.

Po wygrzewaniu kruszyw w  $300$ – $400^\circ\text{C}$  na ich powierzchni nie zaobserwowano wykwitów kalcytu. Zjawisko to można wyjaśnić częściowym odwodnieniem żeli  $\text{N}-(\text{C})-\text{A}-\text{S}-\text{H}$  oraz  $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$  zachodzącym w tym zakresie temperaturowym. W wyniku dehydratacji struktura żelu ulega częściowemu zapadnięciu, co prowadzi do istotnego ograniczenia przewodnictwa kapilarnego i zmniejszenia transportu wilgoci ku powierzchni. Zmniejszeniu ulega również dostępność jonów wapnia ( $\text{Ca}^{2+}$ ), co wynika z odwodnienia i częściowej polimeryzacji fazy  $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$ , prowadzących do obniżenia jej rozpuszczalności. W konsekwencji proces karbonatyzacji przebiega w ograniczonym stopniu i zachodzi głębiej w strukturze materiału, co w widmach FTIR nie znajduje odzwierciedlenia w postaci wyraźnych pasm charakterystycznych dla węglanów.

W badanych kruszywach, pomimo niskiej zawartości wapnia w metakaolinie i ZREC, po procesie karbonatyzacji kruszyw (kruszywo 80% ZREC,  $20^\circ\text{C}$ , karbonatyzowane, „warstwa wierzchnia”) zaobserwowano wytrącanie węglanów na powierzchni granulek. Zjawisko to potwierdza mobilność jonów  $\text{Ca}^{2+}$  pochodzących z resztkowych faz hydratacyjnych typu  $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$  lub produktów hydratacji cementu obecnych w starym betonie (Bernal i in., 2012; Lamaa i in., 2023). W omawianej próbce zachowane były wysoka wilgotność porów i ciągłość sieci kapilarnej, co umożliwiała transport wody i rozpuszczonych jonów  $\text{Ca}^{2+}$  ku powierzchni. W tej strefie dwutlenek węgla rozpuszczał się w cienkim filmie wodnym, sprzyjając lokalnej krystalizacji węglanów ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) na powierzchni granulek („warstwa wierzchnia”) (Thiel i in., 2022).

W przypadku próbek wygrzewanych w zakresie  $300$ – $400^\circ\text{C}$  (S3,  $300^\circ\text{C}$ , karbonatyzowane, „warstwa wierzchnia”) zaobserwowano odwodnienie oraz skurczenie struktury żelowej i makroporów, co skutkowało znacznym ograniczeniem transportu kapilarnego oraz mobilności jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Efektami tych zmian były brak powierzchniowej krystalizacji węglanów i osłabiony sygnał pasm  $\text{CO}_3^{2-}$  w widmach FTIR (Gartner i in., 2017; Zhang i Ye, 2012; Bernal i in., 2012). W świetle dotychczasowych badań opisanych w literaturze należy stwierdzić, że nawet śladowe ilości jonów wapnia mogą wystarczyć do wytrącenia kalcytu, o ile zachowane są wilgotność, transport kapilarny i obecność  $\text{CO}_2$ . Można zatem stwierdzić, że mechanizmy karbonatyzacji są w większym stopniu determinowane przez warunki środowiskowe i właściwości strukturalne materiału niż przez całkowitą zawartość wapnia w materiale (Lamaa i in., 2023; Bernal i in., 2012).

## 9.2.4. Analizy mikrostrukturalne

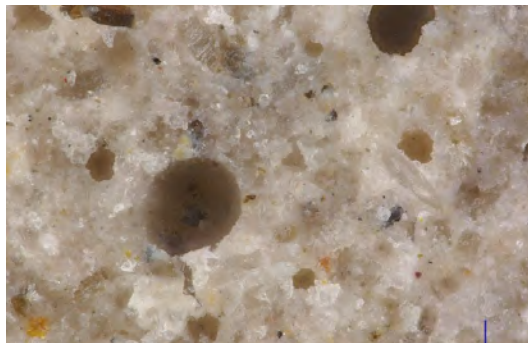
### Mikroskopia optyczna i mikrotomografie (micro-CT)

Morfologię kruszyw wygrzewanych i niewygrzewanych, przed i po procesie karbonatyzacji wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego, co przedstawiono

na rysunkach 9.24a–d, natomiast na rysunkach 9.25a–d zaprezentowano efekty wykonanych analiz micro-CT.



RYSUNEK 9.24A. Widok struktury (środek) kruszywa bez wygrzewania (20°C), niepoddawanego procesowi przyspieszonej karbonatyzacji



RYSUNEK 9.24B. Widok struktury (środek) kruszywa bez wygrzewania (20°C), po procesie przyspieszonej karbonatyzacji



RYSUNEK 9.24C. Widok struktury (środek) kruszywa po obróbce w 300°C, niepoddawanego procesowi przyspieszonej karbonatyzacji



RYSUNEK 9.24D. Widok struktury (środek) kruszywa po obróbce w 300°C, po procesie przyspieszonej karbonatyzacji

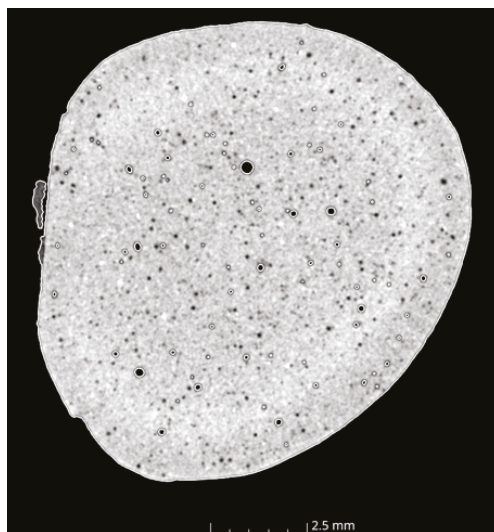
ŹRÓDŁO RYSUNKÓW: opracowanie własne.

Obserwacje w mikroskopie optycznym ujawniły różnice w morfologii powierzchni kruszyw, szczególnie pomiędzy próbkami niepoddanymi procesowi karbonatyzacji (rysunki 9.24a i 9.24c) a próbkami po karbonatyzacji (rysunki 9.24b i 9.24d). W wyniku karbonatyzacji powierzchnia ziaren wykazuje cechy wyraźnego „zasklepienia” – staje się bardziej zwarta i jednorodna, a lokalne nierówności ulegają wygładzeniu, co jest najlepiej widoczne na rysunku 9.24d.

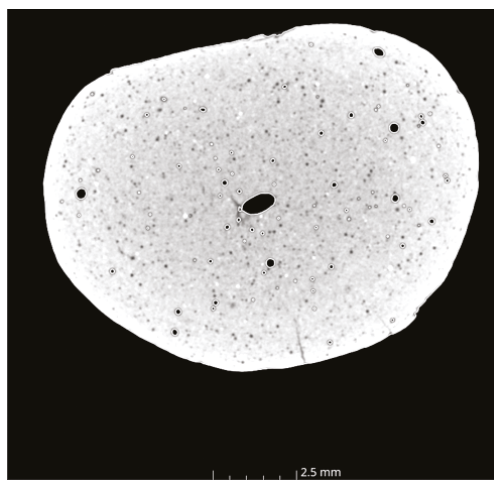
Obrazowanie mikro-CT ujawniło istotne różnice w strukturze porów badanych kruszyw w zależności od obróbki termicznej i karbonatyzacji. Kruszywa w stanie niewygrzewanym i niepoddane procesowi karbonatyzacji charakteryzowały się całkowitą porowatością na poziomie 39% objętości (rysunek 9.25a), a rozkład wielkości porów wskazywał na dominację porów kapilarnych średnich i dużych, obecnych w całym przekroju kruszywa. Po karbonatyzacji próbek niewygrzewanych ich porowatość całkowita spadła do 32% objętości (rysunek 9.25b), co oznacza zmniejszenie ilości porów o 7 punktów procentowych. Zjawisko to wynika z wypełnienia części porów produktami reakcji  $\text{CO}_2$  z portlandytem oraz fazami C–S–H, w wyniku których powstał kalcyt i – w mniejszym stopniu – aragonit. W obecności reaktywnego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pochodzącego z alkalicznie aktywowanego metakaolinu mogły również tworzyć się karboaluminiany (Leemann i in., 2023). Proces ten skutkuje przede wszystkim blokowaniem porów o większych średnicach oraz redukcją ciągłości sieci porowej, co widoczne jest jako intensywny spadek udziału porów barwionych w obrazie micro-CT i powstaniem cienkiej „skorupy” w warstwie zewnętrznej kruszywa (rysunek 9.25b).

Znacznie większe zmiany zaobserwowano w próbkach kruszyw wygrzewanych w 300°C. Całkowita porowatość tych kruszyw wynosiła 35% ich objętości (rysunek 9.25c). W przypadku kruszyw niepoddanych karbonatyzacji obserwowano redukcję liczby dużych porów i mikroszczelin, co w konsekwencji stanowiło częściową modyfikację i zagęszczenie żelu C–S–H po utracie wody międzywarstwowej, podobnie jak podają Gholizadeh-Vayghan i in. (2024). Po karbonatyzacji tego typu kruszyw

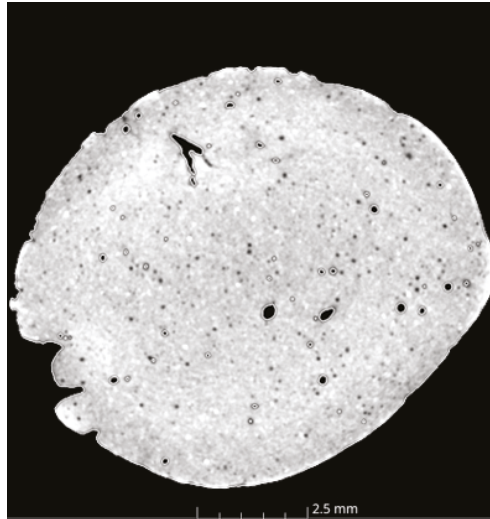
(rysunek 9.25d) całkowita porowatość obniżyła się do 24% objętości. Tak duża zmiana wskazuje na synergiczny efekt wygrzewania i karbonatyzacji: obróbka cieplna prowadzi do powstania dodatkowej objętości mikroporów aktywnych, które następnie zostają wypełnione produktami reakcji węglanowych, co w rezultacie prowadzi do wyraźnego uszczelnienia struktury materiału. Na rysunku 9.25d widać także wyraźną, jaśniejszą „otoczkę” przechodzącą od zewnątrz kruszywa do jego środka, co potwierdza uszczelnienie struktury produktami procesu karbonatyzacji.



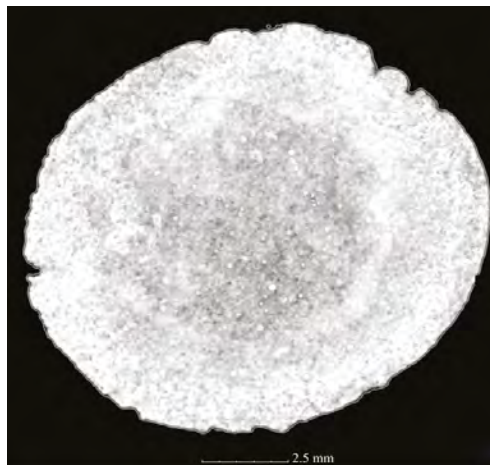
RYSUNEK 9.25A. Kruszywo niewygrzewane (20°C) i niepoddane procesowi karbonatyzacji, o porowatości stanowiącej 39% objętości



RYSUNEK 9.25B. Kruszywo niewygrzewane (20°C), po procesie karbonatyzacji, o porowatości stanowiącej 32% objętości



RYSUNEK 9.25C. Kruszywo wygrzewane w 300°C, niepoddawane procesowi karbonatyzacji, o porowatości całkowitej stanowiącej 35% objętości



RYSUNEK 9.25D. Kruszywo wygrzewane w 300°C, po procesie karbonatyzacji, o porowatości całkowitej stanowiącej 24% objętości

ŹRÓDŁO RYSUNKÓW: opracowanie własne na podstawie wyników badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Obrazy uzyskane metodą mikro-CT potwierdzają, że po procesie karbonatyzacji w temperaturze 300°C dochodzi do niemal całkowitego zaniku porów o objętości przekraczającej  $0,5 \text{ mm}^3$  i znacznego ograniczenia ich połączeń. Zjawisko to znajduje bezpośrednie odzwierciedlenie w obserwowanych wcześniej spadku nasiąkliwości i wzroście gęstości objętościowej. Zaobserwowane zmiany korelują również z poprawą parametrów mechanicznych oraz zwiększoną sorpcją  $\text{CO}_2$ , co sugeruje,

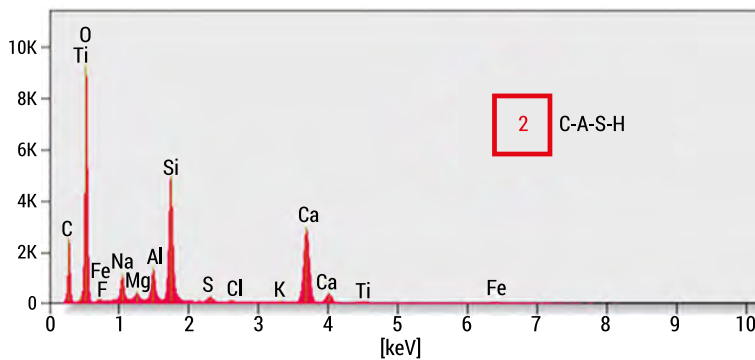
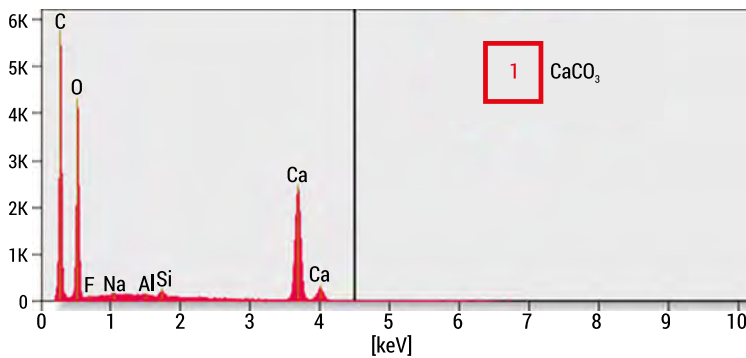
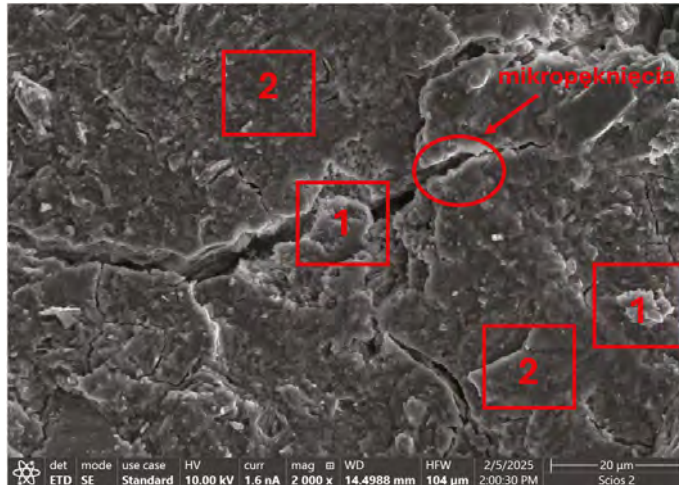
że mikrostrukturalne uszczelnienie materiału stanowi jeden z kluczowych czynników odpowiedzialnych za uzyskanie najkorzystniejszych właściwości w reżimie temperaturowym wynoszącym 300°C. Mechanizm ten jest zgodny z koncepcją aktywacji termicznej materiałów wiążących, stosowaną w procesach mineralnego wychwytu CO<sub>2</sub> (Ghouleh i in., 2017).

W przypadku kruszyw niepoddanych procesowi przyspieszonej karbonatyzacji wartości gęstości objętościowej wzrastały w zakresie temperatur od 100 do 300°C, osiągając wartości maksymalne w 300°C. Wzrost ten wynikał z częściowej dehydratacji faz uwodnionych, takich jak C-S-H i ettringit (Aft), oraz ich transformacji do faz monosiarczanowych (Afm), co prowadziło do zmniejszenia całkowitej objętości porów i zwiększenia stopnia upakowania struktury (Gholizadeh-Vayghan i in., 2024). Przy 400°C obserwowano spadek lub stabilizację gęstości związane z początkiem dehydroksylacji portlandytu i powstawaniem mikropęknięć. Nasiąkliwość próbek wykazywała trend odwrotny do gęstości – malała wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na redukcję objętości porów kapilarnych. Zasadniczo kruszywa o niższym udziale ZREC charakteryzowały się mniejszą nasiąkliwością, co wynikało z większego udziału faz żelowych typu N-A-S-H i C-A-S-H o niskiej przepuszczalności, powstających z metakaolinu aktywowanego szkłem wodnym (Provis, 2018).

## Mikroskopia skaningowa SEM-EDS

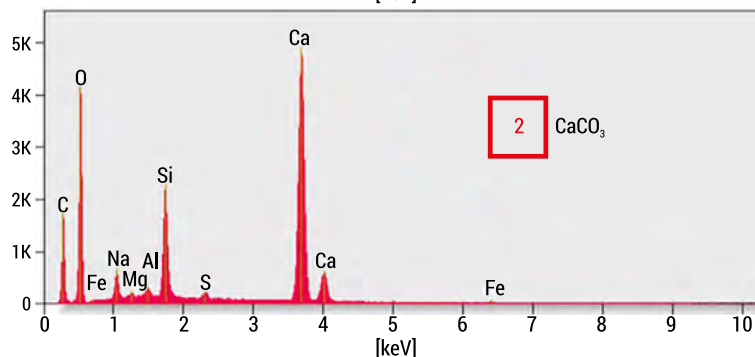
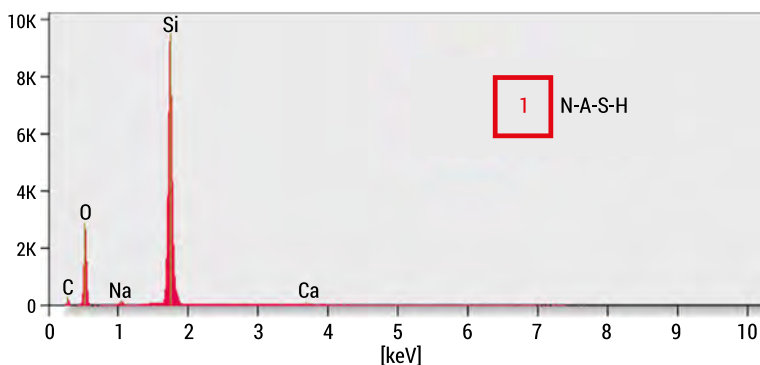
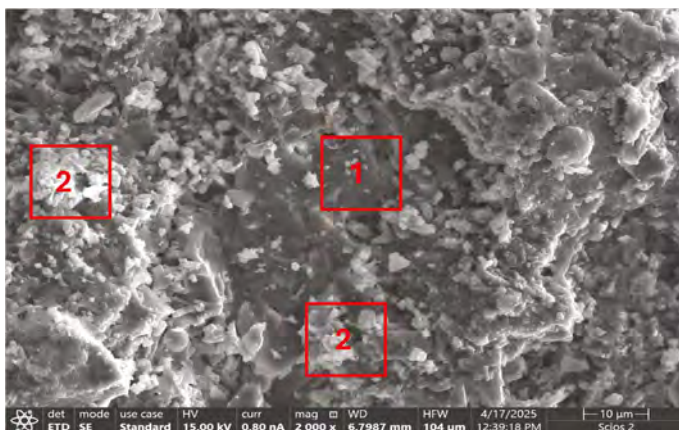
Na fotografiach SEM przedstawiono kolejno: rysunek 9.26 i rysunek 9.27 – zdjęcia SEM-EDS kruszyw bez wygrzewania (20°C), a także poddanych wygrzewaniu w 300°C, po procesie karbonatyzacji.

Na rysunku 9.26 (obszary 1 i 2) zidentyfikowano obecność głównego produktu procesu karbonatyzacji, jakim jest CaCO<sub>3</sub> (kalcyt), który wypełnia pory i uszczelnia strefy międzyziarnowe. Jednocześnie obecność rozległych obszarów C-A-S-H wskazuje, że matryca żelowa nie uległa całkowitej degradacji, a proces karbonatyzacji zachodził głównie od powierzchni i w dostępnych porach kapilarnych. W analizowanych kruszywach utrzymują się wysoka wilgotność oraz drożna sieć porów kapilarnych, co sprzyja migracji jonów wapnia Ca<sup>2+</sup> oraz rozpuszczaniu CO<sub>2</sub> w warstwie wodnej wypełniającej pory. Powoduje to lokalne przesylenie roztworu względem kalcytu i jego wytrącanie w postaci nowych faz mineralnych w porach oraz na powierzchni ziaren. Równocześnie żele C-(A)-S-H ulegają częściowej dekalcyfikacji i karbonatyzacji, jednak mimo tych zmian pozostają fazą spajającą, zapewniając ciągłość mikrostruktury i integrując drobne wtrącenia krzemionkowe.



RYSUNEK 9.26. Fotografie SEM i EDS mikrostruktury kruszyw niewygrzewanych (20°C), po procesie karbonatyzacji – obszar przypowierzchniowy kruszywa

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie analiz zleconych laboratorium zewnętrznemu.



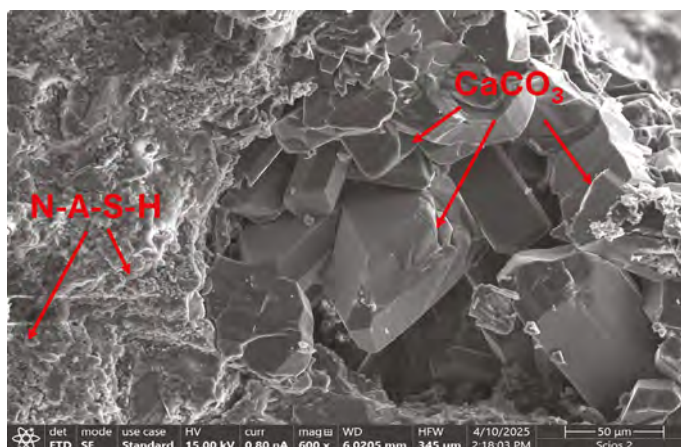
RYSUNEK 9.27. Fotografie SEM i EDS mikrostruktury kruszyw wygrzewanych w 300°C, po procesie karbonatyzacji

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie analiz zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Z analizy mikrostruktury przedstawionej na rysunku 9.27 wynika, że obróbka niskotemperaturowa kruszyw przed karbonatyzacją istotnie modyfikuje zarówno przebieg reakcji, jak i morfologię powstających produktów. Proces ten prowadzi do przejścia od „powłokowego” uszczelniania porów drobnokrystalicznym  $\text{CaCO}_3$ ,

obserwowanego w kruszywach niewygrzewanych, do punktowej krystalizacji grubokrystalicznego kalcytu, czemu towarzyszą odwapnienie matrycy i wzrost udziału faz glinokrzemianowych typu N-A-S-H. W rezultacie powstaje mikrostruktura o mniej-szej jednorodności warstw węglanowych, lecz z bardziej stabilną i ciągliwą matrycą N-A-S-H (obszar 1). Na rysunku 9.27 można zaobserwować, że w porównaniu do kruszyw niewygrzewanych mikrostruktura jest wyraźnie bardziej szczelna, a także zdecydowanie dominują fazy węglanowe (obszary 2).

Węglan wapnia tworzący się w porach materiału przedstawiono natomiast na rysunku 9.28.



RYSUNEK 9.28. Mikrostruktura kruszyw wygrzewanych w 300°C, po procesie karbonatyzacji

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie analiz zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Na rysunku 9.28 widoczne są ziarna węglanu wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ) o charakterystycznej ostrokrawędzistej, wielościennej morfologii krystalicznej. Kryształy te są zlokalizowane w porze materiału i tworzą zbite agregaty. Otoczenie kryształów stanowi porowata, nieregularnie rozwinięta matryca N-A-S-H.

## Wnioski

Wprowadzenie procesu przyspieszonej karbonatyzacji do kruszyw modyfikowanych metakaolinem doprowadziło do wyraźnej intensyfikacji właściwości mechanicznych we wszystkich analizowanych składach. W porównaniu z wariantami po samej obróbce termicznej obserwuje się systematyczny wzrost wytrzymałości na ściskanie, przy jednoczesnym utrzymaniu korzystnych parametrów nasiąkliwości.

W przypadku kruszywa bazowego (100ZREC\_20) efekt karbonatyzacji pozostał niewystarczający do osiągnięcia progu 5 MPa. Dla składów zawierających metakaolin proces wiązania  $\text{CO}_2$  wyraźnie zwiększył natomiast poziom wytrzymałości i pozwolił na stabilne przekroczenie przyjętego kryterium. Dla wariantu 90% ZREC osiągnięcie 5 MPa miało charakter selektywny (w wyższych temperaturach), natomiast

dla składów 80 i 70% ZREC próg ten został przekroczony z wyraźnym zapasem. Najsilniejszy efekt karbonatyzacji odnotowano dla wariantu 80% ZREC + 20% MET, gdzie wytrzymałość po tym procesie osiągnęła 12,88 MPa, co stanowiło 50-procentowy przyrost względem wartości po samej obróbce cieplnej (8,56 MPa).

Równocześnie karbonatyzacja nie pogorszyła parametrów nasiąkliwości. Dla wszystkich składów z dodatkiem metakaolinu zachowano nasiąkliwość poniżej 20%, a w zakresie wyższych temperatur uzyskano wartości rzędu 10–12%. Oznacza to, że wzrost wytrzymałości nie odbywał się kosztem parametrów trwałościowych.

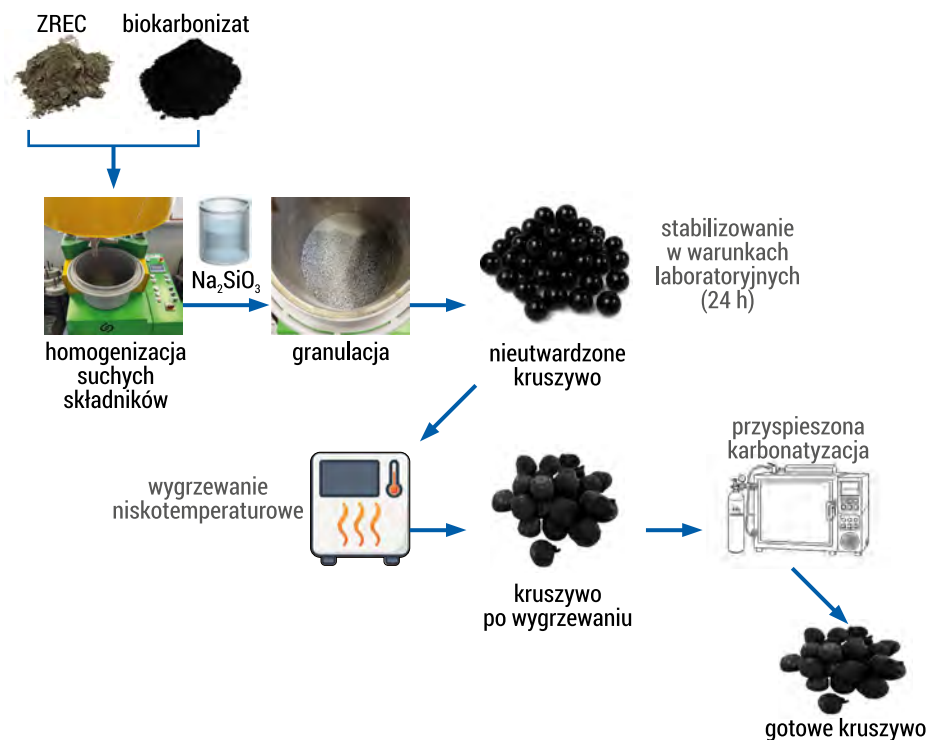
Wyniki jednoznacznie wskazują, że zastosowany dodatkowo do obróbki temperaturowej proces karbonatyzacji pełnił przy modyfikacji materiałowej funkcję mechanizmu wzmacniającego, umożliwiającego pełną realizację przyjętych kryteriów technologicznych. Najbardziej korzystnym rozwiązaniem pozostaje wariant 80% ZREC + 20% MET, dla którego proces karbonatyzacji zapewnił zarówno wyraźny zapas wytrzymałościowy względem progu 5 MPa, jak i spełnienie wymagań dotyczących nasiąkliwości (<20% masy).

### 9.3. Właściwości kruszyw sztucznych ze ZREC i biokarbonizatu BC

W niniejszym rozdziale przeanalizowano wpływ temperatury wygrzewania oraz procesu karbonatyzacji na właściwości użytkowe kruszyw sztucznych modyfikowanych udziałem biokarbonizatu w składzie surowcowym. W oparciu o wyniki badań z poprzednich rozdziałów zastosowano obróbkę temperaturową kruszywa w 300°C.

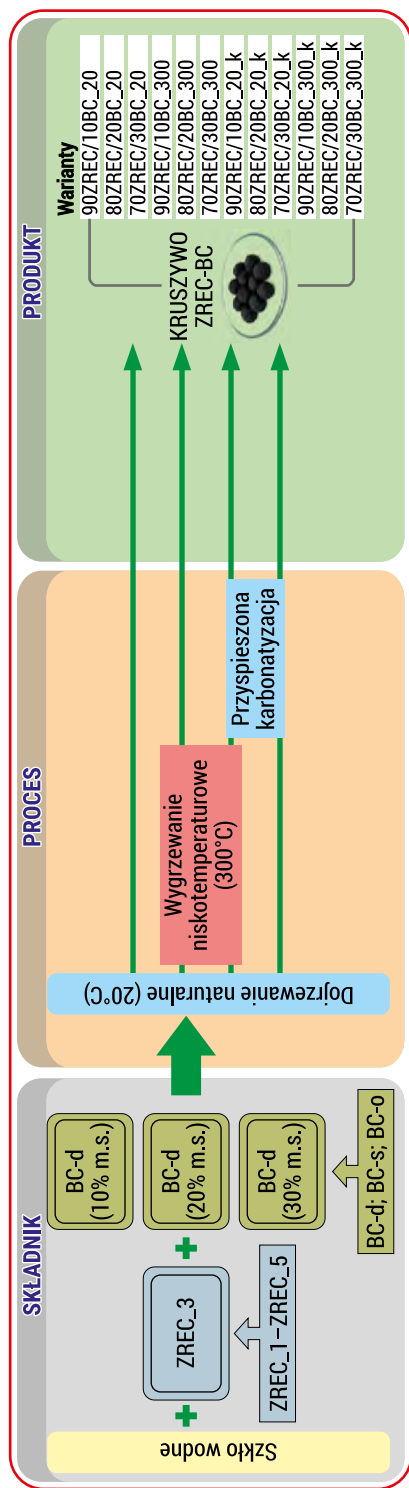
#### 9.3.1. Otrzymywanie kruszyw sztucznych

Proces wytwarzania kruszywa z dodatkiem biokarbonizatu drzewnego (BC-d), oznaczanego dalej dla uproszczenia jako BC, przebiegał w sposób analogiczny do produkcji kruszywa z metakaolinem, opisany w rozdziale 9.1, z tą różnicą, że w składzie surowcowym znalazł się biokarbonizat w ilości od 10 do 30% masy ZREC. W tabelach 9.8 i 9.9 zaprezentowano kolejno receptury wytwarzanych kruszyw, skład surowcowy na 1 t gotowego produktu, a także receptury odpowiadające 1 t gotowego produktu. Na rysunku 9.29 pokazano schemat procesowy wytwarzania kruszywa, natomiast na rysunku 9.30 zamieszczono wykonane warianty surowcowo-procesowe. Gotowe kruszywo przedstawiono na rysunku 9.31.



RYSUNEK 9.29. Schemat poglądowy procesu przygotowania kruszyw sztucznych ze ZREC i BC  
 ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu zawartości biokarbonizatu oraz procesów wygrzewania i karbonatyzacji na właściwości fizyczno-mechaniczne wytworzonych kruszyw, obejmujące wytrzymałość na ściskanie, nasiąkliwość, gęstość objętościową oraz gęstość nasypową. Analizie poddano próbki zarówno kruszywa w stanie po obróbce termicznej w temperaturze 300°C (przyjętej na podstawie wcześniejszych badań wstępnych), jak i w stanie niewygrzewanym (20°C). Ocenie podlegały serie kruszyw zawierających różne udziały biokarbonizatu: 0%, 10%, 20% oraz 30% masy składników suchych.



RYSUNEK 9.30. Schemat ideowy procesu wytwarzania kruszyw ZREC-BC w układzie składnik-proces-produkt wraz z zestawieniem wariantów badawczych

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

TABELA 9.8. Skład surowcowy kruszyw sztucznych oraz parametry ich obróbki

Nazwa serii		100% ZREC	90% ZREC	80% ZREC	70% ZREC
Skład serii [% masy składników suchych]	ZREC	100	90	80	70
	BC	-	10	20	30
	Szkło wodne	do konsystencji			
Temperatura obróbki [°C]		20, 300			
Czas obróbki temperaturowej [min]		30			

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

TABELA 9.9. Skład surowcowy kruszyw sztucznych na 1 t gotowego kruszywa

Nazwa serii		100% ZREC	90% ZREC	80% ZREC	70% ZREC
Skład serii [kg]	ZREC_3	1229,0	1105,8	983,2	860,3
	BC-d	-	123,0	245,8	368,7
	Szkło wodne	736	736	736	736

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.



RYSUNEK 9.31. Gotowe kruszywo na bazie ZREC i BC-d

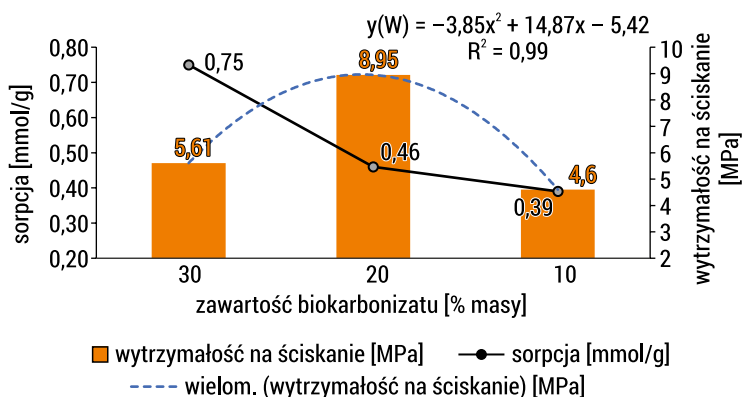
ŹRÓDŁO: zdjęcie autorki.

### 9.3.2. Właściwości fizyczno-mechaniczne kruszyw ZREC-BC poddanych obróbce niskotemperaturowej i karbonatyzacji

W związku z tym, że w niniejszym rozdziale zdecydowano się na prezentację wyników badań kruszyw obrazujących jednocześnie wpływ temperatury obróbki i karbonatyzacji na ich właściwości fizyczno-mechaniczne, jako pierwszy parametr przedstawiono wyniki analizy zdolności sorpcyjnej kruszyw względem CO<sub>2</sub>.

#### Ocena zdolności sorpcyjnej kruszyw względem CO<sub>2</sub>

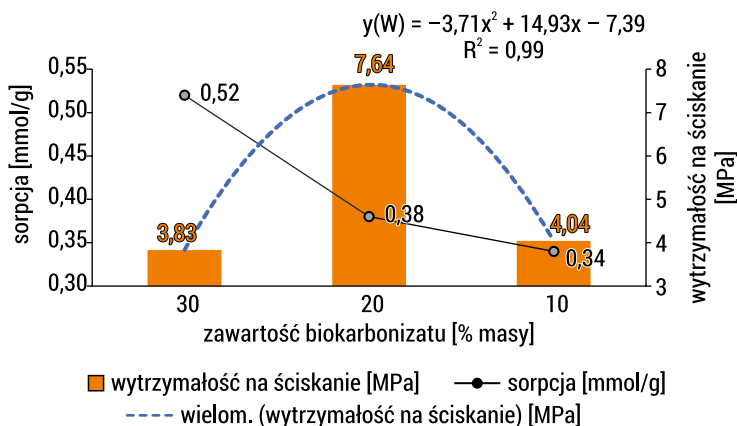
Na rysunkach 9.32 i 9.33 zaprezentowano kolejno wartości sorpcji CO<sub>2</sub> i wytrzymałości kruszyw poddawanych wygrzewaniu w 300°C i niepoddawanych wygrzewaniu (20°C) w zależności od zawartości biokarbonizatu.



RYSUNEK 9.32. Wyniki sorpcji CO<sub>2</sub> przez kruszywa sztuczne z dodatkiem biokarbonizatu poddane wygrzewaniu w temperaturze 300°C

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Analiza wyników sorpcji dwutlenku węgla wskazuje, iż wraz ze wzrostem udziału biokarbonizatu w składzie surowcowym kruszyw obserwuje się systematyczny wzrost ich zdolności sorpcyjnych względem CO<sub>2</sub>. Najniższą pojemność sorpcyjną (0,34 mmol CO<sub>2</sub>/g) wykazało kruszywo zawierające 10% biokarbonizatu. Proces wygrzewania tego kruszywa tylko w niewielkim stopniu wpłynął na zwiększenie wartości sorpcji, która osiągnęła poziom 0,39 mmol CO<sub>2</sub>/g. Analiza wyników sorpcji dwutlenku węgla wskazuje, iż wraz ze wzrostem udziału biokarbonizatu w składzie surowcowym kruszywa do 20% stwierdzono wzrost pojemności sorpcyjnej o ok. 13% dla próbek niewygrzewanych oraz o 18% dla próbek poddanych obróbce termicznej w porównaniu z kruszywami zawierającymi 10% biokarbonizatu i 90% zaprawy. Najwyższe wartości sorpcji zanotowano dla kruszyw, w których udział biokarbonizatu wyniósł 30%. Dla tych próbek wartość sorpcji osiągnęła 0,52 mmol CO<sub>2</sub>/g w stanie surowym oraz 0,75 mmol CO<sub>2</sub>/g po procesie wygrzewania.



RYSUNEK 9.33. Zależność sorpcji CO<sub>2</sub> i wytrzymałości na ściskanie kruszyw bez obróbki termicznej (20°C) w zależności od zawartości biokarbonizatu

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Proces karbonatyzacji w wyraźny sposób przyczynił się do zwiększenia wytrzymałości kruszyw na ściskanie w porównaniu z próbkami niepoddanymi temu procesowi. Dla kruszyw wygrzewanych w 300°C przyrost wytrzymałości w stosunku do stanu przed karbonatyzacją wyniósł od ok. 8% do 38%, natomiast dla niewygrzewanych od ok. 14% do 49%. W obu wariantach najwyższą wytrzymałość na ściskanie odnotowano dla kruszyw zawierających 20% biokarbonizatu, w przypadku których osiągnęła wartości odpowiednio 10,82 MPa (po wygrzewaniu w 300°C) oraz 8,72 MPa (bez wygrzewania, 20°C). Wzrost wytrzymałości na ściskanie kruszyw po procesie karbonatyzacji jest zgodny z doniesieniami literaturowymi (Zhang i in., 2022a). Dwutlenek węgla reaguje z obecnym w zaprawie ZREC wodorotlenkiem wapnia Ca(OH)<sub>2</sub> i częściowo z fazą C-S-H, prowadząc do powstania węglanu wapnia CaCO<sub>3</sub>, który wypełnia puste przestrzenie (pory) i mikroszczeliny, zwiększając tym samym odporność na ściskanie.

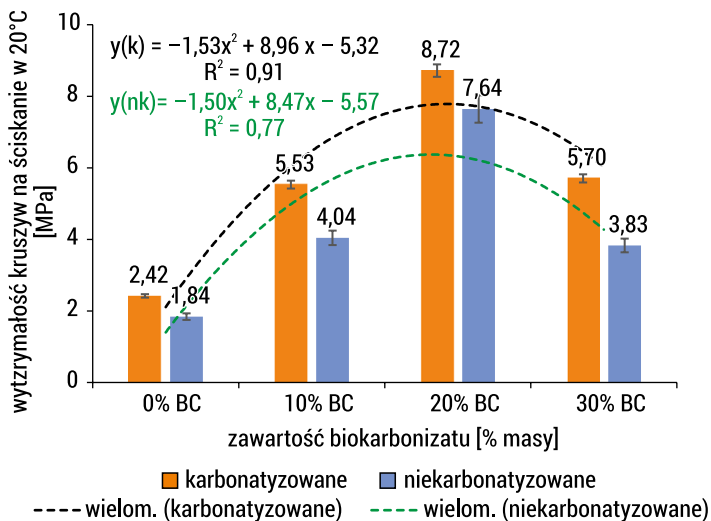
Przybliżając uzyskane wartości gęstości w przypadku próbek wygrzewanych w 300°C, odnotowano ich wzrost w zakresie od ok. 3% do 13% (od 1,83 do 1,88 g/cm<sup>3</sup> przy 0% BC, od 1,32 do 1,49 g/cm<sup>3</sup> przy 30% BC). Jednocześnie zaobserwowano obniżenie nasiąkliwości o ok. 6–22 punkty procentowe. Największe zmiany obu parametrów wystąpiły w przypadku próbek zawierających 20–30% biokarbonizatu. W seriach niewygrzewanych przyrost gęstości po karbonatyzacji był niewielki (zwykle 1–4%), a zmiany nasiąkliwości miały charakter niesystematyczny, co pokazuje, że aktywacja cieplna stanowi kluczowy etap umożliwiający skuteczne zamknięcie kapilar w procesie karbonatyzacji. Analogiczne wnioski odnotowali Zhang i współautorzy (2022b).

Wykorzystanie biokarbonizatu w odpowiednich proporcjach jako składnika sztucznego kruszywa wywiera korzystny wpływ na zdolność sorpcyjną CO<sub>2</sub>, a tym samym przyczynia się do poprawy parametrów fizyczno-mechanicznych kruszyw. Mechanizm tego zjawiska opiera się na porowatej strukturze biokarbonizatu, który pełni funkcję

„matrycy adsorpcyjnej” umożliwiającej zarówno fizyczne, jak i chemiczne wiązanie dwutlenku węgla poprzez tworzenie węglanu wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ) w mikro- i makroporach. Podobne mechanizmy opisali Liu i współpracownicy (2023), którzy wykazali, że połączenie biokarbonizatu ze sztucznym kruszywem lekkim umożliwia wychwytywanie  $\text{CO}_2$  i jego transformację do formy kalcytu, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu gęstości oraz poprawy odporności materiału. Zou i in. (2024) wykazali, że zastosowanie biokarbonizatu w materiałach cementowych może sprzyjać zwiększeniu zdolności sekwestracji  $\text{CO}_2$  poprzez modyfikację struktury porowatości oraz oddziaływania zachodzące w matrycy wiążącej. Biokarbonizat, zwłaszcza w formie włóknistej, charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą i obecnością licznych grup funkcyjnych, co umożliwia jego efektywne wykorzystanie jako sorbentu w strukturach geopolimerowych. Ponadto Ringsby i in. (2024) wykazali, że biokarbonizat może osiągać zdolność adsorpcji  $\text{CO}_2$  porównywalną z zaawansowanymi materiałami sorpcyjnymi, co potwierdza jego wysoką skuteczność jako aktywnego komponentu wspomagającego proces sekwestracji w kruszywach sztucznych.

### Wytrzymałość na ściskanie

Kruszywa z dodatkiem biokarbonizatu i ZREC poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie. Wyniki przedstawiono na rysunkach 9.34 i 9.35, wraz z funkcją opisującą zależność wytrzymałości na ściskanie od zawartości biokarbonizatu w kruszywach dojrzewających w warunkach laboratoryjnych ( $20^\circ\text{C}$ ) i wygrzewanych w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ .

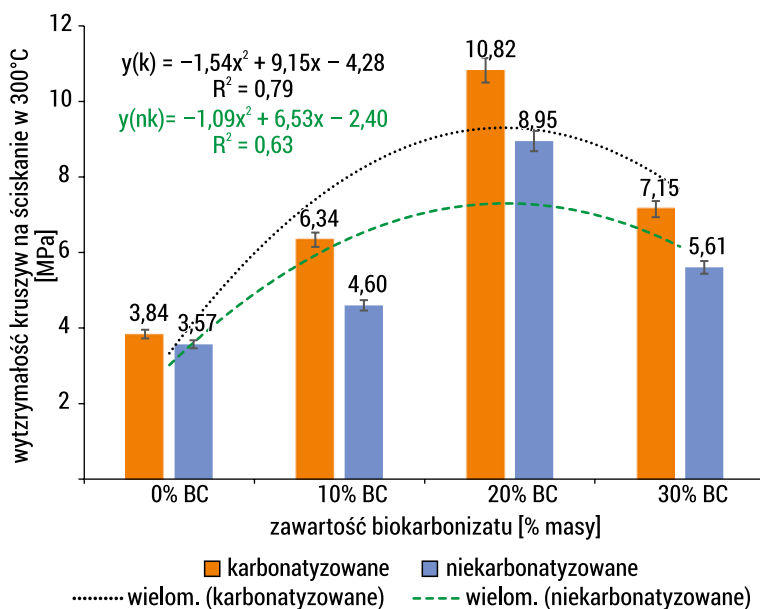


RYSUNEK 9.34. Wartości średniej wytrzymałości na ściskanie kruszyw dojrzewających w warunkach laboratoryjnych ( $20^\circ\text{C}$ ) w funkcji zawartości biokarbonizatu oraz poddanych procesowi karbonatyzacji

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Wraz ze wzrostem udziału biokarbonizatu w mieszance od 0 do 20% masy wytrzymałość kruszyw na ściskanie rosła (rysunek 9.34) zarówno dla próbek karbonatyzowanych, jak i niekarbonatyzowanych. Najwyższą wartość wytrzymałości na ściskanie zaobserwowano przy 20-procentowym udziale dodatku biokarbonizatu – 8,72 MPa w przypadku kruszyw karbonatyzowanych i 7,64 MPa w przypadku kruszyw niekarbonatyzowanych. Dalsze zwiększanie udziału biokarbonizatu do 30% prowadziło już do spadku wytrzymałości, co można wiązać z nadmierną ilością wprowadzonych porów za sprawą najwyższego udziału biokarbonizatu. Podobne zależności były opisywane dokładniej w części literaturowej monografii. Należy także zauważyć, że średnio proces karbonatyzacji zwiększał uzyskaną wytrzymałość na ściskanie o ok. 33% w stosunku do kruszyw niepoddanych temu procesowi.

Analizując wartości wytrzymałości kruszyw wygrzewanych w temperaturze 300°C (rysunek 9.35) należy stwierdzić, że odnotowano istotny wzrost wytrzymałości na ściskanie po procesie karbonatyzacji.



RYSUNEK 9.35. Wartości średniej wytrzymałości na ściskanie kruszyw wygrzewanych w 300°C w funkcji zawartości biokarbonizatu, poddanych przyspieszonej karbonatyzacji oraz dojrzewających w warunkach laboratoryjnych

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

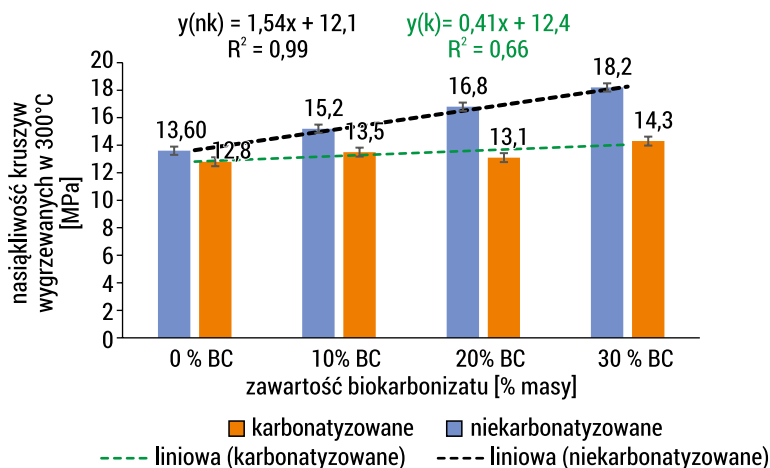
Najwyższe wartości wytrzymałości uzyskano w przypadku kruszyw zawierających 20% biokarbonizatu – 10,82 MPa w przypadku próbek karbonatyzowanych oraz 8,95 MPa w przypadku kruszyw niepoddanych karbonatyzacji.

Wartości wytrzymałości kruszyw po procesie karbonatyzacji były przy każdym udziale biokarbonizatu wyższe względem próbek niekarbonatyzowanych (nawet do 37%). To wskazuje, że proces karbonatyzacji dodatkowo uszczelnił mikrostrukturę i korzystnie wpłynął na wytrzymałość kruszyw.

Podsumowując, należy stwierdzić, że kruszywa poddane karbonatyzacji zasadniczo uzyskiwały wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie niż kruszywa niekarbonatyzowane. Efekt ten był widoczny zarówno w seriach wygrzewanych w 300°C, jak i dojrzewających w warunkach laboratoryjnych (20°C). Należy podkreślić, że obróbka niskotemperaturowa w 300°C powodowała zwiększenie wytrzymałości kruszyw na ściskanie, jednak najlepsze efekty obserwowano, gdy oba procesy – karbonatyzacja oraz obróbka niskotemperaturowa – zachodziły łącznie.

## Nasiąkliwość

Kruszywa poddane procesowi karbonatyzacji charakteryzują się znacznie niższą nasiąkliwością w porównaniu z kruszywami niekarbonatyzowanymi, niezależnie od warunków obróbki termicznej. W serii kruszyw wygrzewanych w temperaturze 300°C przy 30-procentowym udziale biokarbonizatu nasiąkliwość wynosiła 14,3% dla kruszyw karbonatyzowanych i 18,2% dla niekarbonatyzowanych (rysunek 9.36). W przypadku kruszyw niewygrzewanych wartości te kształtowały się odpowiednio na poziomie 21,8% i 22,8% (rysunek 9.37).

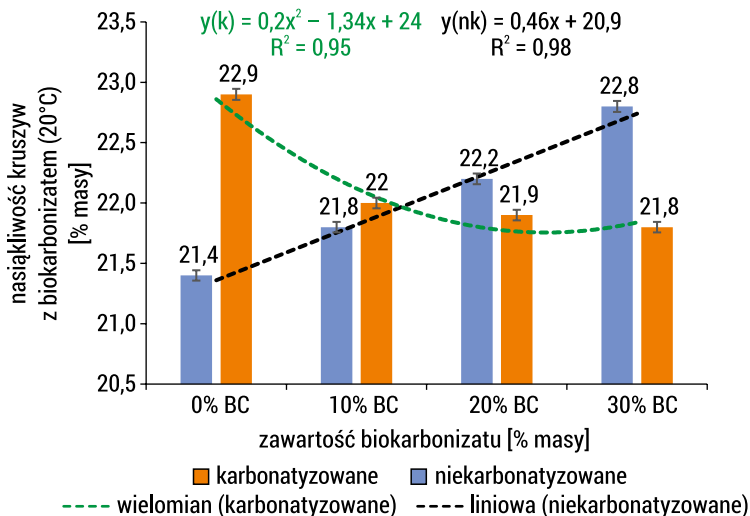


RYSUNEK 9.36. Wyniki średniej nasiąkliwości kruszyw z biokarbonizatem przed i po procesie karbonatyzacji, wygrzewanych w temperaturze 300°C

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Wyniki wskazują, że karbonatyzacja w istotnym stopniu ogranicza rozwój porów wpływających na zdolność absorpcji wody, w efekcie czego nasiąkliwość maleje.

W kruszywach dojrzewających w temperaturze 20°C (rysunek 9.36) zmiany nasiąkliwości mają podobny kierunek. W kruszywach niekarbonatyzowanych nasiąkliwość wzrasta z 21,4% do 22,8% wraz ze wzrostem zawartości biokarbonizatu, natomiast w kruszywach karbonatyzowanych jej wartość utrzymuje się na poziomie 22,9–21,8%.



RYSUNEK 9.37. Wyniki średniej nasiąkliwości kruszyw z udziałem biokarbonizatu przed i po procesie karbonatyzacji, bez obróbki termicznej (20°C)

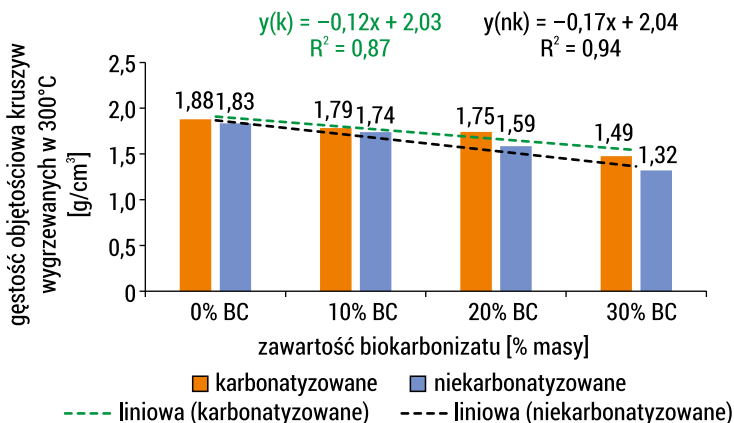
ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Porównanie obu temperatur wskazuje, że obróbka niskotemperaturowa kruszyw w 300°C prowadzi do ogólnego obniżenia nasiąkliwości względem próbek bazowych, dojrzewających w 20°C. Może to wynikać z częściowej dehydratacji i zmniejszenia udziału porów nasyconych wodą. Jednocześnie w obu przypadkach dojrzewania (20 i 300°C) kruszywa karbonatyzowane cechują się niższą nasiąkliwością w porównaniu z próbkami niekarbonatyzowanymi. To potwierdza uszczelniający wpływ produktów karbonatyzacji.

## Gęstość objętościowa

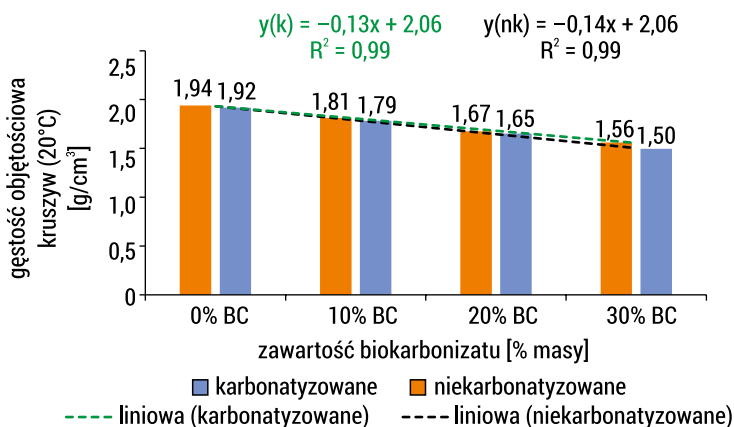
Średnia gęstość objętościowa kruszyw modyfikowanych dodatkiem biokarbonizatu (rysunki 9.38 i 9.39) wykazywała wyraźny spadek tego parametru wraz ze wzrostem udziału biokarbonizatu, niezależnie od sposobu obróbki termicznej kruszyw.

Analiza gęstości objętościowej kruszyw wygrzewanych w 300°C (rysunek 9.38) pokazuje systematyczny spadek wartości gęstości wraz ze wzrostem udziału biokarbonizatu – od 1,88 g/cm<sup>3</sup> dla 0% BC do 1,75 g/cm<sup>3</sup> przy 20% BC i 1,49 g/cm<sup>3</sup> przy 30% BC. W próbkach niekarbonatyzowanych spadek ten jest bardziej wyraźny, a gęstość obniża się z 1,83 g/cm<sup>3</sup> do 1,59 g/cm<sup>3</sup> i do 1,32 g/cm<sup>3</sup> wraz ze wzrostem udziału BC od 0 do 30% masy ZREC.



RYSUNEK 9.38. Wyniki gęstości objętościowej kruszyw karbonatyzowanych i niekarbonatyzowanych w zależności od procentowego udziału biokarbonizatu w próbkach uprzednio wygrzewanych w temperaturze 300°C

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.



RYSUNEK 9.39. Wyniki średniej gęstości objętościowej kruszyw karbonatyzowanych i niekarbonatyzowanych w zależności od procentowego udziału biokarbonizatu (dojrzwianie w 20°C)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

W kruszywach dojrzewających w 20°C (rysunek 9.39) obserwuje się analogiczny trend – gęstość maleje proporcjonalnie do zawartości biokarbonizatu. Wartości gęstości dla kruszyw karbonatyzowanych wynoszą odpowiednio: 1,94 g/cm<sup>3</sup> (0% BC), 1,81 g/cm<sup>3</sup> (10% BC), 1,67 g/cm<sup>3</sup> (20% BC) oraz 1,56 g/cm<sup>3</sup> (30% BC). Próbki niekarbonatyzowane charakteryzują się nieco niższą gęstością, osiągając odpowiednio: 1,92 g/cm<sup>3</sup>, 1,79 g/cm<sup>3</sup>, 1,65 g/cm<sup>3</sup> i 1,50 g/cm<sup>3</sup> – od 0 do 30% udziału biokarbonizatu.

Podsumowując, należy stwierdzić, że kruszywa wygrzewane w 300°C cechują się na ogół niższą gęstością niż te dojrzewające w 20°C, co można wiązać z dehydratacją i rozwojem mikroporowatości podczas ogrzewania. Równocześnie wszystkie kruszywa poddane procesowi karbonatyzacji wykazywały wyższe wartości gęstości w porównaniu do ich niekarbonatyzowanych odpowiedników, co potwierdza uszczelniający wpływ produktów karbonatyzacji.

## Gęstość nasypowa

Przeanalizowano także zmiany gęstości nasypowej kruszyw. Zestawienie uzyskanych wartości przed i po karbonatyzacji przedstawiono w tabeli 9.10. Wprowadzenie biokarbonizatu BC do matrycy ZREC powoduje wyraźne obniżenie gęstości nasypowej w porównaniu z kruszywem wykonanym wyłącznie ze ZREC. Podczas gdy dla serii 100ZREC wartości gęstości nasypowej kształtowały się na poziomie ok. 1,10–1,15 g/cm<sup>3</sup>, w przypadku mieszanek ZREC/BC obniżały się one do zakresu 0,90–1,07 g/cm<sup>3</sup>, a przy najwyższym udziale biokarbonizatu (70ZREC/BC) nawet do ok. 0,79 g/cm<sup>3</sup> po obróbce w 300°C. Oznacza to, że dodatek biokarbonizatu istotnie redukuje masę objętościową materiału w stanie luźnym, co wynika z jego niskiej gęstości właściwej i rozwiniętej porowatości.

TABELA 9.10. Zestawienie wyników gęstości nasypowej kruszyw przed i po procesie karbonatyzacji [g/cm<sup>3</sup>]

Nazwa serii	Temperatura obróbki kruszyw [°C]			
	20	300	20	300
	przed karbonatyzacją		po karbonatyzacji	
90ZREC/BC	1,074	1,044	1,086	1,074
80ZREC/BC	0,99	0,954	1,10	1,050
70ZREC/BC	0,90	0,792	0,935	0,892

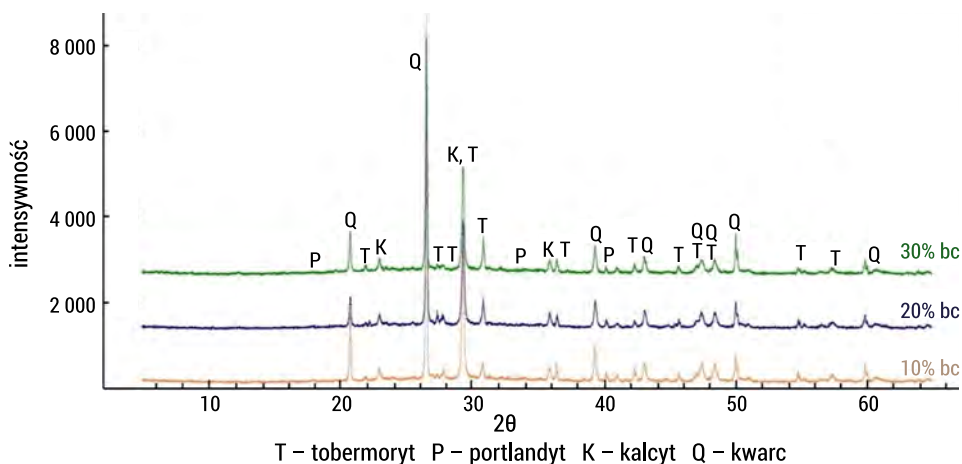
ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Obróbka temperaturowa kruszyw w 300°C dodatkowo obniża gęstość nasypową w stosunku do wariantów dojrzewających w 20°C, szczególnie przy wyższym udziale BC. Z kolei karbonatyzacja powoduje wzrost gęstości nasypowej we wszystkich seriach ZREC/BC, co można tłumaczyć częściowym wypełnieniem porów produktami mineralizacji CO<sub>2</sub>. Mimo tego efektu wartości pozostają istotnie niższe niż dla kruszywa 100ZREC, co potwierdza, że wpływ biokarbonizatu na redukcję gęstości ma charakter dominujący.

Uzyskane wyniki wskazują, że modyfikacja ZREC dodatkiem biokarbonizatu umożliwia projektowanie kruszyw o istotnie obniżonej gęstości nasypowej względem kruszywa bazowego, przy jednoczesnym zachowaniu możliwości wtórnej stabilizacji struktury w procesie karbonatyzacji.

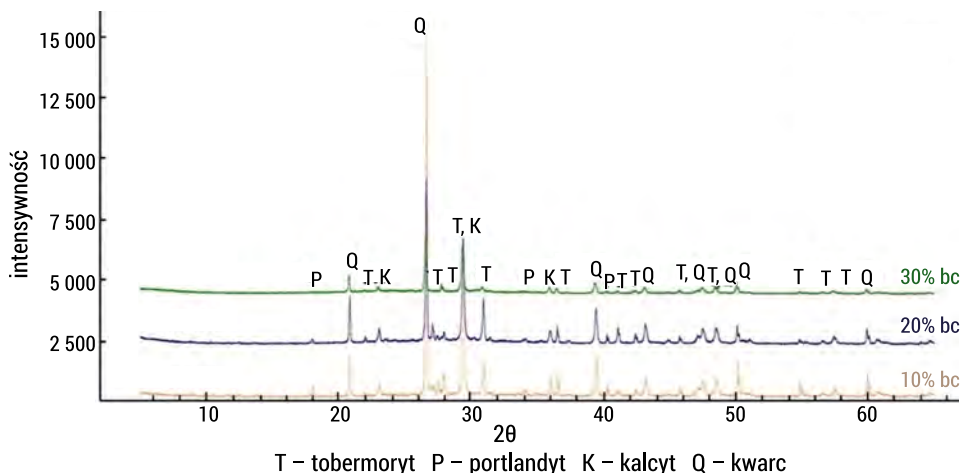
### 9.3.3. Analiza mineralogiczna

Dyfraktogramy składu mineralnego kruszyw z dodatkiem biokarbonizatu przedstawiają rysunki 9.40 (próbki wygrzewane w 300°C) i 9.41 (próbki utwardzane w warunkach laboratoryjnych, 20°C).



RYSUNEK 9.40. Dyfraktogramy składu mineralnego kruszyw poddanych wygrzewaniu w temperaturze 300°C w zależności od zawartości biokarbonizatu

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.



RYSUNEK 9.41. Dyfraktogramy składu mineralnego kruszyw niewygrzewanych (20°C) w zależności od zawartości biokarbonizatu

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Analiza fazowa wskazuje, że składy mineralne poszczególnych kruszyw są do siebie zbliżone (rysunki 9.40 i 9.41). W badanych próbkach zidentyfikowano tobermoryt, portlandyt, kalcyt i kwarc, przy czym fazą dominującą jest tobermoryt. Jego udział w kruszywach niewygrzewanych (rysunek 9.41) mieści się w przedziale od 63,3% (dla próbki 70% zaprawy i 30% biokarbonizatu) do 68,1% (dla próbki o udziale 90% zaprawy i 10% biokarbonizatu). W trakcie wygrzewania kruszywa (rysunek 9.40) udział tobermorytu nieznacznie spada, aby ostatecznie wynieść odpowiednio 63,8% i 67,2%. Zawartość portlandytu w próbkach wygrzewanych waha się natomiast w granicach od 1,9% do 2,7%. Z kolei w przypadku próbek utwardzanych w warunkach pokojowych (20°C) udział portlandytu jest nieznacznie wyższy i wynosi od 2,4% do 3,2%. Średni udział kalcytu w obu typach kruszyw kształtuje się na poziomie ok. 17%, natomiast kwarc stanowi 13% składu mineralnego.

Niewielkie różnice ilościowe między próbkami niewygrzewanymi i wygrzewanymi wskazują, że obróbka w 300°C nie powodowała zasadniczej przebudowy składu mineralnego, lecz mogła wpływać głównie na stopień uporządkowania i zagęszczenia mikrostruktury kruszyw. W próbkach wygrzewanych w 300°C odnotowano nieznaczny spadek udziału portlandytu w porównaniu z kruszywami dojrzewającymi w temperaturze 20°C. Prawdopodobne jest częściowe zużycie portlandytu w reakcjach z CO<sub>2</sub> oraz jego udział w tworzeniu kalcytu w związku z możliwością jego reakcji z CO<sub>2</sub> obecnym w powietrzu. Potwierdzać to może obecność fazy węglanowej w obu rodzajach kruszyw oraz wcześniejsze wartości sorpcji CO<sub>2</sub>, które wskazują na zdolność badanych materiałów do wiązania dwutlenku węgla. Uzyskane wyniki właściwości fizyczno-mechanicznych pokazują jednak, że skład fazowy nie wyjaśnia w pełni wpływu obróbki temperaturowej na parametry kruszyw. Najkorzystniejsze właściwości mechaniczne uzyskano przy 20-procentowym dodatku biokarbonizatu, zarówno dla kruszyw niewygrzewanych, jak i wygrzewanych w 300°C. Więcej informacji mogą natomiast dostarczyć analizy mikrostrukturalne zaprezentowane w kolejnym rozdziale.

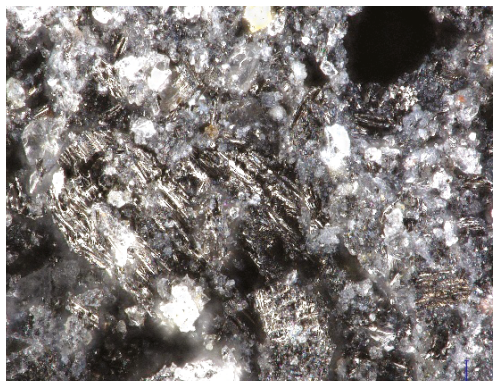
### 9.3.4. Analizy mikrostrukturalne

#### Mikroskopia optyczna oraz mikrotomografie (micro-CT)

Morfologię kruszyw wygrzewanych i niewygrzewanych, przed i po procesie karbonatyzacji analizowano przy użyciu mikroskopu optycznego (rysunki 9.42a–d), natomiast na rysunkach 9.43a–d zaprezentowano efekty wykonanych analiz micro-CT.

Obserwacje mikroskopowe jednoznacznie potwierdzają wyraźne różnice w morfologii kruszyw w zależności od zastosowanej obróbki termicznej oraz przebiegu procesu karbonatyzacji (rysunki 9.42a–d). W przypadku kruszyw niewygrzewanych struktura przed karbonatyzacją (rysunek 9.42) charakteryzuje się niejednorodną, ziarnistą morfologią z licznymi relikami krzemionkowymi oraz porami o nieregularnych kształtach. Po procesie karbonatyzacji (rysunek 9.42b) struktura kruszywa staje się bardziej zwarta i jednorodna optycznie, a liczba oraz rozmiar porów ulegają

wyraźnemu zmniejszeniu. Zmiany te wskazują na powstanie wtórnych produktów węglanowych, które wypełniają wolne przestrzenie i „cementują” luźniejsze ziarna, tworząc bardziej zwartą mikrostrukturę.



RYSUNEK 9.42A. Kruszywo utwardzane w 20°C, niepoddane karbonatyzacji (środek)



RYSUNEK 9.42B. Kruszywo utwardzane w 20°C, po karbonatyzacji (środek)



RYSUNEK 9.42C. Kruszywo wygrzewane w 300°C, niepoddane karbonatyzacji (środek)

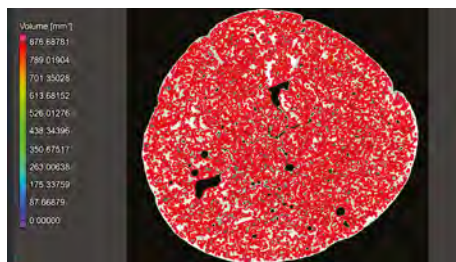


RYSUNEK 9.42D. Kruszywo wygrzewane w 300°C, po karbonatyzacji (środek)

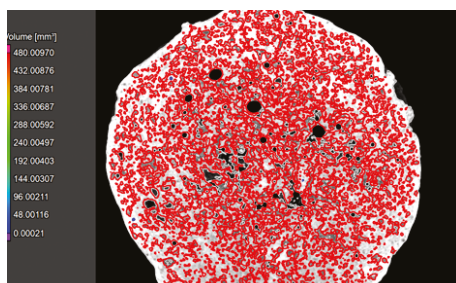
ŹRÓDŁO RYSUNKÓW: zdjęcia autorki.

Odmienny obraz mikrostruktury zaobserwowano w przypadku kruszyw wygrzewanych w 300°C (rysunki 9.42c i 9.42d). Przed karbonatyzacją kruszyw (rysunek 9.42c) widoczna jest matryca o wyższej porowatości i bardziej szorstkiej fakturze, będąca efektem częściowego odwodnienia i rekrytalizacji produktów hydratacji w trakcie wygrzewania. Po karbonatyzacji (rysunek 9.42d) struktura kruszyw pokrywa się licznymi, dobrze wykształconymi kryształami węglanów wapnia, tworzącymi charakterystyczne, lśniące skupienia o znacznie większych rozmiarach niż w kruszywach niewygrzewanych (rysunek 9.42b). Zestawienie uzyskanych obserwacji wskazuje, iż obróbka niskotemperaturowa przed karbonatyzacją w istotny sposób modyfikuje mechanizm powstawania węglanów. W kruszywach niewygrzewanych dominują drobnokrystaliczne produkty karbonatyzacji równomiernie wypełniające pory, natomiast w kruszywach poddanych obróbce cieplnej dochodzi do krystalizacji dużych, wyraźnie ukształtowanych kryształów kalcytu w pustkach ziaren. Różnice te potwierdzają, że wstępna obróbka termiczna wpływa na kinetykę procesu karbonatyzacji, a w konsekwencji na mikrostrukturę i potencjalnie właściwości mechaniczne wytworzonych kruszyw, co koresponduje z wcześniej uzyskanymi właściwościami fizyczno-mechanicznymi kruszyw. Na rysunkach 9.43a–d przedstawiono mikrotomografie kruszyw sztucznych wykonanych z udziałem ZREC i biokarbonizatu drzewnego, wygrzewanych w 300°C i utwardzanych w 20°C, przed i po procesie karbonatyzacji.

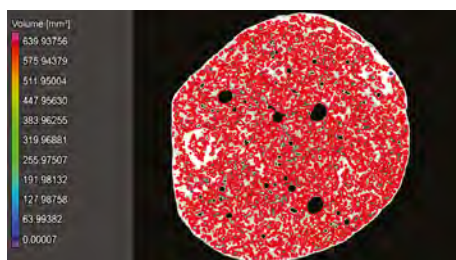
W próbkach kruszyw poddanych kondycjonowaniu cieplnemu w 300°C porowatość całkowita uległa zmniejszeniu z ok. 40% w stanie niekarbonatyzowanym (rysunek 9.43a) do 30% po karbonatyzacji (rysunek 9.43b), czemu towarzyszył zanik dużych porów oraz ich połączeń. Także struktura kruszywa po karbonatyzacji jest wyraźnie „zagęszczona”, co jest widoczne od zewnątrz do środka kruszywa (rysunek 9.43b).



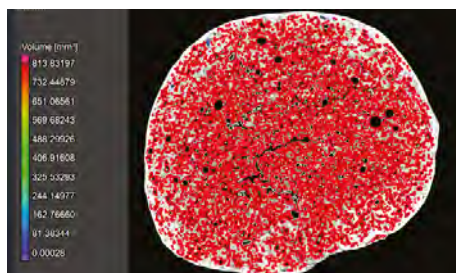
RYSUNEK 9.43A. Kruszywo wygrzewane w 300°C, niekarbonatyzowane, o porowatości całkowitej wynoszącej 40% objętości



RYSUNEK 9.43B. Kruszywo wygrzewane w 300°C, karbonatyzowane, o porowatości całkowitej wynoszącej 30% objętości



RYSUNEK 9.43C. Kruszywo utwardzane w 20°C, niekarbonatyzowane, o porowatości całkowitej wynoszącej 39% objętości



RYSUNEK 9.43D. Kruszywo utwardzane w 20°C, karbonatyzowane, o porowatości wynoszącej 34% objętości

ŹRÓDŁO RYSUNKÓW: opracowanie własne na podstawie wyników badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

W celach porównawczych przeanalizowano także zmianę całkowitej porowatości kruszyw utwardzanych w 20°C pod wpływem karbonatyzacji (rysunek 9.43c). W przypadku tych kruszyw całkowita porowatość wynosiła ok. 39% objętości (rysunek 9.43c), natomiast po procesie karbonatyzacji wielkość ta spadła o 5 punktów procentowych. Jak można stwierdzić, analizując obraz micro-CT kruszyw niewygrzewanych, po karbonatyzacji (rysunek 9.43d) uszczelnienie ich struktury nastąpiło głównie w warstwie wierzchniej, nie powodując zmian mikrostrukturalnych wewnątrz kruszyw. Podobne efekty redukcji porowatości i uszczelnienia struktury w kruszywach wykazali w badaniach micro-CT Zhang i in. (2022b).

Wpływ biokarbonizatu w analizowanym układzie ma charakter dwojaki. Po pierwsze, jako materiał o wysokiej porowatości i dużej powierzchni właściwej modyfikuje rozkład porów w strukturze kruszywa, tworząc dodatkowe miejsca nukleacji produktów karbonatyzacji i kanały transportu CO<sub>2</sub> oraz pary wodnej (H<sub>2</sub>O). W umiarkowanych ilościach (ok. 20% udziału biokarbonizatu) sprzyja to dogęszczaniu struktury kruszywa w trakcie dojrzewania w warunkach przyspieszonej karbonatyzacji. Po drugie, udział biokarbonizatu w kruszywie oznacza wprowadzenie do materiału stabilnej frakcji węgla biogenicznego, co może poprawiać bilans węglowy kruszywa w ujęciu cyklu życia. Niezależnie od tego efektu biokarbonizat zwiększa dostępność powierzchni sorpcyjnej i ułatwia transport CO<sub>2</sub> do wnętrza ziaren, wspierając proces karbonatyzacji. Wzrost zarówno zdolności sekwestracyjnej, jak i parametrów mechanicznych kruszyw potwierdzili także Zou i in. (2024).

Jak wynika z literatury (Zhao i in., 2025; Liu i in., 2023) dotyczącej kruszyw sztucznych z udziałem recyklatu betonowego (RCP/RCF), kluczowe znaczenie mają dwa etapy: aktywacja termiczna lub odwodnienie (w niniejszym przypadku – 300°C), które prowadzą do ujawnienia reaktywnych powierzchni w pozostałościach zaczynu cementowego, oraz karbonatyzacja po granulacji, skutkująca powstawaniem produktów węglanowych o właściwościach wiążących i uszczelniających strukturę kruszywa. Badacze Kursula i in. (2022) wykazali, że kruszywa sztuczne wytworzone z udziałem drobnej frakcji z recyklingu betonu poddane procesowi karbonatyzacji po etapie granulacji charakteryzują się wyższą wytrzymałością na ściskanie i niższą nasiąkliwością w porównaniu z kruszywami niekarbonatyzowanymi, co w pełni koresponduje z wynikami uzyskanymi w niniejszej pracy.

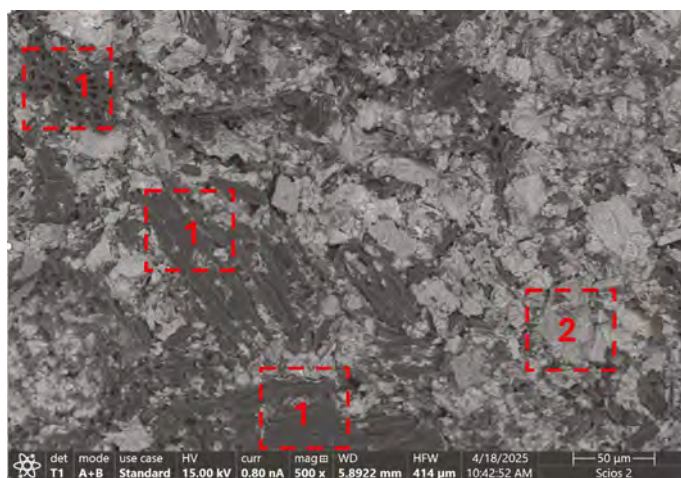
Na podstawie przeprowadzonych badań można wskazać także najkorzystniejsze warunki technologiczne wytwarzania kruszyw sztucznych z drobno zmielonej zaprawy z recyklingu betonu i biokarbonizatu drzewnego aktywowanych szkłem wodnym. Najkorzystniejsze właściwości mechaniczne oraz najbardziej pożądane parametry fizyczne w zakresie gęstości i nasiąkliwości uzyskano dla kruszyw zawierających 20% biokarbonizatu w stosunku do masy składników suchych, poddanych procesowi wygrzewania w temperaturze 300°C, a następnie siedmiodniowej karbonatyzacji w atmosferze wzbogaconej w CO<sub>2</sub>. Taki układ procesowy sprzyja maksymalnemu wykorzystaniu reaktywności zarówno fazy pochodzącej z pozostałości starego zaczynu cementowego (głównie Ca(OH)<sub>2</sub>, C-S-H), jak i z powierzchni biokarbonizatu, zapewniając powstawanie drobnokrystalicznego CaCO<sub>3</sub> w porach kapilarnych

i mikroporach biokarbonizatu. W rezultacie obserwuje się istotne zmniejszenie całkowitej porowatości, poprawę jednorodności mikrostruktury ziaren oraz wzrost wytrzymałości na ściskanie wytworzonych kruszyw.

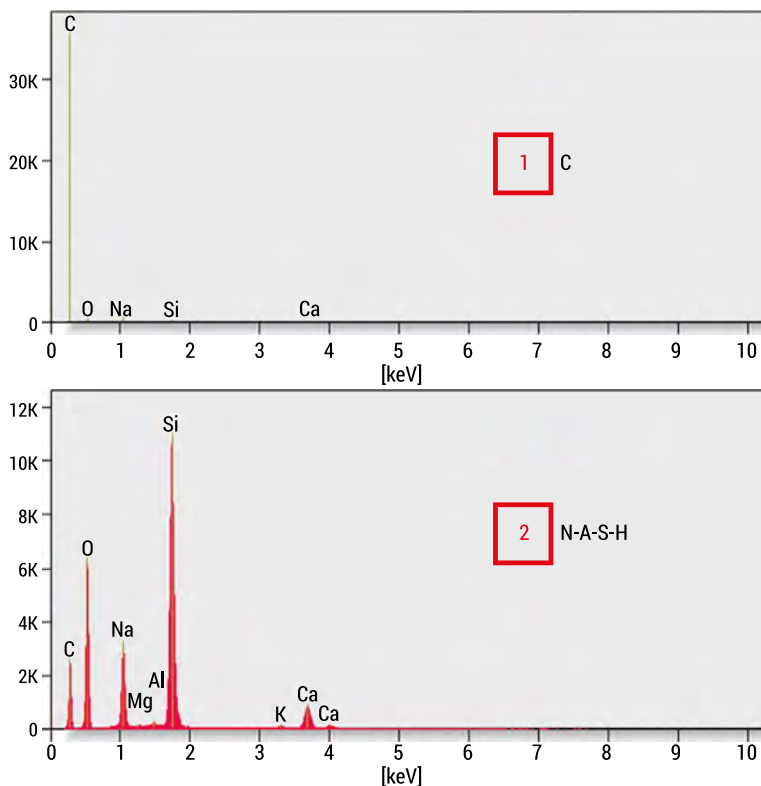
### Mikroskopia skaningowa SEM-EDS

Na rysunkach 9.44a i 9.44b przedstawiono zdjęcia SEM-EDS kruszyw sztucznych z biokarbonizatem wygrzewanych w temperaturze 300°C, niepoddanych i poddanych procesowi przyspieszonej karbonatyzacji.

Jak można zaobserwować na rysunkach 9.44a i 9.44b, struktura kruszywa wygrzewanego w 300°C i niepoddawane procesowi karbonatyzacji uwidacznia obecność biokarbonizatu, co potwierdziła analiza EDS (obszar 1), która wykazała wyłącznie obecność węgla (C). Mikrostrukturę kruszywa można określić jako heterogeniczną, w której faza organiczna (biokarbonizat) i faza mineralna (obszar 2) występują w bezpośrednim kontakcie. EDS zlokalizowane w obszarze 2 zidentyfikowało występowanie fazy bogatej w Si, Al i Na, interpretowanej jako żel sodowo-glinowo-krzemianowy typu N-A-S-H będący produktem utwardzonego szkła wodnego. Przenikanie obu tych faz oraz ciągły kontakt przypowierzchniowy wskazują, że biokarbonizat został włączony w matrycę mineralną, a nie pozostał jedynie fizycznie zmieszany. Mikrostruktura jest zatem dwuskładnikowa: mineralne spoiwo N-A-S-H stanowi ciągłą matrycę, natomiast biokarbonizat występuje jako dobrze związany w tej matrycy, co potwierdza zarówno charakter chemiczny, jak i fizyczny procesu wiązania.



RYSUNEK 9.44A. Mikrostruktura SEM z oznaczeniem punktów EDS kruszywa sztucznego z biokarbonizatem, wygrzewanego w 300°C, niepoddawane procesowi karbonatyzacji (mag 500×)

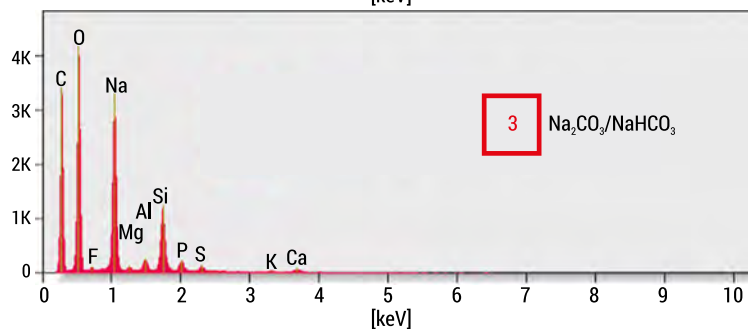
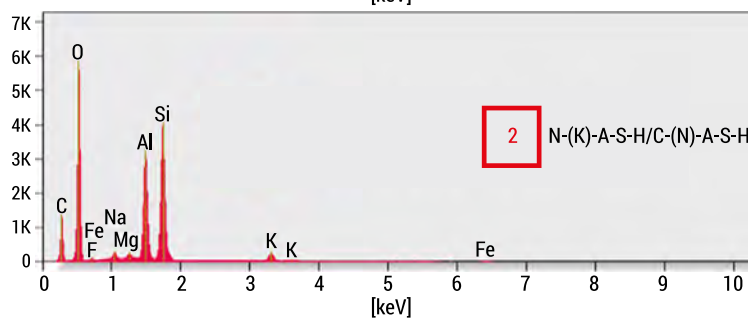
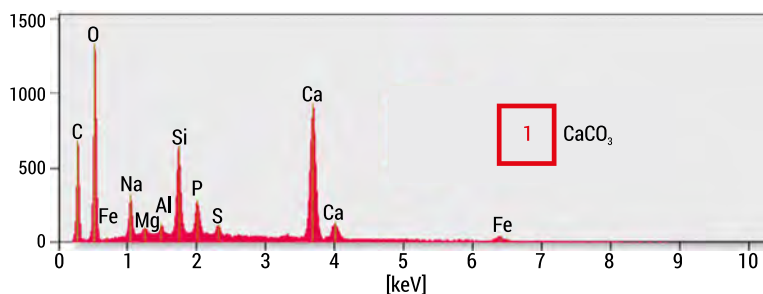
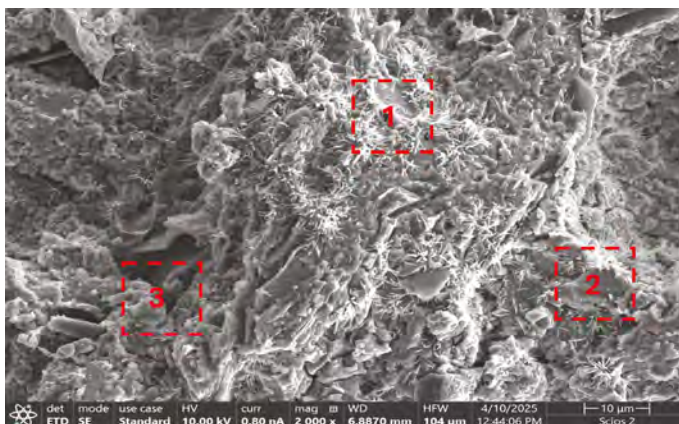


RYSUNEK 9.44B. Mikrostruktura SEM z oznaczeniem punktów EDS kruszywa sztucznego z biokarbonizatem, wygrzewanego w 300°C, niepoddawanego procesowi karbonatyzacji (mag 1000×)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Na rysunku 9.45 przedstawiono natomiast mikrostrukturę kruszywa wykonanego z udziałem biokarbonizatu, wygrzewanego w 300°C, po procesie karbonatyzacji.

Obserwacje mikrostrukturalne serii próbek poddanych wygrzewaniu w 300°C oraz procesowi karbonatyzacji (rysunek 9.45) wskazują na istotne przemiany zarówno w zakresie morfologii, jak i składu fazowego materiału. Zaobserwowano wyraźne strefy o podwyższonej zawartości wapnia (obszar 1), w których tworzą się liczne krystaliczne aglomeraty węgla wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ). Przyjmują one postać igiełkowatą, typową dla aragonitu, i obduwiają krawędzie ziaren oraz wypełniają przestrzenie porowe, co prowadzi do stopniowego uszczelniania mikrostruktury. Występuje także przebudowana sieć żelowa (obszar 2) N-(K)-A-S-H/C-(N)-A-S-H z domieszkami P i S pochodzącymi z biokarbonizatu (biopopioły), która pełni funkcję podłoża nukleacji węglanów. Analiza EDS potwierdza także (obszar 3) występowanie lokalnych faz bogatych w sód (Na) jako sodowego żelu glinokrzemianowego lub wykwitów węglanów sodu ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ ). Ich obecność może przyczyniać się do utrzymywania alkalicznego środowiska sprzyjającego szybkiemu wychwytywaniu  $\text{CO}_2$  i intensyfikacji procesów karbonatyzacji.



RYSUNEK 9.45. Mikrostruktura SEM z oznaczeniem punktów EDS kruszywa sztucznego z biokarbonizatem, wygrzewanego w 300°C, po procesie karbonatyzacji (mag 2000×)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników badań zleconych laboratorium zewnętrznemu.

Porównując budowę mikrostrukturalną kruszyw wygrzewanych w 300°C przed i po procesie karbonatyzacji, należy stwierdzić, że w próbkach poddanych wyłącznie wygrzewaniu w 300°C dominowały dwa typy obszarów: strefy o wysokiej koncentracji węgla (biokarbonizat) niemal pozbawione wapnia i fazy żelowe glinokrzemianowe o niskiej zawartości wapnia typu N–A–S–H. Mikrostruktura była wówczas kanałowa i otwarta, pozbawiona nalotów węglanowych, co sprzyjało wyższej porowatości i przepuszczalności gazowej.

W przeciwieństwie do powyższego próbki poddane karbonatyzacji wykazują obecność licznych krystalicznych form  $\text{CaCO}_3$  (głównie obszar 1) o morfologii igiełkowej. Powierzchnie żelowe są w tych przypadkach gęsto pokryte agregatami „krystalitów”, tworząc uszczelnienie ścianek porów. Część sodu pozostaje związana w strukturze żelu lub współtworzy lokalne fazy węglanowe sodu (Na) – obszar 3.

Podsumowując, można stwierdzić, że proces wygrzewania w 300°C prowadzi do powstania matrycy o charakterze nisko wapniowym, reaktywnym i porowatym, która stanowi podatne środowisko dla późniejszych reakcji karbonatyzacyjnych. Dopiero przyspieszona karbonatyzacja generuje mocno zróżnicowany układ faz. Powstała w wyniku karbonatyzacji mikrostruktura ma zatem jakościowo odmienny charakter od tej uzyskanej po samym wygrzewaniu. Jest ona wyraźnie gęstsza, bardziej zmineralizowana i zawiera znaczny udział krystalicznych węglanów wapnia, co stanowi mikrostrukturalne wyjaśnienie obserwowanych wcześniej różnic w nasiąkliwości, a także spodziewanych zmian w parametrach mechanicznych i właściwościach transportowych materiału.

## Wnioski

W przypadku kruszyw modyfikowanych materiałowo biokarbonizatem wzrost wytrzymałości następował wraz ze zwiększaniem jego udziału do poziomu 20%, natomiast dalsze zwiększanie jego zawartości powodowało obniżenie wytrzymałości. W stanie niewygrzewanym możliwe było osiągnięcie wymaganego poziomu wytrzymałości (szczególnie przy udziale 20% biokarbonizatu), jednak nasiąkliwość przekraczała wtedy 20% masy kruszywa, co uniemożliwiało spełnienie obu kryteriów jednocześnie. Dopiero wprowadzenie obróbki termicznej w 300°C umożliwiło równoczesne osiągnięcie obu założeń. Obróbka niskotemperaturowa prowadziła do wyraźnego obniżenia nasiąkliwości poniżej 20% we wszystkich wariantach z dodatkiem biokarbonizatu oraz do dalszego wzrostu wytrzymałości. Proces karbonatyzacji pełnił funkcję wzmacniającą, zwiększając wytrzymałość na ściskanie kruszyw w każdym analizowanym składzie, przy czym efekt ten był najbardziej wyraźny dla 20% udziału biokarbonizatu w masie surowcowej. W wariantcie tym uzyskano wytrzymałość 10,82 MPa przy nasiąkliwości ok. 13% masy, co oznacza spełnienie obu kryteriów ze znacznym zapasem.

Ostatecznie wykazano, że pełna realizacja przyjętych założeń technologicznych nie jest możliwa wyłącznie poprzez modyfikację procesową. Decydujące znaczenie ma odpowiednio dobrana modyfikacja materiałowa, przy czym w analizowanym

układzie optymalny efekt uzyskano dla 20% biokarbonizatu w połączeniu z wygrzewaniem w 300°C oraz karbonatyzacją. Synergiczne działanie tych trzech czynników pozwoliło na spełnienie przyjętych na początku kryteriów użytkowych kruszyw.

# 10. Właściwości techniczne otrzymanych kruszyw sztucznych i ich ślad węglowy

## 10.1. Właściwości techniczne

W tabeli 10.1 zebrano i zestawiono wszystkie właściwości techniczne otrzymanych kruszyw sztucznych w podziale na trzy grupy serii: kruszywa bazowe wykonane w 100% z zaprawy z recyklingu betonu (ZREC), kruszywa modyfikowane dodatkiem metakaolinu (ZREC + MET) oraz kruszywa modyfikowane dodatkiem biokarbonizatu (ZREC + BC). Dla każdej serii przedstawiono wyniki uzyskane po obróbce termicznej w temperaturach 20–400°C oraz – w układzie porównawczym – po zastosowaniu dodatkowo przyspieszonej karbonatyzacji. W tabeli ujęto cztery kluczowe parametry charakteryzujące przydatność kruszyw do zastosowań w technologii betonu, tj. wytrzymałość na ściskanie, nasiąkliwość oraz gęstość objętościową i nasypową. Zestawienie umożliwia jednoczesną ocenę wpływu temperatury obróbki, składu surowcowego oraz karbonatyzacji na właściwości użytkowe kruszyw. Zastosowano kolorystykę mającą na celu ułatwienie odczytu wyników: na zielono zaznaczono wartości spełniające przyjęte kryteria (wytrzymałość na ściskanie >5 MPa oraz nasiąkliwość <20% masy). Kolor czerwony wskazuje wartości uzyskane dla wariantu bazowego kruszywa wykonanego wyłącznie ze ZREC. Receptury wybrane do obliczeń śladu węglowego wyróżniono szarym zacieniowaniem.

Powyższe wyniki wskazują, że właściwości techniczne kruszyw sztucznych są determinowane jednocześnie przez warunki procesowe, obróbkę temperaturową i proces karbonatyzacji, oraz udział dodatków modyfikujących (metakaolin, biokarbonizat).

W ujęciu ogólnym najwyższe wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla serii kruszyw z metakaolinem, natomiast najniższe gęstości dla serii z biokarbonizatem, co potwierdza odmienny mechanizm kształtowania mikrostruktury w przypadku tych dodatków.

Obróbka termiczna (szczególnie w 300°C) względem kruszyw bazowych (100ZREC\_20) może niemal podwoić wytrzymałość kruszyw na ściskanie, jednak dopiero zastosowanie dodatków umożliwia osiągnięcie parametrów rzędu 8–13 MPa. Proces karbonatyzacji pełnił w tym systemie funkcję wtórnej modyfikacji uszczelniającej i wzmacniającej strukturę, prowadząc do dalszego wzrostu parametrów mechanicznych kruszyw.

TABELA 10.1. Zestawienie właściwości technicznych kruszyw

Grupa serii	Oznaczenie serii	Skład surowcowy [% s. m.]			Temperatura obróbki kruszywa [°C]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		Nasiąkliwość [% masy]		Gęstość objętościowa [g/cm <sup>3</sup> ]		Gęstość nasypowa [g/cm <sup>3</sup> ]	
		ZREC	MET	BC		bk	pk	bk	pk	bk	pk	bk	k
ZREC	<b>100ZREC_20</b>	<b>100</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>20</b>	<b>1,84</b>	<b>2,42</b>	<b>21,4</b>	<b>22,9</b>	<b>1,92</b>	<b>1,90</b>	<b>1,152</b>	<b>1,140</b>
	100ZREC_100	100	-	-	100	1,92	2,63	19,1	21,7	1,85	1,84	1,110	1,104
	100ZREC_200	100	-	-	200	2,15	3,19	17,9	18,2	1,84	1,83	1,104	1,098
	100ZREC_300	100	-	-	300	3,57	3,84	13,6	12,8	1,83	1,88	1,098	1,128
	100ZREC_400	100	-	-	400	3,51	3,79	13,4	12,6	1,83	1,87	1,098	1,122
ZREC + MET	90ZREC/10M_20	90	10	-	<b>20</b>	3,32	3,51	20,9	21,9	1,93	1,92	1,158	1,152
	90ZREC/10M_100	90	10	-	100	3,81	4,86	18,5	21,1	1,87	1,86	1,122	1,116
	90ZREC/10M_200	90	10	-	200	4,29	6,76	16,8	17,5	1,85	1,84	1,110	1,104
	90ZREC/10M_300	90	10	-	300	5,04	8,74	12,9	12,1	1,84	1,89	1,104	1,134
	90ZREC/10M_400	90	10	-	400	4,68	7,44	12,7	11,9	1,84	1,88	1,104	1,128
	80ZREC/20M_20	80	20	-	20	3,86	4,20	19,9	20,9	1,94	1,93	1,164	1,158
	80ZREC/20M_100	80	20	-	100	6,71	7,42	18,1	20,0	1,88	1,87	1,128	1,122
	80ZREC/20M_200	80	20	-	200	7,11	10,74	16,1	16,9	1,87	1,86	1,122	1,116
	80ZREC/20M_300	80	20	-	300	8,56	12,88	11,8	11,1	1,86	1,91	1,116	1,146
	80ZREC/20M_400	80	20	-	400	7,72	11,15	11,6	10,7	1,85	1,90	1,11	1,140
	70ZREC/30M_20	70	30	-	20	4,08	4,33	19,5	20,5	1,95	1,94	1,17	1,164
	70ZREC/30M_100	70	30	-	100	4,92	6,36	17,9	19,9	1,89	1,88	1,134	1,128
	70ZREC/30M_200	70	30	-	200	5,82	6,60	15,7	16,2	1,89	1,88	1,134	1,128
	70ZREC/30M_300	70	30	-	300	6,97	11,09	11,5	10,8	1,88	1,92	1,128	1,152
70ZREC/30M_400	70	30	-	400	6,21	10,34	11,5	10,5	1,87	1,90	1,122	1,146	
ZREC + BC	90ZREC/10 BC_20	90	-	10	20	4,04	5,53	21,8	22,0	1,79	1,81	1,074	1,086
	80ZREC/20 BC_20	80	-	20	20	7,64	8,72	22,2	21,9	1,65	1,67	0,99	1,10
	70ZREC/30 BC_20	70	-	30	20	3,83	5,70	22,8	21,8	1,50	1,56	0,90	0,935
	90ZREC/10 BC_300	90	-	10	300	4,60	6,34	15,2	13,5	1,74	1,79	1,044	1,074
	80ZREC/20 BC_300	80	-	20	300	8,95	10,82	16,8	13,1	1,59	1,75	0,954	1,050
	70ZREC/30 BC_300	70	-	30	300	5,61	7,15	18,2	14,3	1,32	1,49	0,792	0,892

\* bk – wartości dla kruszyw niepoddawanych procesowi przyspieszonej karbonatyzacji; pk – wartości dla kruszyw poddawanych procesowi przyspieszonej karbonatyzacji

## 10.2. Analiza śladu węglowego kruszyw

Oceny wielkości śladu węglowego lekkich kruszyw, rozumianego jako ich potencjalny wpływ na zmiany klimatyczne wyrażony w kilogramach ekwiwalentu CO<sub>2</sub>, dokonano poprzez pomnożenie procesów jednostkowych strumieni wejścia i wyjścia w poszczególnych fazach cyklu życia (np. poszczególne surowce, zużycie energii do określonych operacji, zagospodarowanie odpadów) przez odpowiedni wskaźnik charakteryzacji,

czyli parametr służący do przeliczania wpływu różnych gazów cieplarnianych na ich równoważny efekt cieplarniany. Wskaźnik ten powinien być zgodny z modelem IPCC 2021 lub pozyskany bezpośrednio od dostawcy, co wynika z wytycznych zawartych w normie PN-EN ISO 14067:2018 *Ślad węglowy kruszyw lekkich wytwarzanych w warunkach laboratoryjnych* (Polski Komitet Normalizacyjny, 2018). Z uwagi na format otrzymanych wskaźników ślad węglowy kruszyw zaprezentowano jako sumę emisji gazów cieplarnianych pochodzenia biogenicznego z paliw kopalnych i użytkowania gruntu w horyzoncie czasowym 100 lat – prezentowany często jako GWP 100. GWP (ang. *global warming potential*) jest miarą potencjału tworzenia efektu cieplarnianego przez daną substancję w porównaniu do dwutlenku węgla w horyzoncie czasowym 100 lat, czyli oznacza, ile razy więcej ciepła dana masa gazu zatrzymuje w atmosferze w ciągu 100 lat w porównaniu z taką samą masą CO<sub>2</sub>, dla którego GWP wynosi 1.

Analizie poddano kruszywa wytworzone na podstawie sześciu różnych receptur. W celach porównawczych przyjęto dwie temperatury obróbki: 300°C, która okazała się najkorzystniejsza na drodze prowadzonych we wcześniejszych analizach, oraz 1200°C, wykorzystywaną w praktyce do produkcji kruszyw sztucznych metodą spiekania. Zestawienie receptur kruszyw oraz wielkości zapotrzebowania energetycznego w poszczególnych etapach procesu produkcyjnego przedstawiono w tabelach 10.2 i 10.3.

TABELA 10.2. Zestawienie receptur kruszyw lekkich poddanych ocenie śladu węglowego

Receptura	ZREC [kg]	Metakaolin [kg]	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Biokarbonizat [kg]	Masa przed obróbką niskotemperaturową [kg]	Masa po wygrzewaniu [kg]
Receptura 1: 100ZREC_	6,14	–	3,68	–	9,82	ok. 5
Receptura 2: 90ZREC/10M_	5,53	0,62		–	9,82	
Receptura 3: 80ZREC/20M_	4,92	1,22		–	9,82	
Receptura 4: 70ZREC/30M_	4,30	1,84		–	9,82	
Receptura 5: 70ZREC/30BC_	4,30	–		1,84	9,82	
Receptura 6: 80ZREC/20BC_	4,92	–		1,22	9,82	

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

TABELA 10.3. Zapotrzebowanie energetyczne procesów jednostkowych w przypadku kruszyw lekkich przygotowanych według poszczególnych receptur (w przeliczeniu na 1 kg kruszywa po obróbce termicznej)

Proces	Zapotrzebowanie energetyczne [kWh]					
	Receptura 1: 100ZREC_	Receptura 2: 90ZREC/10M_	Receptura 3: 80ZREC/20M_	Receptura 4: 70ZREC/30M_	Receptura 5: 70ZREC/30BC_	Receptura 6: 80ZREC/20BC_
Kruszenie gruzu betonowego	0,033	0,030	0,027	0,023	0,023	0,027
Przesiewanie (<4 mm)	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039
Domiał drobnej frakcji (<100µm)	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038
Homogenizacja składników suchych	0,003	0,003	0,01	0,01	0,01	0,01
Formowanie granulek	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017
<b>Obróbka:</b>						
- niskotemperturowa w 300°C	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017
- spiekanie w 1200°C	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900
Przesiewanie końcowe	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Wielkość śladu węglowego kruszyw lekkich wytworzonych według różnych receptur została obliczona w przeliczeniu na 1 kg gotowego produktu po utwardzaniu termicznym w temperaturze 300 lub 1200°C. Wszystkie dane wejściowe i wyjściowe podane zbieraniu, przetwarzaniu i interpretacji odnoszą się do deklarowanej jednostki systemu. Ocena śladu węglowego kruszyw wytworzonych według różnych receptur została przeprowadzona w pełnym cyklu życia, tj. „od kołyski do grobu”, obejmującym etapy i fazy cyklu życia przedstawione w tabeli 10.4.

Do analizy przyjęto dwa scenariusze wykorzystania kruszyw, tj. jako kruszywa do wytwarzania betonu oraz jako alternatywa dla perlitu ekspandowanego stosowanego jako kruszywo do „samodzielnego” zastosowania w ogrodnictwie. W przypadku wykorzystania kruszywa jako składnika do wytwarzania betonu w odniesieniu do końca cyklu życia założono że powstały wyrób – beton – będzie podlegał

recyklingowi w 100%. W drugim scenariuszu, po zakończeniu cyklu życia, kruszywo zostaje pozostawione w ziemi, bez podejmowania dodatkowych działań związanych z jego zagospodarowaniem.

TABELA 10.4. Granice systemu uwzględnione w badaniu śladu węglowego kruszyw lekkich

Nazwa etapu w cyklu życia	Nazwa fazy cyklu życia	Oznaczenie fazy w cyklu życia
Etap produktu	pozyskanie surowców	<b>A1</b>
	transport	<b>A2</b>
	produkcja	<b>A3</b>
Etap wbudowania	transport	<b>A4</b>
	wbudowanie	<b>A5</b>
Etap użytkowania	użytkowanie	<b>B1</b>
	konserwacja	<b>B2</b>
	naprawa	<b>B3</b>
	wymiana	<b>B4</b>
	remont	<b>B5</b>
	zużycie energii elektrycznej	<b>B6</b>
	zużycie wody	<b>B7</b>
Koniec cyklu życia	demontaż	<b>C1</b>
	transport	<b>C2</b>
	przetwarzanie odpadów	<b>C3</b>
	zagospodarowanie odpadów	<b>C4</b>

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

W analizie uwzględniono wszystkie dane opisujące strumienie wejścia i wyjścia procesu wytwarzania kruszyw lekkich w warunkach laboratoryjnych. W przypadku odpadów powstających w procesie wytwarzania kruszyw założono, że stanowią one nie więcej niż 1,5% masy wsadu. Szacuje się, że całkowita suma pominiętych procesów jednostkowych i składników nie przekracza 5% wszystkich kategorii oddziaływania. W zakresie analizy nie uwzględniono emisji GHG związanych z wytworzeniem środków trwałych, funkcjonowaniem powierzchni biurowych i transportem pracowników.

Do analizy śladu węglowego kruszyw sztucznych wybrano te wytworzone według sześciu receptur wyłonionych spośród wszystkich analizowanych w niniejszej pracy. Szczegółowe informacje na temat surowców (szkło wodne sodowe  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) pozyskano bezpośrednio od dostawców, natomiast pozostałe informacje pochodzą z kart charakterystyki produktów (biokarbonizat, metakaolin) oraz informacji dostępnych na stronach internetowych producentów infrastruktury laboratoryjnej.

Główne źródła emisji GHG zidentyfikowane i uwzględnione w analizie to:

- wydobycie i przetwarzanie surowców,
- transport,

- wykorzystanie energii elektrycznej zakupionej od dostawcy,
- zagospodarowanie odpadów powstałych w procesie produkcji,
- operacje związane z zagospodarowaniem odpadów po zakończonym cyklu życia betonu (scenariusz związany z wykorzystaniem kruszyw do betonu).

Przygotowane wyniki pozwalają nie tylko na porównanie wpływu poszczególnych składników kruszyw, ale także na ocenę efektu zastosowanych procesów technologicznych, w szczególności zużycia energii podczas utwardzania termicznego w różnych temperaturach. Istotnymi elementami badania były identyfikacja składników o wysokim potencjale emisji gazów cieplarnianych oraz ocena korzystnego efektu pochłaniania CO<sub>2</sub> przez niektóre dodatki, takie jak biokarbonizat.

### Magazynowanie dwutlenku węgla

W przypadku kruszyw lekkich proces adsorpcji dwutlenku węgla może zachodzić na drodze karbonatyzacji, szczególnie w kruszywach pochodzących z betonu i recyklingu. W analizie śladu węglowego kruszyw na etapie użytkowania uwzględniono ich zdolność do pochłaniania CO<sub>2</sub>. Ilość zaabsorbowanego CO<sub>2</sub> została określona za pomocą analizy termogravimetrycznej wykonanej przed i po procesie przyspieszonej karbonatyzacji, w zależności od temperatury ich kondycjonowania (rysunki 10.1 i 10.2).

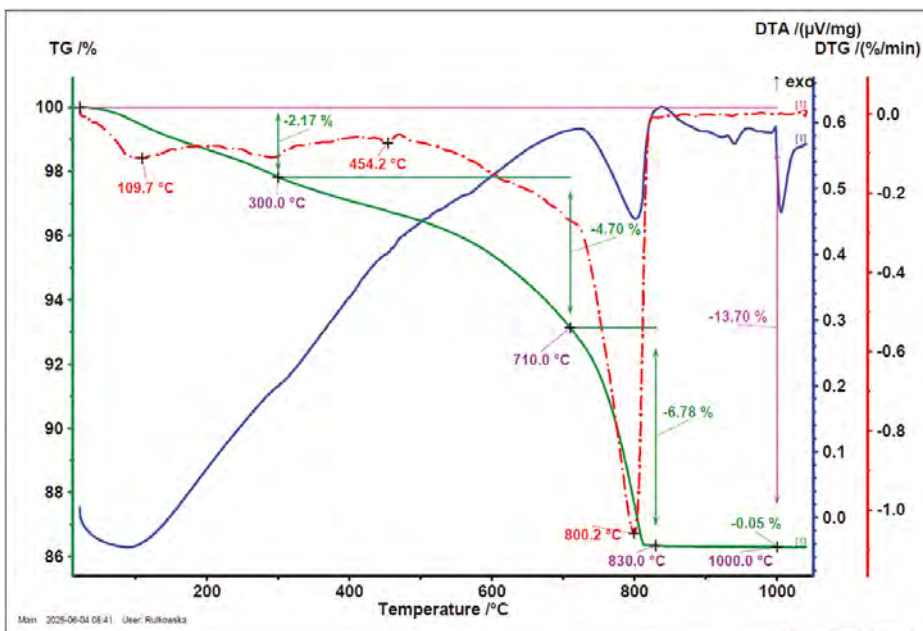
Określono zawartość dwutlenku węgla oraz węglanu wapnia w próbkach kruszyw. Zawartość CO<sub>2</sub> została wyznaczona na podstawie ubytku masy w zakresie temperatur 500–850°C, a następnie przeliczona na zawartość CaCO<sub>3</sub> zgodnie z poniższym równaniem (wg Zhang i in., 2025).

$$\text{CaCO}_3 \% = \text{CO}_2 \% \cdot \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CO}_2)} = \text{CO}_2 \% \cdot 2,274 \quad (10.1)$$

gdzie:

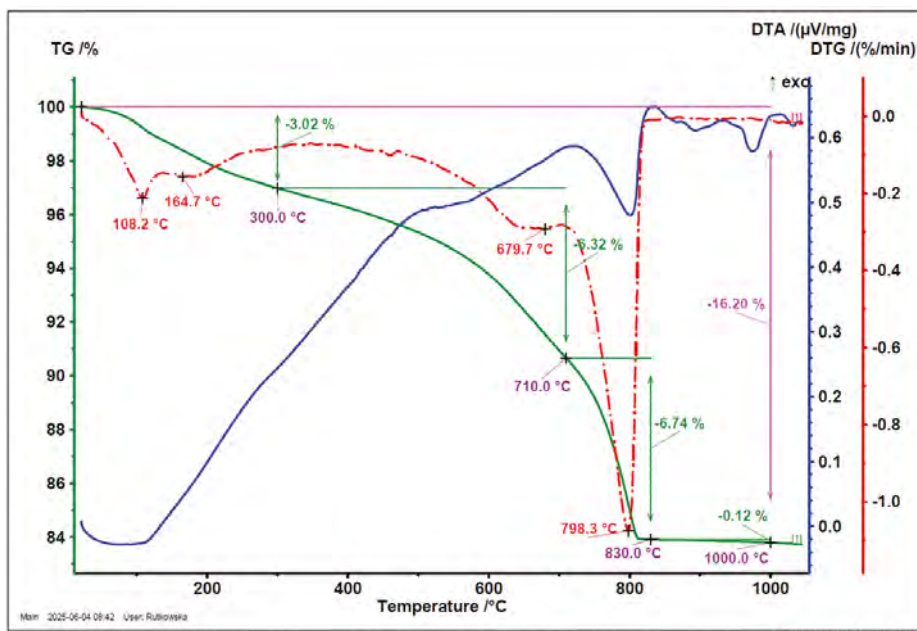
$M(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ g/mol}$  – masa molowa CaCO<sub>3</sub>;

$M(\text{CO}_2) = 44,01 \text{ g/mol}$  – masa molowa CO<sub>2</sub>.



RYSUNEK 10.1. Wykres TGA – próbka kruszyw wygrzewanych w 300°C (80ZREC/20M\_300), nie-poddanych karbonatyzacji

ŹRÓDŁO: badania wykonane w laboratorium wewnętrznym Politechniki Białostockiej, W. Rutkowska.



RYSUNEK 10.2. Wykres TGA – próbka kruszyw wygrzewanych w 300°C (80ZREC/20M\_300), po karbonatyzacji

ŹRÓDŁO: badania wykonane w laboratorium wewnętrznym Politechniki Białostockiej, Rutkowska.

W tabeli 10.5 zestawiono obliczone zawartości CO<sub>2</sub> i CaCO<sub>3</sub> w kruszywach przed i po procesie karbonatyzacji.

TABELA 10.5. Wyniki badania zawartości CO<sub>2</sub> w kruszywach (wyznaczono na podstawie DTA kruszyw z receptury 3: 80ZREC/20M\_300) przed i po procesie przyspieszonej karbonatyzacji

CO <sub>2</sub> [% przed karbonatyzacją]	CO <sub>2</sub> [% po karbonatyzacji]	CaCO <sub>3</sub> [% przed karbonatyzacją]	CaCO <sub>3</sub> [% po karbonatyzacji]	ΔCO <sub>2</sub> [p.p.]
6,78	16,20	15,42	36,84	9,42

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Wyniki zestawione w tabeli 10.5 wskazują na wyraźny wzrost zawartości CO<sub>2</sub> w kruszywie z receptury 3 (80ZREC/20M\_300) po procesie przyspieszonej karbonatyzacji. Zawartość CO<sub>2</sub> zwiększyła się z 6,78% do 16,20%, co odpowiada przyrostowi o 9,42 punkta procentowego i jednocześnie przekłada się na wzrost równoważnej zawartości CaCO<sub>3</sub> z 15,42% do 36,84%. Różnica rzędu ~10 punktów procentowych została w niniejszej pracy uznana za poziom trwałego związania CO<sub>2</sub> w strukturze ziaren, odzwierciedlający „dodatkowy” udział CO<sub>2</sub> wprowadzony w wyniku karbonatyzacji. W konsekwencji wartość 10% przyjęto jako reprezentatywny poziom trwałego wiązania CO<sub>2</sub> w masie kruszywa sztucznego i wykorzystano do założeń w obliczeniach śladu węglowego.

## Kryteria wyłączenia

Oddziaływania związane z wytworzeniem infrastruktury (wydobywczej, transportowej, przetwórczej i produkcyjnej), budową budynków, transportem pracowników oraz funkcjonowaniem powierzchni laboratoryjnych zostały wykluczone z zakresu analizy, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 14067:2018 (Polski Komitet Normalizacyjny, 2018).

W celu zwiększenia porównywalności wyników badania śladu węglowego kruszyw lekkich utwardzanych w temperaturze 300 i 1200°C w analizie pominięto emisje CO<sub>2</sub> związane z rozkładem węgla wapnia. Można założyć, że łączna suma pominiętych procesów nie przekracza 5% wszystkich kategorii oddziaływania.

Do wyznaczenia wielkości śladu węglowego kruszyw lekkich wytworzonych w warunkach laboratoryjnych wykorzystano wskaźniki pochodzące z bazy danych Ecoinvent v 3.11 (model IPCC 2021) oraz wskaźniki pozyskane bezpośrednio od dostawców surowców i z literatury naukowej (tabela 10.6).

W przypadku braku szczegółowych informacji na temat procesów jednostkowych lub elementów rozpatrywanego systemu przyjmowano założenia dotyczące najczęstszych praktyk rynkowych, reprezentatywnych dla danego produktu i Polski. Procesy jednostkowe lub elementy, dla których brak było dostępnych lub wiarygodnych danych, a które nie miały istotnego wpływu na ogólny cel analizy, zostały pominięte.

TABELA 10.6. Wskaźniki charakteryzacji wykorzystane w fazie oceny śladu węglowego

Wskaźnik charakteryzacji	Źródło	Wielkość emisji
Szkło wodne sodowe	Zakłady Chemiczne „Rudniki” S.A. (producent)	0,554 kg ekw. CO <sub>2</sub> /kg
Metakaolin	Ecoinvent 3.1, model IPCC 2021	0,146 kg ekw. CO <sub>2</sub> /kg
Biokarbonizat w fazie A1–A3	Vilén i in., 2022	0,900 kg ekw. CO <sub>2</sub> /kg
Biokarbonizat w fazie B1	Wyrzykowski i in., 2024	-1,05 kg ekw. CO <sub>2</sub> /kg
Transport ciężarówką o klasie spalania EURO 5	Ecoinvent 3.1, model IPCC 2021	0,146 kg ekw. CO <sub>2</sub> /ton · km
Energia elektryczna w Polsce	Wskaźnik emisji gazów cieplarnianych dla energii elektrycznej w 2025 r.; Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 24 września 2024 r. w sprawie wskaźnika emisji gazów cieplarnianych dla energii elektrycznej w 2025 r.	0,617 kg ekw. CO <sub>2</sub> /kWh
Olej napędowy spalany w maszynie budowlanej	Ecoinvent 3.1, model IPCC 2021	0,101 kg ekw. CO <sub>2</sub> /MJ
Składowanie odpadów innych niż niebezpieczne	Ecoinvent 3.1, model IPCC 2021	0,010 kg ekw. CO <sub>2</sub> /kg
Fracja drobna z betonu z recyklingu	Wartość została wyznaczona na podstawie zużycia energii elektrycznej, które jest bezpośrednio powiązane z czasem pracy kruszarki szczękowej niezbędnym do uzyskania masy frakcji wymaganej przez daną recepturę	

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie wyników prac zleconych.

W tabeli 10.7 przedstawiono wyniki analizy śladu węglowego kruszyw lekkich wytworzonych według sześciu różnych receptur. Dane prezentują wartości emisji gazów cieplarnianych wyrażone jako kg ekwiwalentu CO<sub>2</sub> w przeliczeniu na 1 kg kruszywa po utwardzaniu termicznym w temperaturze 300 lub 1200°C. Wyniki zostały uzyskane na podstawie szczegółowych danych dotyczących składu kruszyw (tabela 10.2), zapotrzebowania energetycznego procesów produkcyjnych (tabela 10.4) oraz zastosowanych wskaźników charakteryzacji (tabela 10.5), które uwzględniają emisje związane zarówno z wykorzystanymi surowcami, jak i procesem technologicznym.

Otrzymane wyniki wskazują na znaczący wpływ składu surowcowego na końcowy bilans emisji. Receptury zawierające metakaolin, na przykład receptura 4, charakteryzują się wyższym śladem węglowym, co wynika z emisji związanych z produkcją tego składnika. Z kolei obecność biokarbonizatu w recepturach 5 i 6 przynosi wymierne korzyści środowiskowe, ponieważ dzięki jego zdolności do pochłaniania CO<sub>2</sub> całkowita emisja w cyklu życia produktu jest efektywnie zredukowana, co potwierdza ujemny wskaźnik charakteryzacji tego dodatku.

TABELA 10.7. Wyniki analizy śladu węglowego kruszyw lekkich wytwarzanych według sześciu receptur w warunkach laboratoryjnych w cyklu życia „od kołyski do grobu”

Receptura	Zastosowanie produktu	Wyniki badania śladu węglowego w zakresie A1–C4 („od kołyski do grobu”) w przeliczeniu na 1 kg kruszywa po wygrzewaniu	
		Obróbka niskotemperaturowa w 300°C	Spiekanie w 1200°C
Receptura 1: 100ZREC_	kruszywo do betonu	0,56 kg ekw. CO <sub>2</sub>	1,07 kg ekw. CO <sub>2</sub>
	w ogrodnictwie	0,49 kg ekw. CO <sub>2</sub>	0,99 kg ekw. CO <sub>2</sub>
Receptura 2: 90ZREC/10M_	kruszywo do betonu	0,60 kg ekw. CO <sub>2</sub>	1,11 kg ekw. CO <sub>2</sub>
	w ogrodnictwie	0,53 kg ekw. CO <sub>2</sub>	1,03 kg ekw. CO <sub>2</sub>
Receptura 3: 80ZREC/20M_	kruszywo do betonu	0,64 kg ekw. CO <sub>2</sub>	1,15 kg ekw. CO <sub>2</sub>
	w ogrodnictwie	0,57 kg ekw. CO <sub>2</sub>	1,07 kg ekw. CO <sub>2</sub>
Receptura 4: 70ZREC/30M_	kruszywo do betonu	0,68 kg ekw. CO <sub>2</sub>	1,19 kg ekw. CO <sub>2</sub>
	w ogrodnictwie	0,61 kg ekw. CO <sub>2</sub>	1,11 kg ekw. CO <sub>2</sub>
Receptura 5: 70ZREC/30bc_	kruszywo do betonu	0,50 kg ekw. CO <sub>2</sub>	1,01 kg ekw. CO <sub>2</sub>
	w ogrodnictwie	0,46 kg ekw. CO <sub>2</sub>	0,97 kg ekw. CO <sub>2</sub>
Receptura 6: 80ZREC/20bc_	kruszywo do betonu	0,52 kg ekw. CO <sub>2</sub>	1,03 kg ekw. CO <sub>2</sub>
	w ogrodnictwie	0,47 kg ekw. CO <sub>2</sub>	0,98 kg ekw. CO <sub>2</sub>

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Istotnym czynnikiem determinującym uzyskane wyniki oceny śladu węglowego okazało się zapotrzebowanie energetyczne, szczególnie w odniesieniu do etapu utwardzania termicznego (tabela 10.8). Utwardzanie w temperaturze 1200°C znacząco zwiększa zużycie energii, a tym samym ślad węglowy, dla wszystkich receptur w porównaniu z bardziej energooszczędnym procesem zachodzącym w 300°C. Najwyższe wartości śladu węglowego spośród wykonanych obliczeń przypisuje się recepturze 4, gdzie suma oddziaływań ze strony surowców i intensywności procesu technologicznego jest największa. Receptury zawierające biokarbonizat (5 i 6) osiągały natomiast najniższe wyniki, co podkreśla potencjał tego dodatku w ograniczaniu emisji gazów cieplarnianych (GHG).

TABELA 10.8. Udział procesów jednostkowych w śladzie węglowym kruszywa (receptura 3) dla dwóch temperatur utwardzania i dwóch scenariuszy zastosowania

Faza cyklu życia	Receptura 3 – kruszywo do betonu		Receptura 3 – kruszywo w ogrodnictwie	
	300°C	1200°C	300°C	1200°C
Surowce (A1)	69,06%	38,63%	78,22%	41,34%
Transport (A2)	14,46%	8,09%	16,37%	8,65%

Faza cyklu życia	Receptura 3 – kruszywo do betonu		Receptura 3 – kruszywo w ogrodnictwie	
	300°C	1200°C	300°C	1200°C
Zużycie energii elektrycznej (A1, A3)	19,74%	55,10%	22,36%	58,96%
• z czego proces wygrzewania	7,68%	48,36%	8,70%	51,75%
Zagospodarowanie odpadów (A3)	0,04%	0,03%	0,05%	0,03%
Transport do miejsca wbudowania (A5)	0,57%	0,32%	0,64%	0,34%
Pochłanianie CO <sub>2</sub> na etapie użytkowania (B1) (produkt trwale pochłania CO <sub>2</sub> – do obliczeń przyjęto 10%)	-15,58%	-8,71%	-17,64%	-9,32%
Zagospodarowanie na końcu cyklu życia	11,71%	6,54%	0,00%	0,00%

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Analiza dwóch scenariuszy zastosowania kruszyw pokazała, że warianty wykorzystywane w ogrodnictwie są bardziej korzystne środowiskowo, gdyż kruszywo pozostaje w glebie, co niweluje konieczność dalszego przetwarzania. W tym kontekście kruszywa utwardzane w niskotemperaturowo (300°C) stanowią atrakcyjną alternatywę dla perlitu ekspandowanego (1,16 kg ekw. CO<sub>2</sub>/kg) i są podobne do wermikulitu 0,41 kg ekw. CO<sub>2</sub> (dane z bazy Ecoinvent).

Analiza wyników wskazuje, że ślad węglowy kruszyw sztucznych różni się w zależności od zastosowanej receptury oraz warunków ich utwardzania. W każdym przypadku utwardzanie termiczne w temperaturze 1200°C generuje istotnie wyższy ślad węglowy niż obróbka niskotemperaturowa w 300°C, co jest konsekwencją znacznie większego zapotrzebowania energetycznego procesów wysokotemperaturowych. Różnice pomiędzy wartościami dla kruszywa stosowanego w betonie i w ogrodnictwie wynikają natomiast z odmiennego zakresu procesów przetwarzania i przygotowania produktu końcowego.

Jeśli chodzi o najkorzystniejsze parametry użytkowe kruszyw otrzymane w toku przeprowadzonych badań, uzyskano je w przypadku kruszyw wykonanych z receptury 4 (80% ZREC + 20% MET) oraz receptury 6 (80% ZREC + 20% BC).

Wśród analizowanych mieszanek najwyższe wartości śladu węglowego odnotowano właśnie dla receptury 4 – zarówno przy wygrzewaniu w 300°C (0,68–0,61 kg ekw. CO<sub>2</sub>), jak i, szczególnie, przy 1200°C (1,19–1,11 kg ekw. CO<sub>2</sub>). Wskazuje to na większą energochłonność produkcji tej receptury lub obecność składników o wyższej emisyjności w łańcuchu dostaw.

Z kolei receptura 6 należy do mieszanek o najniższym śladzie węglowym, zarówno przy 300°C (0,52–0,47 kg ekw. CO<sub>2</sub>), jak i 1200°C (1,03–0,98 kg ekw. CO<sub>2</sub>).

Pomimo wyraźnych różnic pomiędzy recepturami 4 i 6 oba warianty wykazują bardzo korzystny efekt środowiskowy w przypadku obróbki w 300°C. Dla obu mieszanek ślad węglowy jest w tych warunkach kilkakrotnie niższy w porównaniu ze spiekaniem w 1200°C, co jednoznacznie potwierdza wysoką efektywność energetyczną

i emisyjną procesu niskotemperaturowego. Wyniki te wskazują, że nawet receptury o wyższym udziale surowców emisyjnych mogą osiągać znacząco lepsze parametry środowiskowe, jeśli zastosuje się niskoenergetyczną obróbkę termiczną.

W tabeli 10.9 zestawiono ślad węglowy kruszywa bazowego (100% ZREC) oraz wariantów o najkorzystniejszych parametrach materiałowo-procesowych, tj. kruszyw modyfikowanych dodatkiem metakaolinu (80ZREC/20M) oraz biokarbonizatu (80ZREC/20BC), otrzymanych w warunkach obróbki niskotemperaturowej (300°C). Dla celów porównawczych przedstawiono również ich ślad węglowy w scenariuszu hipotetycznego wytwarzania przy zastosowaniu konwencjonalnego spiekania w temperaturze 1200°C. Takie zestawienie umożliwia jednoznaczną ocenę wpływu zarówno składu materiałowego, jak i temperatury procesu na całkowitą intensywność emisyjną analizowanych kruszyw.

TABELA 10.9. Ślad węglowy (na 1 kg) kruszyw sztucznych o najkorzystniejszych parametrach technicznych wytwarzanych w wyniku prowadzonej obróbki niskotemperaturowej (300°C) oraz dla porównania przy założeniu konwencjonalnego spiekania (1200°C)

Nazwa kruszywa	Ślad węglowy [kg ekw. CO <sub>2</sub> ]	
	Obróbka niskotemperaturowa (300°C)	Spiekanie (1200°C)
<b>100ZREC</b>	0,56	1,07
<b>80ZREC/20M</b>	0,64	1,15
<b>80ZREC/20BC</b>	0,52	1,03
<b>Perlit ekspandowany</b>	-	1,16

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Zestawione dane jednoznacznie wskazują, że temperatura procesu stanowi czynnik dominujący w kształtowaniu śladu węglowego kruszyw sztucznych. Przejście z obróbki niskotemperaturowej (300°C) do konwencjonalnego spiekania (1200°C) powoduje wzrost emisji CO<sub>2</sub> o ok. 80–98%, niezależnie od wariantu materiałowego. Oznacza to niemal podwojenie intensywności emisyjnej produktu wyłącznie wskutek zmiany reżimu termicznego.

W scenariuszu spiekania kruszyw w 1200°C wszystkie analizowane warianty osiągną poziom emisji zbliżony do perlitu ekspandowanego (1,16 kg CO<sub>2</sub>/kg).

# Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły, że zaprawa z recyklingu gruzu betonowego (ZREC) stanowi wartościowy surowiec do produkcji kruszyw sztucznych. Uzyskanie wysokich parametrów użytkowych wymaga synergicznego oddziaływania modyfikacji procesowej i materiałowej. Kluczowym etapem technologicznym okazała się obróbka w temperaturze 300°C, prowadząca do częściowego odwodnienia faz C–S–H, reorganizacji struktury oraz zwiększenia reaktywności materiału wobec CO<sub>2</sub>. Proces ten warunkował skuteczny przebieg karbonatyzacji i intensyfikację reakcji mineralizacji.

Karbonatyzacja pełniła funkcję wtórnej modyfikacji uszczelniającej i wzmacniającej, zwiększając wytrzymałość oraz ograniczając nasiąkliwość kruszyw. W wariantcie bazowym 100% ZREC\_20 uzyskano wytrzymałość na ściskanie rzędu 1,84 MPa przy nasiąkliwości 21,4%, co oznacza niespełnienie postawionych kryteriów użytkowych, tj. zapewnienia wytrzymałości na ściskanie powyżej 5 MPa oraz nasiąkliwości poniżej 20% masy. Dopiero wprowadzenie modyfikacji materiałowej w postaci metakaolinu lub biokarbonizatu do masy surowcowej umożliwiło pełną realizację przyjętych kryteriów technologicznych.

Wprowadzenie metakaolinu i biokarbonizatu stanowiło dwa odmienne, lecz komplementarne kierunki modyfikacji materiałowej kruszyw na bazie ZREC. Metakaolin pełnił przede wszystkim funkcję reaktywnego dodatku, intensyfikującego procesy wiązania i zagęszczania struktury. Jego obecność prowadziła do wyraźnego wzrostu wytrzymałości na ściskanie oraz stabilizacji parametrów nasiąkliwości. Biokarbonizat oddziałował w sposób bardziej strukturalno-funkcjonalny. Dzięki wysokiej porowatości i rozwiniętej powierzchni właściwej zwiększał potencjał sorpcyjny układu oraz sprzyjał trwałemu wiązaniu CO<sub>2</sub>. Jednocześnie umożliwiał obniżenie gęstości objętościowej kruszywa przy zachowaniu korzystnych parametrów mechanicznych w zakresie optymalnego udziału dodatku.

Wśród analizowanych receptur najlepsze właściwości użytkowe w grupie ZREC + MET uzyskano dla składu 80% ZREC + 20% MET po obróbce w 300°C i przyspieszonej karbonatyzacji: wytrzymałość na ściskanie osiągnęła 12,88 MPa, a nasiąkliwość zaledwie 11,1% masy. W odniesieniu do wariantu bazowego (100% ZREC\_20) odpowiada to ponad sześciokrotnemu wzrostowi wytrzymałości oraz dwukrotnemu obniżeniu nasiąkliwości.

W grupie ZREC + BC najkorzystniejszy wariant uzyskano dla składu 80% ZREC + 20% BC po obróbce w 300°C i karbonatyzacji: wytrzymałość wyniosła 10,82 MPa, a nasiąkliwość 13,1%. W porównaniu do wariantu bazowego (100% ZREC\_20)

to ponad pięciokrotny przyrost wytrzymałości i spadek nasiąkliwości o ponad osiem punktów procentowych. Tym samym oba warianty spełniły z wyraźnym zapasem postawione kryteria kwalifikacyjne (wytrzymałość >5 MPa i nasiąkliwość <20% masy).

W kontekście śladu węglowego wykazano, że zastąpienie spiekania (1200°C) obróbką niskotemperaturową (300°C) istotnie redukuje emisyjność procesu wytwarzania kruszyw. W przypadku kruszywa o recepturze 80% ZREC + 20% MET ślad węglowy wyniósł 0,64 kg ekw. CO<sub>2</sub>/kg i był prawie dwukrotnie niższy niż przy procesie spiekania (1,15 kg ekw. CO<sub>2</sub>/kg). W przypadku kruszywa o recepturze 80% ZREC + 20% BC ślad węglowy wyniósł natomiast 0,52 kg ekw. CO<sub>2</sub>/kg w porównaniu do kruszywa spiekane w 1200°C (1,03 kg ekw. CO<sub>2</sub>/kg).

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że opracowana technologia, łącząca niskotemperaturową aktywację, karbonatyzację oraz modyfikację materiałową, umożliwia wytwarzanie pełnowartościowych kruszyw, o wysokich parametrach użytkowych i istotnym potencjale sekwestracyjnym, na bazie odpadu (ZREC). Rozwiązanie to stanowi efektywną, niskoemisyjną alternatywę dla energochłonnych procesów wysokotemperaturowych i wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym w sektorze budownictwa.

Zaproponowane rozwiązanie technologiczno-materiałowe niskotemperaturowej produkcji kruszyw sztucznych może zostać bezpośrednio zaimplementowane w warunkach przemysłowych, z wykorzystaniem urządzeń powszechnie stosowanych w procesach granulacji oraz produkcji kruszyw.

# Bibliografia

1. Abdullah, A., Hussin, K., Al Bakri Abdullah, M. M., Yahya, Z., Sochacki, W., Razak, R. A., Bloch, K., Fansuri, H. (2021). The effects of various concentrations of NaOH on the interparticle gelation of a fly ash geopolymer aggregate. *Materials*, 14(5), 1111. <https://doi.org/10.3390/ma14051111>
2. AECOM. (b.d.). *Global construction prospects 2024*. Pobrane 23 listopada 2025 z: <https://publications.aecom.com/MEH/report/global-construction-prospects-2024>
3. Agrawal, D. K., Papworth, A. J., Cheng, J., Jain, H., Williams, D. B. (2001). Microstructural examination by TEM of WC/Co composites prepared by conventional and microwave processes. W: *15th International Plansee Seminar* (Vol. 2, s. 677–688). Reutte, Austria: Plansee Holding AG.
4. Akhtar, A., Sarmah, A. K. (2018). Construction and demolition waste generation and properties of recycled aggregate concrete: A global perspective. *Journal of Cleaner Production*, 186, 262–281. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.085>
5. Andrew, R. M. (2019). Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production, 1928–2018. *Earth System Science Data*, 11(4), 1675–1710. <https://doi.org/10.5194/essd-11-1675-2019>
6. Arandigoyen, M., Bicer-Simsir, B., Alvarez, J. I., Lange, D. A. (2006). Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes. *Applied Surface Science*, 252(20), 7562–7571. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.007>
7. ARGEX. (2019). Argila Expandida, S.A. *Environmental product declaration – Lightweight expanded clay aggregate (LWA), in bulk, density ≈ 274 kg/m<sup>3</sup> (Argex 8-16)*. DAPHabitat System. [https://www.daphabitat.pt/assets/Uploads/dap/pdfs/f65f00447b/EPD\\_EN\\_Argex\\_Lightweight-Expanded-Clay-Aggregate.pdf](https://www.daphabitat.pt/assets/Uploads/dap/pdfs/f65f00447b/EPD_EN_Argex_Lightweight-Expanded-Clay-Aggregate.pdf)
8. Aslam, M. S., Huang, B., Cui, L. (2020). Review of construction and demolition waste management in China and USA. *Journal of Environmental Management*, 264(4), 110445. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110445>
9. ASTRA Polska. (b.d.). ASTRA MK-40. Pobrane 11 listopada 2025 z: <https://astra-polska.com/produkt/dodatki-mineralne/pucolanowe/astra-mk-40>

10. Bekkeri, G. B., Shetty, K. K., Nayak, G. (2023). Synthesis of artificial aggregates and their impact on performance of concrete: A review. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 25, 1988–2011. <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01713-9>
11. Bernal, S. A., Provis, J. L., Brice, D. G., Kilcullen, A., Duxson, P., van Deventer, J. S. J. (2012). Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry. *Cement and Concrete Research*, 42(10), 1317–1326. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.07.002>
12. Bieńkowski, M. (2023). Rynek kruszyw i surowców skalnych w Polsce i na świecie. *Powder&Bulk*, 3(96), 10–14. [https://www.powderandbulk.pl/files/materia%C5%82y\\_2023/numer3/P%26B\\_2023%233\\_NET.pdf](https://www.powderandbulk.pl/files/materia%C5%82y_2023/numer3/P%26B_2023%233_NET.pdf)
13. Black, L., Breen, C., Yarwood, J., Garbev, K., Stemmermann, P., Gasharova, B. (2007). Structural features of C–S–H(I) and its carbonation in air: A Raman spectroscopic study. Part II: Carbonated phases. *Journal of American Ceramic Society*, 90(3), 908–917. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01429.x>
14. Black, L., Garbev, K., Gee, I. (2008). Surface carbonation of synthetic C–S–H samples: A comparison between fresh and aged C–S–H using X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 38(6), 745–750. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.003>
15. Blengini, G. A., Garbarino, E., Šolar, S., Shields, D. J., Hámor, T., Vinai, R., Agioutantis Z. (2012). Life Cycle Assessment guidelines for the sustainable production and recycling of aggregates: the Sustainable Aggregates Resource Management project (SARMA). *Journal of Cleaner Production*, 27, 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.020>
16. de Brito, J., Silva, R. (2016). Current status on the use of recycled aggregates in concrete: Where do we go from here? *RILEM Technical Letters*, 1, 1–5. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2016.3>
17. Brück, F., Schnabel, K., Mansfeldt, T., Weigand, H. (2018). Accelerated carbonation of waste incinerator bottom ash in a rotating drum batch reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5259–5268. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.024>
18. Bui, L. A., Hwang, C., Chen, C., Lin, K., Hsieh, M. (2012). Manufacture and performance of cold bonded lightweight aggregate using alkaline activators for high performance concrete. *Construction and Building Materials*, 35, 1056–1062. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.032>
19. Byard, B. E., Schindler, A. K. (2010). *Research report. Cracking tendency of lightweight concrete*. Highway Research Center, Harbert Engineering Centre, Auburn University. <https://www.escsi.org/wp-content/uploads/2017/10/ESCSI-Final-Report-Auburn-University-1.pdf>

20. Caro, D., Lodato, C., Damgaard, A., Cristóbal, J., Foster, G., Flachenecker, F., Tonini, D. (2024). Environmental and socio-economic effects of construction and demolition waste recycling in the European Union. *Science of The Total Environment*, 908, 168295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168295>
21. Castellote, M., Andrade, C. (2008). Modelling the carbonation of cementitious matrixes by means of the unreacted-core model, UR-CORE. *Cement and Concrete Research*, 38(12), 1374–1384. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.07.004>
22. Cembureau. (2021). The European Cement Association. *Activity Report 2020*. <https://cembureau.eu/media/m2ugw54y/cembureau-2020-activity-report.pdf>
23. Cembureau. (2024). The European Cement Association. *Activity Report 2023*. <https://cembureau.eu/media/dnbf4xzc/activity-report-2023-for-web.pdf>
24. *Cement industry net zero progress*. (b.d.). Global Cement and Concrete Association. Pobrane 20 grudnia 2024 z: <https://gccassociation.org/cement-industry-net-zero-progress>
25. CEMEX Polska. (2024). *Natural crushed and gravel aggregates and recycled crushed aggregates offered by CEMEX Polska*. Instytut Techniki Budowlanej. [https://www.itb.pl/wp-content/uploads/2024/10/ITB-EPD\\_674\\_CEMEX-Polska-Sp.-z-o.o.-Natural-crushed-and-gravel-aggregates-and-recycled-crushed-aggregates-offered-by-Cemex-Polska.pdf](https://www.itb.pl/wp-content/uploads/2024/10/ITB-EPD_674_CEMEX-Polska-Sp.-z-o.o.-Natural-crushed-and-gravel-aggregates-and-recycled-crushed-aggregates-offered-by-Cemex-Polska.pdf)
26. Cheeseman, C. R., Viridi, G. S. (2005). Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash. *Resources, Conservation and Recycling*, 45(1), 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2004.12.006>
27. Chen, B., Horgnies, M., Morin, V., Boumaaza, M., Huet, B., Gengembre, E., Baco, I., Johannes, K., Kuznik, F. (2019). Study of carbonation durability of several ettringite-enriched pastes. *WIT Transactions on Engineering Sciences*, 124, 25–33. <https://doi.org/10.2495/MC190031>
28. Chen, C., Xu, R., Tong, D., Qin, X., Cheng, J., Liu, J., Zheng, B., Yan, L., Zhang, Q. (2022a). A striking growth of CO<sub>2</sub> emissions from the global cement industry driven by new facilities in emerging countries. *Environmental Research Letters*, 17(4), 044007. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac48b5>
29. Chen, H., Zhao, C. (2016). CO<sub>2</sub> capture performance of calcium-based sorbents in the presence of SO<sub>2</sub> under pressurized carbonation. *Chemical Engineering & Technology*, 39(6), 1058–1066. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500465>
30. Chen, K., Qu, F., Sun, Z., Shah, S. P., Li, W. (2024). Carbon sequestration, performance optimization and environmental impact assessment of functional materials in cementitious composites. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 90, 102986. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102986>
31. Chen, W., Liu, Y., Sheng, M., Zhang, H., Liang, Y., Skoczylas, F. (2022b). Heating rate effect on gas permeability and pore structure of mortar under high temperature. *Materials*, 15(19), 6505. <https://doi.org/10.3390/ma15196505>

32. Chen, X., Guo, Y., Cui, J., Zhang, H., Cheng, F., Zou, Y. (2019). *Journal of Cleaner Production*, 237, 117812. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117812>
33. Chen, Y., Han, D., Kong, G., Chen, G., Chen, L. (2025). Effect of artificial aggregate (AA\_CSBMS) hydrothermal solidified with carbide slag, boron mud and sludge on shrinkage and hydration characteristics of concrete. *Construction and Building Materials*, 470, 140558. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.140558>
34. Chen, Z. X., Zhang, N. T., Yan, S. R., Fish, J., Chu, S. H. (2023). CO<sub>2</sub> mineralization into waste-valorized lightweight artificial aggregate. *Construction and Building Materials*, 15, 133861. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133861>
35. Cheng, D., Reiner, D. M., Yang, F., Cui, C., Meng, J., Shan, Y., Liu, Y., Tao, S., Guan, D. (2023). Projecting future carbon emissions from cement production in developing countries. *Nature Communications*, 14(1), 8213. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-43660-x>
36. Chien, C.-Y., Show, K.-Y., Huang, C., Chang, Y.-J., Lee, D.-J. (2020). Effects of sodium salt additive to produce ultra lightweight aggregates from industrial sludge-marine clay mix: Laboratory trials. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 111, 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.04.018>
37. Choudhury, A., Lansing, S. (2020). Biochar addition with Fe impregnation to reduce H<sub>2</sub>S production from anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 306, 123121. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123121>
38. Chuan Hao, D. L., Razak, R. A., Kheimi, M., Yahya, Z., Al Bakri Abdullah, M. M., Burduhos Nergis, D. D., Fansuri, H., Ediati, R., Mohamed, R., Abdullah, A. (2022). Artificial lightweight aggregates made from pozzolanic material: A review on the method, physical and mechanical properties, thermal and microstructure. *Materials*, 15(11), 3929. <https://doi.org/10.3390/ma15113929>
39. Chuan Hao, D. L., Razak, R. A., Yahya, Z., Al Bakri Abdullah, M. M., Abdullah, A. (2024). Properties of artificial lightweight aggregates from various pozzolan materials: A review. *Archives of Metallurgy and Materials*, 69(4), 1407–1412. <https://doi.org/10.24425/amm.2024.151407>
40. Colangelo, F., Cioffi, R. (2013). Use of cement kiln dust, blast furnace slag and marble sludge in the manufacture of sustainable artificial aggregates by means of cold bonding pelletization. *Materials*, 6(8), 3139–3159. <https://doi.org/10.3390/ma6083139>
41. Colangelo, F., Messina, F., Cioffi, R. (2015). Recycling of MSWI fly ash by means of cementitious double step cold bonding pelletization: Technological assessment for the production of lightweight artificial aggregates. *Journal of Hazardous Materials*, 299, 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.018>

42. Costa, F. N., Ribeiro, D. V. (2020). Reduction in CO<sub>2</sub> emissions during production of cement, with partial replacement of traditional raw materials by civil construction waste (CCW). *Journal of Cleaner Production*, 276(5), 123302. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123302>
43. Damgaard, A., Lodato, C., Butera, S., Kamps, M., Corbin, L., Astrup, T. F., Fruergaard, T. A., Tonini, D. (2022). *Background data collection and life cycle assessment for construction and demolition waste (CDW) management*. Komisja Europejska. Urząd Publikacji Unii Europejskiej. <https://doi.org/10.2760/772724>
44. Demirbas, A., Arin, G. (2002). An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5), 471–482. <https://doi.org/10.1080/00908310252889979>
45. Dolado, J. S., Griebel, M., Hamaekers, J. (2007). A molecular dynamic study of cementitious calcium silicate hydrate (C–S–H) gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(12), 3938–3942. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01984.x>
46. Domagała, L., Bryła, E. (2021). The properties of lightweight aggregates pre-coated with cement pastes and their suitability for concrete. *Materials*, 14(21), 6417. <https://doi.org/10.3390/ma14216417>
47. Du, H., Chen, Z., Peng, B., Southworth, F., Ma, S., Wang, Y. (2019). What drives CO<sub>2</sub> emissions from the transport sector? A linkage analysis. *Energy*, 175, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.052>
48. Durastanti, C., Moretti, L. (2024). Assessing the climate effects of clinker production: A statistical analysis to reduce its environmental impacts. *Cleaner Environmental Systems*, 14(1), 100204. <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2024.100204>
49. Dyrektywa. (2008). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/pl/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0098>
50. Estévez, B., Aguado, A., Josa, A. (2006). Environmental impact of concrete recycling, coming from construction and demolition waste (C&DW). W: *Proceedings of the 34th CIB W-t working commission on construction & building use*.
51. Eurostat. (b.d.). *Generation of waste by economic activity*. Pobrane 10 marca 2024 z: <https://doi.org/10.2908/TEN00106>
52. Fang, Y., Chang, J. (2015). Microstructure changes of waste hydrated cement paste induced by accelerated carbonation. *Construction and Building Materials*, 76, 360–365. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.017>
53. Fariñas, J. C., Moreno, R., Pérez, A., García, M. A., García-Hernández, M., Salvador, M. D., Borrell, A. (2018). Microwave-assisted solution synthesis, microwave sintering and magnetic properties of cobalt ferrite. *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 2360–2368. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.052>
54. Federal Reserve Bank of St. Louis. (2024). *Value added by industry: Construction as a percentage of GDP (VAPGDPC)*. <https://fred.stlouisfed.org/series/VAPGDPC>

55. Feng, R., Xian, X. (2025). A review for accelerated carbonation improvement of recycled concrete coarse aggregates and the meta-analysis of environmental benefit assessment and cost analysis of concrete so produced. *Journal of Building Engineering*, 106, 112649. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2025.112649>
56. Fernandes, B., Carré, H., Mindeguia, J.-C., Perlot, C., la Borderie, C. (2021). Effect of elevated temperatures on concrete made with recycled concrete aggregates – An overview. *Journal of Building Engineering*, 44, 103235. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103235>
57. Fernández Bertos, M., Simons, S. J. R., Hills, C. D., Carey, P. J. (2004). A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), 193–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.019>
58. Ferone, C., Colangelo, F., Messina, F., Iucolano, F., Liguori, B., Cioffi, R. (2013). Coal combustion wastes reuse in low energy artificial aggregates manufacturing. *Materials*, 6(11), 5000–5015. <https://doi.org/10.3390/ma6115000>
59. Ferraro, A., Colangelo, F., Farina, I., Race, M., Cioffi, R., Cheeseman, C. R., Fabbicino, M. (2020). Cold-bonding process for treatment and reuse of waste materials: Technical designs and applications of pelletized products. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(19), 2197–2231. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1776052>
60. Ferraro, A., Ducman, V., Colangelo, F., Korat, L., Spasiano, D., Farina, I. (2023). Production and characterization of lightweight aggregates from municipal solid waste incineration fly-ash through single- and double-step pelletization process. *Journal of Cleaner Production*, 383, 135275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135275>
61. Francis, J. C., Nighojkar, A., Kandasubramanian, B. (2023). Relevance of wood biochar on CO<sub>2</sub> adsorption: A review. *Hybrid Advances*, 3, 100056. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100056>
62. Franus, M. (2023). *Application of waste materials in lightweight aggregates*. Routledge.
63. Franus, M., Barnat-Hunek, D., Wdowin, M. (2016). Utilization of sewage sludge in the manufacture of lightweight aggregate. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188, 10. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-5010-8>
64. Franus, M., Panek, R., Madej, J., Franus, W. (2019). The properties of fly ash derived lightweight aggregates obtained using microwave radiation. *Construction and Building Materials*, 227, 116677. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116677>

65. Fridrichová, M., Dvořák, K., Gazdič, D., Mokra, J., Kulisek, K. (2016). Thermodynamic stability of ettringite formed by hydration of ye'elimi- te clinker. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2016/9280131>
66. Fridrichová, M., Kulisek, K., Hoffmann, O., Dvořák, K., Magrla, R. (2014). Utilisation of fluidised fly ash for reduction of CO<sub>2</sub> emissions at Portland cement production. *Advanced Materials Research*, 1054, 168–172. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1054.168>
67. Galan, I., Glasser, F. P., Baza, D., Andrade, C. (2015). Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals. *Cement and Concrete Research*, 74, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.001>
68. Gartner, E., Maruyama, I., Chen, J. (2017). A new model for the C–S–H phase formed during the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 97, 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.001>
69. German, F. M. (1985). *Liquid phase sintering*. Plenum Press.
70. Gesođlu, M., Guneyisi, E., Oz, H. O. (2012). Properties of lightweight aggregates produced with cold-bonding pelletization of fly ash and ground granulated blast furnace slag. *Materials and Structures*, 45(10), 1535–1546. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9855-9>
71. *Getting to net zero*. (b.d.). Global Cement and Concrete Association. Pobrane 20 grudnia 2024 z: <https://gccassociation.org/concretefuture/getting-to-net-zero>
72. Gholizadeh-Vayghan, A., Meza Hernandez, G., Kingne, F. K., Gu, J., Dilissen, N., El Kadi, M., Tysmans, T., Vleugels, J., Rahier, H., Snellings, R. (2024). Thermal reactivation of hydrated cement paste: Properties and impact on cement hydration. *Materials*, 17(11), 2659. <https://doi.org/10.3390/ma17112659>
73. Ghoulah, Z., Guthrie, R. I. L., Shao, Y. (2017). Production of carbonate aggregates using steel slag and carbon dioxide for carbon-negative concrete. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 18, 125–138. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.01.009>
74. GIOŚ. (2020). Głowny Inspektorat Ochrony Środowiska. *Raport o stanie Źrodowiska w Polsce 2020*.
75. González-Corrochano, B., Alonso-Azcarate, J., Rodas, M. (2009). Production of lightweight aggregates from mining and industrial wastes. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2801–2812. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.009>
76. González-Corrochano, B., Alonso-Azcarate, J., Rodas, M. (2014). Effect of pre-firing and firing dwell times on the properties of artificial lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*, 53, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.099>

77. González-Corrochano, B., Cobo-Ceacero, C. J., Moreno-Maroto, J. M., Uceda-Rodríguez, M., López-García, A. B., Cotes-Palomino, T., Martínez-García, C., Tyrer, M., Alonso-Azcárate, J. (2024). Mineralogical evolution of artificial aggregates manufactured with different iron phases. *Construction and Building Materials*, 435, 136751. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136751>
78. von Greve-Dierfeld, S., Lothenbach, B., Vollpracht, A., Wu, B., Huet, B., Andrade, C., Medina, C., Thiel, C., Gruyaert, E., Vanoutrive, H., Saéz del Bosque, I. F., Ignjatovic, I., Elsen, J., Provis, J. L., Scrivener, K., Thienel, K.-C., Sideris, K., Zajac, M., Alderete, N., [..], de Belie, N. (2020). Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: A critical review by RILEM TC 281-CCC. *Materials and Structures*, 53, 136. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01558-w>
79. Groves, G. W., Rodway, D. I., Richardson, I. G. (1990). The carbonation of hardened cement pastes. *Advances in Cement Research*, 3(11), 117–125. <https://doi.org/10.1680/adcr.1990.3.11.117>
80. Gu, Z., Jiang, Y., Ma, Z., Shen, P., Poon, C. S. (2025). A review on the utilization of recycled concrete powders: Preparation, activity excitation and application. *Materials Reports: Solidwaste and Ecomaterials*, 1, 9520002. <https://doi.org/10.26599/MRSE.2025.9520002>
81. Gunning, P. J., Hills, C. D., Carey, P. J. (2009). Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide. *Waste Management*, 29(10), 2722–2728. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.05.021>
82. Hallikainen, M. (2014). Microwave dielectric properties of materials. W: E. G. Njoku (red.), *Encyclopedia of remote sensing* (s. 364–374). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-36699-9\\_100](https://doi.org/10.1007/978-0-387-36699-9_100)
83. Hanif, S., Tahir, M. A., Rashid, K., Ul Rehman, M., Saleem, N., Aslam, A., Naem, G. (2021). Physico-mechanical performance of lightweight geopolymer foam aggregates developed by geopolymerization through microwave-oven irradiations. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 35(5), 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.04.002>
84. Huang, C.-H., Wang, S.-Y. (2013). Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate. *Construction and Building Materials*, 43, 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.016>
85. Hung, C. C. W., Hsu, S.-C., Pratt, S., Chen, P.-C., Lee, C.-J., Chan, A. P. C. (2019). Quantifying the linkages and leakages of construction activities in an open economy using multiregional input–output analysis. *Journal of Management in Engineering*, 35(1), 04018054. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)ME.1943-5479.0000653](https://doi.org/10.1061/(ASCE)ME.1943-5479.0000653)
86. Hwang, C.-L., Tran, V.-A. (2015). A study of the properties of foamed lightweight aggregate for self-consolidating concrete. *Construction and Building Materials*, 87, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.108>

87. ICF. (2025). Irish Concrete Federation. *Essential aggregates report*.
88. IEA. (2018). International Energy Agency. *Global Energy & CO<sub>2</sub> Status Report: The latest trends in energy and emissions in 2017*. [https://iea.blob.core.windows.net/assets/94aa834c-2f1e-4e71-9e2f-ec61467bd475/Global\\_Energy\\_and\\_CO2\\_Status\\_Report\\_2017.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/94aa834c-2f1e-4e71-9e2f-ec61467bd475/Global_Energy_and_CO2_Status_Report_2017.pdf)
89. IEA. (2023). International Energy Agency. *Tracking clean energy progress 2023: Assessing critical energy technologies for global clean energy transitions*. <https://www.iea.org/reports/tracking-clean-energy-progress-2023>
90. IEA. (2024). International Energy Agency. *CO<sub>2</sub> emissions in 2023: The changing landscape of global emissions*. <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023/the-changing-landscape-of-global-emissions>
91. Igalavithana, A. D., Choi, S. W., Dissanayake, P. D., Shang, J., Wang, C.-H., Yang, X., Kim, S., Tsang, D. C. W., Lee, K. B., Ok, Y. S. (2020). Gasification biochar from biowaste (food waste and wood waste) for effective CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 391, 121147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121147>
92. Ige, O. E., von Kallon, D. V., Desai, D. (2024). Carbon emissions mitigation methods for cement industry using a systems dynamics model. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 26(2), 579–597. <https://doi.org/10.1007/s10098-023-02683-0>
93. Infante Gomes, R., Farinha Brazão, C., Veiga, R., de Brito, J., Faria, P., Bastos, D. (2021). CO<sub>2</sub> sequestration by construction and demolition waste aggregates and effect on mortars and concrete performance: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 152, 111668. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111668>
94. Ioannidou, D., Meylan, G., Sonnemann, G., Habert, G. (2017). Is gravel becoming scarce? Evaluating the local criticality of construction aggregates. *Resources, Conservation & Recycling*, 126, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.016>
95. IPCC. (2021). The Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157896>
96. Islam, R., Nazifa, T. H., Yuniarto, A., Shanawaz Uddin, A. S. M., Salmiati, S., Shahid, S. (2019). An empirical study of construction and demolition waste generation and implication of recycling. *Waste Management*, 95, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.049>
97. ISPRA. (2020). Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale. *Rapporto Rifiuti Speciali: Edizione 2020*. [https://www.isprambiente.gov.it/files2020/pubblicazioni/rapporti/rapportorifiutispeciali\\_ed-2020\\_n-321\\_versioneintegrale\\_agg02\\_10\\_2020.pdf](https://www.isprambiente.gov.it/files2020/pubblicazioni/rapporti/rapportorifiutispeciali_ed-2020_n-321_versioneintegrale_agg02_10_2020.pdf)

98. Jang, J. G., Lee, H. K. (2016). Microstructural densification and CO<sub>2</sub> uptake promoted by the carbonation curing of belite-rich Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 82, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.01.001>
99. Jaworska, B., Stańczak, D., Kobyłka, R., Gołofit, T., Zhang, D., Kuziak, J. (2025). The influence of fly ash carbonation on the protective properties of concrete cover towards reinforcement. *Materials*, 18(10), 2181. <https://doi.org/10.3390/ma18102181>
100. Jennings, H. M. (2008). Refinements to colloid model of C–S–H in cement: CM-II. *Cement and Concrete Research*, 38(3), 275–289. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.006>
101. Jiang, Y., Ling, T.-C. (2020). Production of artificial aggregates from steel-making slag: Influences of accelerated carbonation during granulation and/or post-curing. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 36(11), 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.009>
102. Johannesson, B., Utgenannt, P. (2001). Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 31(6), 925–931. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00498-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00498-7)
103. Joka Yildiz, M., Wurzer, C., Robinson, T., Wietecha, J., Mašek, O. (2025). Biochar from pellets: Influence of binders and pyrolysis temperature on physical properties of pyrolyzed pellets. *Sustainable Materials and Technologies*, 43, e01327. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01327>
104. Juenger, M. C. G., Jennings, H. M. (2001). The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 31(6), 883–892. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00493-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00493-8)
105. Jung, S., Park, Y.-K., Kwon, E. E. (2019). Strategic use of biochar for CO<sub>2</sub> capture and sequestration. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 32, 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.04.012>
106. Kaddah, F., Ranaivomanana, H., Amiri, O., Rozière, E. (2022). Accelerated carbonation of recycled concrete aggregates: Investigation on the microstructure and transport properties at cement paste and mortar scales. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 57, 101885. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.101885>
107. Kafková, D., Weinzettel, J. (2021). *Life cycle assessment of biochar produced from waste wood in the furnace Kon-Tiki*. Biochar Foundation. [https://www.biochar.foundation/wp-content/uploads/2021/03/Life-Cycle-Assessment-of-biochar\\_CO2-removal-calculation.docx.pdf](https://www.biochar.foundation/wp-content/uploads/2021/03/Life-Cycle-Assessment-of-biochar_CO2-removal-calculation.docx.pdf)
108. Kaliyavaradhan, S. K., Ling, T.-C. (2017). Potential of CO<sub>2</sub> sequestration through construction and demolition (C&D) waste: An overview. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 20, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.05.014>

109. Kalkreuth, J., Ullrich, A., Garbev, K., Merz, D., Stemmermann, P., Stapf, D. (2024). Accelerated carbonation of hardened cement paste: Quantification of calcium carbonate via ATR infrared spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 107(4), 2627–2640. <https://doi.org/10.1111/jace.19546>
110. Kan, T., Strezov, V., Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
111. Kane, S., Thaneya, A. B., Gursel, A. P., Fan, J., Bose, B., Hendrickson, T. P., Nordahl, S. L., Scown, C. D., Miller, S. A., Horvath, A. (2024). Uncertainty in determining carbon dioxide removal potential of biochar. *Environmental Research Letters*, 20(1), 014062. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ad99e9>
112. Kayode, O. R., Ayoade, S. A. (2024). Enhancing sustainability in construction: A systematic review of carbon-absorbing concrete technologies and applications. *European Journal of Applied Science, Engineering and Technology*, 2(6), 113–121. [https://doi.org/10.59324/ejaset.2024.2\(6\).10](https://doi.org/10.59324/ejaset.2024.2(6).10)
113. Koehnken, L., Rintoul, M. S., Goichot, M., Tickner, D., Loftus, A.-C., Acreman, M. C. (2020). Impacts of riverine sand mining on freshwater ecosystems: A review of the scientific evidence and guidance for future research. *River Research and Applications*, 36(3), 362–370. <https://doi.org/10.1002/rra.3586>
114. Komarov, V. V. (2012). *Handbook of dielectric and thermal properties of materials at microwave frequencies*. Artech House.
115. Komisja Europejska. (2016). *EU construction & demolition waste management protocol*. [https://www.reteambiente.it/repository/normativa/28467\\_protocol\\_ares\\_2016\\_.pdf](https://www.reteambiente.it/repository/normativa/28467_protocol_ares_2016_.pdf)
116. Komisja Europejska. (2021). *Fit for 55*. <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/fit-for-55>
117. Komisja Europejska. (2024a). *Construction sector in the EU – single market economy*. [https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/construction\\_en](https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/construction_en)
118. Komisja Europejska. (2024b). *Global climate highlights 2023: Copernicus: 2023 is the hottest year on record, with global temperatures close to the 1.5°C limit*. Copernicus. [https://climate.copernicus.eu/copernicus-2023-hottest-year-record?utm\\_source=chatgpt.com](https://climate.copernicus.eu/copernicus-2023-hottest-year-record?utm_source=chatgpt.com)
119. Komisja Europejska. (b.d.). *Europejski Zielony Ład: Realizacja Europejskiego Zielonego Ładu*. Pobrane 20 grudnia 2024 z: [https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal\\_pl](https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_pl)

120. Kunther, W., Dai, Z., Skibsted, J. (2016). Thermodynamic modeling of hydrated white Portland cement-metakaolin-limestone blends utilizing hydration kinetics from <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 86, 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.012>
121. Kurdowski, W. (2010). *Chemia cementu i betonu*. Wydawnictwo Polski Cement, Wydawnictwo Naukowe PWN.
122. Kursula, K., Mistri, A., Illikainen, M., Perumal, P. (2024). Utilization of fine concrete waste as a lightweight aggregate via granulation: Technical and environmental assessment. *Journal of Cleaner Production*, 434, 139938. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139938>
123. Kursula, K., Perumal, P., Ohenoja, K., Illikainen, M. (2022). Production of artificial aggregates by granulation and carbonation of recycled concrete fines. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 24, 2141–2150. <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01457-y>
124. Kwek, S. Y., Awang, H. (2021). Utilisation of recycled silt from water treatment and palm oil fuel ash as geopolymer artificial lightweight aggregate. *Sustainability*, 13(11), 6091. <https://doi.org/10.3390/su13116091>
125. Kwek, S. Y., Awang, H., Cheah, C. B., Mohamad, H. (2022). Development of sintered aggregate derived from POFA and silt for lightweight concrete. *Journal of Building Engineering*, 49, 104039. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104039>
126. Lagerblad, B. (2005). *Carbon dioxide uptake during concrete life cycle: State of the art*. Swedish Cement and Concrete Research Institute.
127. Lakshmanan, A. (2012). *Sintering of ceramics: New emerging techniques*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/1882>
128. Lamaa, G., Duarte, A. P. C., Silva, R. V., de Brito, J. (2023). Carbonation of alkali-activated materials: A review. *Materials*, 16(8), 3086. <https://doi.org/10.3390/ma16083086>
129. Latawiec, R., Woyciechowski, P., Kowalski, K. J. (2018). Sustainable concrete performance – CO<sub>2</sub>-Emission. *Environments*, 5(2), 27. <https://doi.org/10.3390/environments5020027>
130. Leemann, A., Winnefeld, F., Münch, B. (2023). Accelerated carbonation of recycled concrete aggregates and its implications for the production of recycling concrete. *Journal of Building Engineering*, 79, 107779. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107779>
131. Legan, M., Gotvajn, A. Ž., Zupan, K. (2022). Potential of biochar use in building materials. *Journal of Environmental Management*, 309, 114704. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114704>
132. Lei, B., Yu, L., Chen, Z., Yang, W., Deng, C., Tang, Z. (2022). Carbon emission evaluation of recycled fine aggregate concrete based on life cycle assessment. *Sustainability*, 14(21), 14448. <https://doi.org/10.3390/su142114448>

133. Li, X., He, C., Lv, Y., Jian, S., Liu, G., Jiang, W., Jiang, D. (2020). Utilization of municipal sewage sludge and waste glass powder in production of lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*, 256, 119413. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119413>
134. Li, Z., Bian, Y., Zhao, J., Wang, Y., Qiu, X., Liu, Q. (2024). Sustainable building materials-recycled aggregate and concrete: a systematic review of properties, modification techniques, and environmental impacts. *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 20814–20852. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32397-9>
135. Liang, C., Pan, B., Ma, Z., He, Z., Duan, Z. (2020). Utilization of CO<sub>2</sub> curing to enhance the properties of recycled aggregate and prepared concrete: A review. *Cement and Concrete Composites*, 105, 103446. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103446>
136. Lin, W.-M., Ca, C. L., Peng, Y. N. (2000). Characteristics of microhydrates formed under steam conditions. *ACI Materials Journal*, 97(3), 309–324. <https://doi.org/10.14359/9876>
137. Lis, J., Pampuch, R. (2000). *Spiekanie*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH.
138. Liu, H., Li, Q. (2023). Preparation of artificial aggregates from concrete slurry waste and waste brick masonry powder: CO<sub>2</sub> uptake and performance evaluation. *Construction and Building Materials*, 382, 131356. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131356>
139. Liu, J., Cheng, L., Jin, H., Xing, F. (2024a). Sustainable utilization of concrete slurry waste in eco-friendly artificial lightweight cold-bonded aggregates: An alternative pathway for efficiently sequestering CO<sub>2</sub>. *Construction and Building Materials*, 421(1), 135759. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135759>
140. Liu, J., Liu, J., Cheng, L., Jin, H., Xing, F. (2024b). Sustainable upcycling of artificial lightweight cold-bonded aggregates (ALCBAs) designed by biochar and concrete slurry waste (CSW) into porous carbons materials for CO<sub>2</sub> sequestration. *Construction and Building Materials*, 412(1), 134736. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134736>
141. Liu, J., Zhang, W., Jin, H., Li, Z., Liu, G., Xing, F., Tang, L. (2023). Exploring the carbon capture and sequestration performance of biochar-artificial aggregate using a new method. *Science of The Total Environment*, 859 (Part 2), 160423. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160423>
142. Liu, Q., Liu, J., Qi, L. (2016). Effects of temperature and carbonation curing on the mechanical properties of steel slag-cement binding materials. *Construction and Building Materials*, 124, 999–1006. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.131>

143. Liu, X., Feng, P., Cai, Y., Yu, X., Yu, C., Ran, Q. (2022). Carbonation behavior of calcium silicate hydrate (C–S–H): Its potential for CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal*, 431(3), 134243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134243>
144. Liu, Y., Wilcox, J. (2012). Effects of surface heterogeneity on the adsorption of CO<sub>2</sub> in microporous carbons. *Environmental Science & Technology*, 46(3), 1940–1947. <https://doi.org/10.1021/es204071g>
145. Liu, Y., Zhang, Y., Zhang, Y.-Q., Chen, L.-S., Li, H.-Y., Liu, H.-M. (2021). Investigation on the structural feature and gasification reactivity of bio-char derived from energy crop. *Fuel*, 289, 119904. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119904>
146. Liu, Y., Zhuge, Y., Chow, C. W. K., Keegan, A., Pham, P. N., Li, D., Qian, G., Wang, L. (2020). Recycling drinking water treatment sludge into eco-concrete, blocks with CO<sub>2</sub> curing: Durability and leachability. *Science of The Total Environment*, 746, 141182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141182>
147. Łukasik, Z., Bril, J., Bril, D. (2013). Zagrożenia związane z transportem drogowym. *Autobusy. Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe*, 14(3), 45–57.
148. Ma, H., Cui, C., Li, X., Sun, Z. (2011). Study of high performance autoclaved shell-aggregate from propylene oxide sludge. *Construction and Building Materials*, 25(7), 3030–3037. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.01.006>
149. Mądrowski, J., Ziemblińska, K., Juszczak, R., Zawal, D., Olejnik, J. (2013). Tradycyjne i alternatywne metody oceny intensywności procesu sekwestracji ditlenku węgla przez kruszywo betonowe z recyklingu. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 15, 2526–2545.
150. Mao, X. Q., Qu, W. J., Zhu, P. (2015). Research status of recycled micropowder from construction waste. *Cement and Concrete Production*, 8, 89–93.
151. Marmier, A. (2023). *Decarbonisation options for the cement industry*. Komisja Europejska: Wspólne Centrum Badawcze. Urząd Publikacji Unii Europejskiej. <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC131246>
152. Maschio, G., Koufopoulos, C., Lucchesi, A. (1992). Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. *Bioresource Technology*, 42(3), 219–231. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(92\)90025-S](https://doi.org/10.1016/0960-8524(92)90025-S)
153. Maximize Market Research. (2024). *Global synthetic aggregates market – industry analysis and forecast (2024–2030)*. <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-synthetic-aggregates-market/72228>
154. Mazlan, M. R., Jamadon, N. H., Rajabi, A., Sulong, A. B., Mohamed, I. F., Yusof, F., Jamal, N. A. (2023). Necking mechanism under various sintering process parameters – A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 2189–2201. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.013>

155. McKinsey & Company. (2020). *The next normal in construction: How disruption is reshaping the world's largest ecosystem. Executive summary*. [https://www.mckinsey.com/~media/mckinsey/industries/capital%20projects%20and%20infrastructure/our%20insights/the%20next%20normal%20in%20construction/executive-summary\\_the-next-normal-in-construction.pdf](https://www.mckinsey.com/~media/mckinsey/industries/capital%20projects%20and%20infrastructure/our%20insights/the%20next%20normal%20in%20construction/executive-summary_the-next-normal-in-construction.pdf)
156. Mehrjardi, G. T., Azizi, A., Haji-Azizi, A., Asdollafardi, G. (2020). Evaluating and improving the construction and demolition waste technical properties to use in road construction. *Transportation Geotechnics*, 23(7), 100349. <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2020.100349>
157. Mehta, P. K., Monteiro, P. J. M. (2006). *Concrete: microstructure, properties, and materials* (3rd ed). McGraw-Hill.
158. Miura, T., Miyamoto S., Maruyama, I., Aili, A., Sato T., Nagae, Y., Igarashi, G. (2024). New insight on the thermal impact on cementitious materials due to high-temperature with water supply: Continuous expansive spalling in water. *Case Studies in Construction Materials*, 21, 303571. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03571>
159. Molinari, C., Zanelli, C., Guarini, G., Dondi, M. (2020). Bloating mechanism in lightweight aggregates: Effect of processing variables and properties of the vitreous phase. *Construction and Building Materials*, 261, 119980. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119980>
160. Morandea, A. E., Thiéry, M., Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*, 56, 153–170. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.015>
161. Moreno-Pérez, E., Hernández-Ávila, J., Rangel-Martínez, Y., Cerecedo-Sáenz, E., Arenas-Flores, A., Reyes-Valderrama, M. I., Salinas-Rodríguez, E. (2018). Chemical and mineralogical characterization of recycled aggregates from construction and demolition waste from Mexico City. *Minerals*, 8(6), 237. <https://doi.org/10.3390/min8060237>
162. Morone, M., Costa, G., Georgakopoulos, E., Manovic, V., Stendardo, S., Baciocchi, R. (2017). Granulation-carbonation treatment of alkali activated steel slag for secondary aggregates production. *Waste and Biomass Valorization*, 8(5), 1381–1391. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9781-0>
163. Motasemi, F., Afzal, M. T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317–330. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.008>
164. Nadachowski, F., Jonas, S., Ptak, W. (1999). *Wstęp do projektowania technologii ceramicznych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH.

165. Naus, D. J. (2005). *The effect of elevated temperature on concrete materials and structures – A literature review*. Oak Ridge National Laboratory. <https://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub1043.pdf>
166. Navarro-Rodriguez, C., Ilić, T., Ruiz-Agudo, E., Elert, K. (2023). Carbonation mechanisms and kinetics of lime-based binders: An overview. *Cement and Concrete Research*, 173, 107301. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107301>
167. Nejad, B. M., Enferadi, S., Andrew, R. (2025). A comprehensive analysis of process-related CO<sub>2</sub> emissions from Iran's cement industry. *Cleaner Environmental Systems*, 16(1), 100251. <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2024.100251>
168. Neville, A. M. (2011). *Properties of concrete*. Pearson Education Limited.
169. Nishikawa, T., Suzuki, K., Ito, S., Sato, K., Takebe, T. (1992). Decomposition of synthesized ettringite by carbonation. *Cement and Concrete Research*, 22(1), 6–14. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90130-N](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90130-N)
170. NMIC. (2024). National Minerals Information Center. *U.S. Geological Survey data release, U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries 2024 data release (ver. 2.0, March 2024)*. USGS. <https://doi.org/10.5066/P144BA54>
171. OECD. (2019). Organisation for Economic Co-operation and Development. *Global material resources outlook to 2060: Economic drivers and environmental consequences*. OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264307452-en>
172. Pacheco, J. N., de Brito, J., Lamperti Tornaghi, M. (2023). *Use of recycled aggregates in concrete – Opportunities for upscaling in Europe*. Publications Office of the European Union. <https://doi.org/10.2760/144802>
173. Pampuch, R., Haberko, K., Kordek, M. (1992). *Nauka o procesach ceramicznych*. Wydawnictwo Naukowe PWN.
174. Pan, G., Zhan, M., Fu, M., Wang, Y., Lu, X. (2017). Effect of CO<sub>2</sub> curing on demolition recycled fine aggregates enhanced by calcium hydroxide pre-soaking. *Construction and Building Materials*, 154, 810–818. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.079>
175. PIG–PIB. (2022). Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy. Bilans zasobów kopalin i wód podziemnych w Polsce. Stan na 31 XII 2022 r.
176. Patel, J., Patil, H., Patil, Y., Vesmawala, G. (2019). Strength and transport properties of concrete with styrene butadiene rubber latex modified lightweight aggregate. *Construction and Building Materials*, 195, 459–467. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.092>
177. Peter, M. A., Muntean, A., Meier, S. A., Böhm, M. (2008). Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study. *Cement and Concrete Research*, 38(12), 1385–1393. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.09.003>

178. Phung, Q. T., Maes, N., Jacques, D., de Schutter, G., Ye, G., Perko, J. (2016). Modelling the carbonation of cement pastes under a CO<sub>2</sub> pressure gradient considering both diffusive and convective transport. *Construction and Building Materials*, 114(4), 333–351. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.191>
179. Phung, Q. T., Maes, N., Seetharam, S. (2019). Pitfalls in the use and interpretation of TGA and MIP techniques for Ca-leached cementitious materials. *Materials & Design*, 182, 108041. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108041>
180. Precedence Research. (2025). *Construction materials market size to surpass USD 2.01 trillion by 2034*. <https://www.precedenceresearch.com/construction-materials-market>
181. Provis, J. L. (2018). Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 114, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>
182. Pu, L., Ruan, S., Pan, C., Song, Y., Zhou, F., Lai, J., Qian, K., Li, Q. (2023). Pore structures and interfacial properties between hydrated magnesia carbonates-modified recycled aggregate and reactive magnesia paste. *Construction and Building Materials*, 404, 133190. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133190>
183. Pu, Y., Li, L., Wang, Q., Shi, X., Luan, C., Zhang, G., Fu, L., Abomohra, A. E.-F. (2021). Accelerated carbonation technology for enhanced treatment of recycled concrete aggregates: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials*, 282, 122671. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122671>
184. Purnell, P. (2013). The carbon footprint of reinforced concrete. *Advances in Cement Research*, 25(6), 362–368. <https://doi.org/10.1680/adcr.13.00013>
185. Qiu, R., Zhang, H., Zhou, X., Guo, Z., Wang, G., Yin, L., Liang, Y. (2020). A multi-objective and multi-scenario optimization model for operation control of CO<sub>2</sub>-flooding pipeline network system. *Journal of Cleaner Production*, 247(19), 119157. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119157>
186. Quaghebeur, M., Nielsen, P., Horckmans, L., van Mechelen, D. (2015). Accelerated carbonation of steel slag compacts: Development of high-strength construction materials. *Frontiers in Energy Research*, 3. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00052>
187. Ramamurthy, K., Harikrishnan, K. I. (2006). Influence of binders on properties of sintered fly ash aggregate. *Cement and Concrete Composites*, 28(1), 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.06.005>
188. Ramesh, S., Zulkifli, N., Tan, C. Y., Wong, Y. H., Tarlochan, F., Ramesh, S., Teng, W. D., Sopyan, I., Bang, L. T., Sarhan, A. A. D. (2018). Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia. *Ceramics International*, 44(8), 8922–8927. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.086>

189. Reddy, K. C., Melaku, N. S., Park, S. (2022). Thermodynamic modeling study of carbonation of Portland cement. *Materials*, 15(14), 5060. <https://doi.org/10.3390/ma15145060>
190. Rehman, M. U., Rashid, K., Haq, E. U., Hussain, M., Shehzad, N. (2020). Physico-mechanical performance and durability of artificial lightweight aggregates synthesized by cementing and geopolymerization. *Construction and Building Materials*, 232(1–2), 117290. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117290>
191. Ren, P., Ling, T.-C., Mo, K.-H. (2021). Recent advances in artificial aggregate production. *Journal of Cleaner Production*, 291(1), 125215. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125215>
192. Ren, Y., Ren, Q., Huo, Z., Wu, X., Zheng, J., Hai, O. (2020). Preparation of glass shell fly ash-clay based lightweight aggregate with low water absorption by using sodium carbonate solution as binder. *Materials Chemistry and Physics*, 256, 123606. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123606>
193. Richardson, I. G. (2008). The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 137–158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>
194. Ringsby, A. J., Ross, C. M., Maher, K. (2024). Sorption of soil carbon dioxide by biochar and engineered porous carbons. *Environmental Science & Technology*, 58(19), 8813–8325. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c02015>
195. Risdanareni, P., Schollbach, K., Wang, J., de Belie, N. (2020). The effect of NaOH concentration on the mechanical and physical properties of alkali activated fly ash-based artificial lightweight aggregate. *Construction and Building Materials*, 259(3), 119832. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119832>
196. Rodriguez, E. T., Garbev, K., Merz, D., Black, L., Richardson, I. G. (2017). Thermal stability of C–S–H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C–(A)–S–H(I) models to synthetic C–S–H. *Cement and Concrete Research*, 93, 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.12.005>
197. Rostami, V., Shao, Y., Boyd, A. J., He, Z. (2012). Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 186–193. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.010>
198. Rozporządzenie. (2024). Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 24 września 2024 r. w sprawie wskaźnika emisji gazów cieplarnianych dla energii elektrycznej w 2025 r. (Dz.U. 2024, poz. 1439).
199. Rybakov, K. I., Olevsky, E. A., Krikun, E. V. (2013). Microwave sintering: Fundamentals and modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(4), 1003–1020. <https://doi.org/10.1111/jace.12278>
200. Saad, M., Abo-El-Enein, S. A., Hanna, G. B., Kotkata, M. F. (1996). Effect of temperature on physical and mechanical properties of concrete containing silica fume. *Cement and Concrete Research*, 26(5), 669–675. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)85002-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85002-2)

201. Šavija, B., Luković, M. (2016). *Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities*. TUDelft: Delft University of Technology. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.138>
202. Schabowicz, K., Gorzelańczyk, T., Szymków, M. (2019). Identification of the degree of fibre-cement boards degradation under the influence of high temperature. *Automation in Construction*, 101, 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2019.01.021>
203. Schabowicz, K., Sulik, P., Gorzelańczyk, T., & Zawiślak, Ł. (2022). Assessment of the Destruction of a Fibre Cement Board Subjected to Fire in a Large-Scale Study. *Materials*, 15(8), 2929. <https://doi.org/10.3390/ma15082929>
204. Scrivener, K. L., John, V. M., Gartner, E. M. (2018). Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, 114, 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>
205. Scrivener, K. L., Nonat, A. (2011). Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, 41(7), 651–665. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>
206. Sevelsted, T. F., Skibsted, J. (2015). Carbonation of C–S–H and C–A–S–H samples studied by <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 71, 56–65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.019>
207. Shah, V., Scrivener, K. L., Bhattacharjee, B., Bishnoi, S. (2018). Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. *Cement and Concrete Research*, 109, 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.016>
208. Shi, C., Qian, J. (2000). High performance cementing materials from industrial slags — a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 29(3), 195–207. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(99\)00060-9](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(99)00060-9)
209. Shi, M., Ling, T.-C., Gan, B., Guo, M.-Z. (2019). Turning concrete waste powder into carbonated artificial aggregates. *Construction and Building Materials*, 199, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.021>
210. Shivaprasad, K. N., Das, B. B. (2018). Determination of optimized geopolymerization factors on the properties of pelletized fly ash aggregates. *Construction and Building Materials*, 163, 428–437. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.038>
211. Shuvo, A. K. Sarker, P. K., Shaikh, F. U. A. (2024). Efficacy of various accelerated carbonation techniques to improve recycled concrete aggregates: A comprehensive review. *Journal of Building Engineering*, 95, 110257. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.110257>
212. Sims, I., Brown, B. (1998). Pulverised-Fuel Ash (PFA). W: P. C. Hewlett (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th ed., s. 637–678). Butterworth-Heinemann.

213. Singh, N., Raza, J., Colangelo, F. Farina, I. (2024). Advancements in lightweight artificial aggregates: typologies, compositions, applications, and prospects for the future. *Sustainability*, 16(21), 9329. <https://doi.org/10.3390/su16219329>
214. Słomka-Słupik, B. (2017). *Polimorficzne odmiany węgla wapnia i roztwór stały ettringitu z thaumasystem w zhydratyzowanym zaczynie cementowym*. [https://www.researchgate.net/publication/324222916\\_Polymorphic\\_forms\\_of\\_calcium\\_carbonate\\_and\\_solid\\_solution\\_of\\_ettringite\\_with\\_thaumasite\\_in\\_hydrated\\_cement\\_paste#fullTextFileContent](https://www.researchgate.net/publication/324222916_Polymorphic_forms_of_calcium_carbonate_and_solid_solution_of_ettringite_with_thaumasite_in_hydrated_cement_paste#fullTextFileContent)
215. Soja, W., Maraghechi, H., Georget, F., Scrivener, K. (2018). Changes of microstructure and diffusivity in blended cement pastes exposed to natural carbonation. *MATEC Web of Conferences*, 199, 02009. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201819902009>
216. Soltes, E. J., Elder, T. J. (2018). Pyrolysis. W: I. S. Goldstein (red.), *Organic chemicals from biomass* (s. 63–99). CRC Press.
217. Souza, M. M., Anjos, M. A. S., Sá, M. V. V. A., & Souza, N. S. L. (2020). Developing and classifying lightweight aggregates from sewage sludge and rice husk ash. *Case Studies in Construction Materials*, 12, e00340. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00340>
218. SPC. (2019). Stowarzyszenie Producentów Cementu. *CO<sub>2</sub> zmienia oblicze przemysłu cementowego*. <https://www.polskicement.pl/aktualnosci/co2-zmienia-oblicze-przemyslu-cementowego>
219. SPC. (2024). Stowarzyszenie Producentów Cementu. *Informator 2024: przemysł cementowy w liczbach (dane SPC za lata 2022 i wcześniejsze)*. <https://www.polskicement.pl/content/uploads/2025/01/Informator-SPC-2024-1.pdf>
220. Stepkowska, E. T., Blanes, J. M., Franco F., Real, C., Pérez-Rodríguez, J. L. (2004). Phase transformation on heating of an aged cement paste. *Thermochimica Acta*, 420(1–2), 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.11.057>
221. Sun, J., Wang, W., Yue, Q. (2016). Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. *Materials*, 9(4), 231. <https://doi.org/10.3390/ma9040231>
222. Sun, S., Qu, J., Sun, M., Ren, X., Gong, C., Mu, X., Zan, W., Zhou, Z., Deng, C., Ma, B. (2024). Preparation and Properties of Lightweight Aggregates from Discarded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C Refractories. *Materials*, 17(16), 3968. <https://doi.org/10.3390/ma17163968>
223. Tajra, F., Elrahman, M. A., Chung, S.-Y., Stephan, D. (2018). Performance assessment of core-shell structured lightweight aggregate produced by cold bonding pelletization process. *Construction and Building Materials*, 179, 220–231. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.237>

224. Tajra, F., Elrahman, M. A., Stephan, D. (2019). The production and properties of cold-bonded aggregate and its applications in concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 225, 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.219>
225. Tam, V. W. Y., Butera, A., Le, K. N., Li, W. (2020). Utilising CO<sub>2</sub> technologies for recycled aggregate concrete: A critical review. *Construction and Building Materials*, 250, 118903. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118903>
226. Tang, P., Brouwers, H. J. H. (2018). The durability and environmental properties of self-compacting concrete incorporating cold bonded lightweight aggregates produced from combined industrial solid wastes. *Construction and Building Materials*, 167, 271–285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.035>
227. Tang, P., Xuan, D., Poon, C. S., Tsang, D. C. W. (2019). Valorization of concrete slurry waste (CSW) and fine incineration bottom ash (IBA) into cold bonded lightweight aggregates (CBLAs): Feasibility and influence of binder types. *Journal of Hazardous Materials*, 368, 689–697. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.112>
228. Tantawy, M. A. (2017). Effect of high temperatures on the microstructure of cement paste. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 5(11), 33–48. <https://doi.org/10.4236/msce.2017.511004>
229. Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry* (2nd ed.) Emerald Publishing Limited. <https://doi.org/10.1680/cc.25929.fm>
230. The Freedonia Group. (2019). *Global construction aggregates. Report overview, 7th edition*. <https://www.freedoniagroup.com/industry-study/global-construction-aggregates-3742.htm>
231. Thiel, C., Kratzer, J., Grimm, B., Kränkel, T., Gehlen, C. (2022). Effect of internal moisture and outer relative humidity on concrete carbonation. *CivilEng*, 3(4), 1039–1052. <https://doi.org/10.3390/civileng3040058>
232. Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., Platret, G. (2007). Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research*, 37(7), 1047–1058. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.002>
233. Thomas, J., Harilal, B. (2015). Properties of cold bonded quarry dust coarse aggregates and its use in concrete. *Cement and Concrete Composites*, 62(5), 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.05.005>
234. Torres, A., Simoni, M. U., Keiding, J. K., Müller, D. B., zu Ermgassen, S. O. S. E., Liu, J., Jaeger, J. A. G., Winter, M., Lambin, E. F. (2021). Sustainability of the global sand system in the Anthropocene. *One Earth*, 4(5), 639–650. <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2021.04.011>
235. Tukey, J. W. (1949). Comparing individual means in the analysis of variance. *Biometrics*, 5(2), 99–114. <https://doi.org/10.2307/3001913>

236. Tuncel, E. Y., Pekmezci, B. Y. (2018). A sustainable cold bonded lightweight PCM aggregate production: Its effects on concrete properties. *Construction and Building Materials*, 181, 199–216. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.269>
237. U.S. Department of Energy. (2023). *Pathways to commercial Liftoff: Low-carbon cement*. <https://liftoff.energy.gov/wp-content/uploads/2023/09/20230918-Pathways-to-Commercial-Liftoff-Cement.pdf>
238. UEPG. (2021). European Aggregates Association. *European aggregates industry annual review 2020–2021*. <https://www.aggregates-europe.eu/publications>
239. UEPG. (2022). European Aggregates Association. *European aggregates industry annual review 2022*.
240. UNEP. (2019). United Nations Environment Programme. *Sand and sustainability: Finding new solutions for environmental governance of global sand resources*. [https://unepgrid.ch/storage/app/media/documents/Sand\\_and\\_sustainability\\_UNEP\\_2019.pdf](https://unepgrid.ch/storage/app/media/documents/Sand_and_sustainability_UNEP_2019.pdf)
241. UNEP. (2021). United Nations Environment Programme. *2021 global status report for buildings and construction: Towards a zero-emissions, efficient and resilient buildings and construction sector*. [https://globalabc.org/sites/default/files/2021-10/GABC\\_Buildings-GSR-2021\\_BOOK.pdf](https://globalabc.org/sites/default/files/2021-10/GABC_Buildings-GSR-2021_BOOK.pdf)
242. UNEP. (2024). United Nations Environment Programme. *Global Status Report for Buildings and Construction: Beyond foundations: Mainstreaming sustainable solutions to cut emissions from the buildings sector*. <https://doi.org/10.59117/20.500.11822/45095>
243. UN-Habitat. (2024). *Cities and climate action. World cities report 2024*. [https://unhabitat.org/sites/default/files/2024/11/wcr2024\\_-\\_full\\_report.pdf](https://unhabitat.org/sites/default/files/2024/11/wcr2024_-_full_report.pdf)
244. Vali, K. S., Bala Murugan, S. (2019). Impact of nano SiO<sub>2</sub> on the properties of cold-bonded artificial aggregates with various binders. *International Journal of Technology*, 10(5), 897–907. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v10i5.2590>
245. Vali, K. S., Bala Murugan, S. (2020). Effect of different binders on cold-bonded artificial lightweight aggregate properties. *Advances in Concrete Construction*, 9(2), 183–93. <https://doi.org/10.12989/acc.2020.9.2.183>
246. Vilén, A., Laurell, P., Vahala, R. (2022). Comparative life cycle assessment of activated carbon production from various raw materials. *Journal of Environmental Management*, 324, 116356. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116356>
247. Walczak, P., Szymański, P., Małolepszy, J. (2015). Wpływ składu chemicznego (CaO/SiO<sub>2</sub>) autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK) na jego właściwości. W: P. Kijowski, J. Deja (red.), *Dni Betonu: Wiśła, 8–10 października 2012: Konferencja* (s. 971–978). Stowarzyszenie Producentów Cementu.

248. Wang, D., Chang, J., (2019). Comparison on accelerated carbonation of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, Ca(OH)<sub>2</sub> and C<sub>4</sub>AF: Reaction degree, multi-properties and products. *Construction and Building Materials*, 224(1–2), 336–347. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.056>
249. Wang, D., Cui, C., Chen, X.-F., Zhang, S., Ma, H. (2020a). Characteristics of autoclaved lightweight aggregates with quartz tailings and its effect on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 262(8), 120110. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120110>
250. Wang, L., Chen, L., Poon, C. S., Wang, C.-H., Ok, Y. S., Mechtcherine, V., Tsang, D. C. W. (2021). Roles of biochar and CO<sub>2</sub> curing in sustainable magnesia cement-based composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(25), 8603–8610. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02008>
251. Wang, L., Chen, L., Tsang, D. C. W., Binglin, G., Yang, J., Shen, Z., Hou, D., Ok, Y. S., Poon, C. S. (2020b). Biochar as green additives in cement-based composites with carbon dioxide curing. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120678. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120678>
252. Wang, S., Yu, L., Yang, F., Zhang, W., Xu, L., Wu, K., Tang, L., Yang, Z. (2022). Resourceful utilization of quarry tailings in the preparation of non-sintered high-strength lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*, 334(7), 127444. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127444>
253. Watari, T., Cao, Z., Cabrera Serrenho, A., Cullen, J. (2023). Growing role of concrete in sand and climate crises. *iScience*, 26(5), 106782. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106782>
254. Weber, K., Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217, 240–261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>
255. Williams, R., Artola, I., Beznea, A., Nicholls, G. (2020). *Emerging challenges of waste management in Europe: Limits of recycling. Final report*. Trinomics. <https://trinomics.eu/wp-content/uploads/2020/06/Trinomics-2020-Limits-of-Recycling.pdf>
256. Woyciechowski, P. P. (2021). Role of sequestration of CO<sub>2</sub> due to the carbonation in total CO<sub>2</sub> emission balance in concrete life. *Journal of Construction Materials*, 2(3–4). <https://doi.org/10.36756/JCM.v2.3.4>
257. Wyrzykowski, M., Toropovs, N., Winnefeld, F., Lura, P. (2024). Cold-bonded biochar-rich lightweight aggregates for net-zero concrete. *Journal of Cleaner Production*, 434, 140008. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140008>
258. Xie, M., Shang, X., Li, Y., Zhang, Z., Zhu, M., Xiong, J. (2020). Rotary friction welding of molybdenum without upset forging. *Materials*, 13(8), 1957. <https://doi.org/10.3390/ma13081957>

259. Xuan, D. X., Shui, Z. H. (2011). Rehydration activity of hydrated cement paste exposed to high temperature. *Fire and Materials*, 35(7), 481–490. <https://doi.org/10.1002/fam.1067>
260. Yadav, S., Mehra, A. (2017). Experimental study of dissolution of minerals and CO<sub>2</sub> sequestration in steel slag. *Waste Management*, 64, 348–357. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.032>
261. Yaphary, Y. L., Lu, J.-X., Zhao, B., Cheng, H. W., Shen, P., Xuan, D., Poon, C. S. (2021). Utilization of CO<sub>2</sub> cured CSW-MSWIBA cold bonded aggregate into lightweight concrete products for masonry units. *Construction and Building Materials*, 276, 122203. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122203>
262. Younas, M., Sohail, M., Leong, L. K., Bashir, M. J. K., Sumathi, S. (2016). Feasibility of CO<sub>2</sub> adsorption by solid adsorbents: A review on low-temperature systems. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13, 1839–1860. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1008-1>
263. Z. Ch. „Rudniki” S.A. (b.d.). Zakłady Chemiczne „Rudniki” S.A. Pobrane 10 grudnia 2025 z: [zchrudniki.com.pl](http://zchrudniki.com.pl)
264. Zamorano Ulloa, R., Guadalupe Hernández Santiago, M., G., Villegas Rueda, V. L. (2019). The interaction of microwaves with materials of different properties. W: K. H. Yeap, K. Hirasawa (red.), *Electromagnetic fields and waves*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.83675>
265. Zhang, C.-Y., Han, R., Yu, B., Wei, Y.-M. (2018a). Accounting process-related CO<sub>2</sub> emissions from global cement production under Shared Socioeconomic Pathways. *Journal of Cleaner Production*, 184, 451–465. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.284>
266. Zhang, J., Lin, Y., Wang, L., Wang, Q., Zhu, K., Yang, S., Guo, G. (2024a). Research and case application of zero-carbon buildings based on multi-system integration function. *Buildings*, 14(11), 3394. <https://doi.org/10.3390/buildings14113394>
267. Zhang, J., Zhang, L., Xu, B., Yuan, J. (2023). Influences of carbonated recycled concrete fines on cement hydration. *Buildings*, 13(4), 926. <https://doi.org/10.3390/buildings13040926>
268. Zhang, N., Duan, H., Miller, T. R., Tam, V. W. Y., Liu, G., Zuo, J. (2020). Mitigation of carbon dioxide by accelerated sequestration in concrete debris. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 117, 109495. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109495>
269. Zhang, Q., Ye, G. (2012). Dehydration kinetics of Portland cement paste at high temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110, 153–158. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2303-9>

270. Zhang, X., Qian, C., Xie, D. (2022a). Preparation of artificial aggregate using waste concrete powder and CO<sub>2</sub> fixed by microorganisms. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 24(5), 1453–1467. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02258-x>
271. Zhang, X., Zhang, S., Yang, H., Feng, Y., Chen, Y., Wang, X., Chen, H. (2014). Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO<sub>2</sub>-ammonia treatment: Characterization and adsorption of CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 257, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.024>
272. Zhang, Y., He, M., Wang, L., Yan, J., Ma, B., Zhu, X., Ok, Y. S., Mechtcherine, V., Tsang, D. C. W. (2022b). Biochar as construction materials for achieving carbon neutrality. *Biochar*, 4, 59. <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00182-x>
273. Zhang, Y., Qu, M., Li, J., Ren, L., Wang, F., Wang, J., Yang, F., Cheng, F. (2024b). Relationship of CO<sub>2</sub> adsorption performance and physicochemical property of biochar prepared by different types of biomass waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(6), 114571. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114571>
274. Zhang, Z., Lyu, J., Liu, S., Ma, S., Zhang, Z., Niu, X., Wang, C., Zhou, C., Song, L., Ma, K., Yin, X., Yue, H. (2025). Preparation of artificial aggregates with high fly ash content through air curing and carbonation curing. *Construction and Building Materials*, 461, 139874. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.139874>
275. Zhao, G., Hu, K., Du, X., Tao, X., Chen, D. (2025). An accelerate carbonization approach to prepare wasted concrete powder based artificial aggregates for sustainable asphalt mixture. *Construction and Building Materials*, 463, 140114. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.140114>
276. Zhou, C., Xuan, D., Miao, Y., Luo, X., Liu, W., Zhang, Y. (2023). Accounting CO<sub>2</sub> emissions of the cement industry: Based on an electricity–carbon coupling analysis. *Energies*, 16(11), 4453. <https://doi.org/10.3390/en16114453>
277. Zieliński, M. (2019). *Wykorzystanie elektromagnetycznego promieniowania mikrofalowego w technologiach inżynierii środowiska*. Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego.
278. Zivica, V., Bajza, A. (2001). Acidic attack of cement based materials: A review: Part 1. Principle of acidic attack. *Construction and Building Materials*, 15(8), 331–340. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(01\)00012-5](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(01)00012-5)
279. Zou, S., Sham, M. L., Xiao, J., Leung, L. M., Lu, J.-X., Poon, C. S. (2024). Biochar-enabled carbon negative aggregate designed by core-shell structure: A novel biochar utilizing method in concrete. *Construction and Building Materials*, 449, 138507. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138507>

## Wykaz norm

1. Polski Komitet Normalizacyjny. (2010). PN-EN 12620:2008+A1:2010 *Kruszywa do betonu*.
2. Polski Komitet Normalizacyjny. (2014). PN-EN 206:2014-04 *Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność*.
3. Polski Komitet Normalizacyjny. (2016). PN-EN 13055:2016-07 *Kruszywa lekkie*.
4. Polski Komitet Normalizacyjny. (2018). PN-EN ISO 14067:2018 *Ślad węglowy kruszyw lekkich wytwarzanych w warunkach laboratoryjnych*.
5. Polski Komitet Normalizacyjny. (2022). PN-EN 13055-1 *Kruszywa lekkie – Część 1: Kruszywa lekkie do betonu, zaprawy i rzadkiej zaprawy*.

# Spis tabel

Tabela 1.1.	Produkcja cementu w latach 2001–2022 dla UE i innych wybranych krajów .....	14
Tabela 1.2.	Emisja CO <sub>2</sub> według środka transportu .....	15
Tabela 1.3.	Szacowana redukcja emisji CO <sub>2</sub> w produkcji cementu przy zastosowaniu różnych strategii.....	18
Tabela 3.1.	Zestawienie popularnie wykorzystywanych surowców i dodatków do produkcji kruszyw sztucznych oraz metody ich wytwarzania .....	57
Tabela 7.1.	Zestawienie betonów źródłowych poddanych procesowi recyklingu.....	81
Tabela 7.2.	Skład fazowy zapraw recyklingowych określony metodą TG/DTG.....	87
Tabela 7.3.	Skład chemiczny i właściwości zaprawy recyklingowej wykorzystanej do wykonania kruszyw .....	89
Tabela 7.4.	Parametry teksturalne zaprawy z recyklingu (ZREC_3) wykorzystanej do produkcji kruszyw sztucznych .....	90
Tabela 7.5.	Skład chemiczny i właściwości metakaolinu MK-40 ASTRA Polska .....	92
Tabela 7.6.	Parametry teksturalne metakaolinu MK-40 .....	93
Tabela 7.7.	Zestawienie właściwości teksturalnych biokarbonizatów .....	97
Tabela 7.8.	Specyfikacja techniczna szkła wodnego R 137 wykorzystywanego do badań ....	98
Tabela 8.1.	Właściwości C–S–H .....	102
Tabela 8.2.	Wyniki testu Tukeya dla porównań par temperatur w badaniu sorpcji CO <sub>2</sub> .....	106
Tabela 8.3.	Zestawienie wybranych właściwości syntetycznego portlandytu .....	107
Tabela 8.4.	Skład kruszywa 100% ZREC na 1 t .....	113
Tabela 8.5.	Parametry modelu regresji liniowej dla wytrzymałości na ściskanie kruszyw 100% ZREC względem czasu i temperatury wygrzewania. ....	115
Tabela 8.6.	Zestawienie gęstości nasypowej kruszyw po obróbce temperaturowej i po karbonatyzacji w g/cm <sup>3</sup> .....	121
Tabela 9.1.	Założenia odnośnie do składu kruszyw oraz parametry ich obróbki .....	124
Tabela 9.2.	Zestawienie proporcji materiałowych na 1 t gotowych kruszyw .....	124
Tabela 9.3.	Podsumowanie regresji wielorakiej: wpływ czasu wygrzewania, temperatury wygrzewania i zawartości zaprawy z recyklingu na wytrzymałość kruszyw na ściskanie .....	129
Tabela 9.4.	Zestawienie wartości średniej gęstości nasypowej kruszyw frakcji 4–16 mm [g/cm <sup>3</sup> ] .....	135
Tabela 9.5.	Zestawienie wyników analizy MCDA.....	144
Tabela 9.6.	Wyniki opracowanej analizy statystycznej kruszyw po karbonatyzacji.....	146

Tabela 9.7. Zestawienie wyników gęstości nasypowej kruszyw po procesie karbonatyzacji [g/cm <sup>3</sup> ]	151
Tabela 9.8. Skład surowcowy kruszyw sztucznych oraz parametry ich obróbki	169
Tabela 9.9. Skład surowcowy kruszyw sztucznych na 1 t gotowego kruszywa	169
Tabela 9.10. Zestawienie wyników gęstości nasypowej kruszyw przed i po procesie karbonatyzacji [g/cm <sup>3</sup> ]	177
Tabela 10.1. Zestawienie właściwości technicznych kruszyw	190
Tabela 10.2. Zestawienie receptur kruszyw lekkich poddanych ocenie śladu węglowego	191
Tabela 10.3. Zapotrzebowanie energetyczne procesów jednostkowych w przypadku kruszyw lekkich przygotowanych według poszczególnych receptur (w przeliczeniu na 1 kg kruszywa po obróbce termicznej)	192
Tabela 10.4. Granice systemu uwzględnione w badaniu śladu węglowego kruszyw lekkich	193
Tabela 10.5. Wyniki badania zawartości CO <sub>2</sub> w kruszywach (wyznaczono na podstawie DTA kruszyw z receptury 3: 80ZREC/20M_300) przed i po procesie przyspieszonej karbonatyzacji	196
Tabela 10.6. Wskaźniki charakteryzacji wykorzystane w fazie oceny śladu węglowego	197
Tabela 10.7. Wyniki analizy śladu węglowego kruszyw lekkich wytwarzanych według sześciu receptur w warunkach laboratoryjnych w cyklu życia „od kołyski do grobu”	198
Tabela 10.8. Udział procesów jednostkowych w śladzie węglowym kruszywa (receptura 3) dla dwóch temperatur utwardzania i dwóch scenariuszy zastosowania	198
Tabela 10.9. Ślad węglowy (na 1 kg) kruszyw sztucznych o najkorzystniejszych parametrach technicznych wytwarzanych w wyniku prowadzonej obróbki niskotemperaturowej (300°C) oraz dla porównania przy założeniu konwencjonalnego spiekania (1200°C)	200

# Spis rysunków

Rysunek 1.1.	Emisje gazów cieplarnianych związane z trzema głównymi etapami produkcji cementu .....	12
Rysunek 1.2.	Globalne przepływy materiałowe związane z produkcją cementu i betonu oraz ich zastosowaniem w różnych sektorach budownictwa .....	13
Rysunek 1.3.	Całkowita globalna emisja CO <sub>2</sub> w zależności od regionu .....	16
Rysunek 1.4.	Emisja CO <sub>2</sub> na mieszkańca danego regionu .....	16
Rysunek 1.5.	Plany redukcji emisji CO <sub>2</sub> w UE do 2050 r. ....	19
Rysunek 1.6.	Emisja CO <sub>2</sub> i możliwości jej ograniczenia w sektorze produkcji betonu i cementu .....	20
Rysunek 1.7.	Kraje wytwarzające najwięcej odpadów CDW (w mln t).....	23
Rysunek 2.1.	Klasyfikacja kruszyw sztucznych .....	32
Rysunek 3.1.	Produkcja kruszywa lekkiego w piecu obrotowym.....	40
Rysunek 3.2.	Etapy obróbki mikrofalowej .....	43
Rysunek 3.3.	Proces produkcji kruszyw sztucznych z odpadów metodą na zimno .....	46
Rysunek 3.4.	Schemat dwuetapowej granulacji o strukturze rdzeń-powłoka .....	47
Rysunek 3.5.	Procesy reakcji przyspieszonej karbonatyzacji RCA .....	51
Rysunek 3.6.	Schemat procesu produkcji kruszyw podczas karbonatyzacji synchronicznej.....	54
Rysunek 4.1.	Sposoby produkcji kruszyw z odpadów z gruzu betonowego, gruzu geopolimerowego oraz żużla wielkopieczowego .....	61
Rysunek 6.1.	Schemat ideowy wariantów badanych kruszyw w układzie skład surowcowy – sekwencja procesowa – produkt końcowy .....	80
Rysunek 7.1.	Dyfraktogramy składu mineralnego zapraw recyklingowych (ZREC_1–ZREC_5).....	83
Rysunek 7.2.	DTA/TG/DTG zaprawy z recyklingu (1).....	84
Rysunek 7.3.	DTA/TG/DTG zaprawy z recyklingu (2).....	84
Rysunek 7.4.	DTA/TG/DTG zaprawy z recyklingu (3).....	85
Rysunek 7.5.	DTA/TG/DTG zaprawy z recyklingu (4).....	85
Rysunek 7.6.	DTA/TG/DTG zaprawy z recyklingu (5).....	86
Rysunek 7.7.	Zaprawa recyklingowa (ZREC_3) przygotowana do dalszych badań – po lewej fotografia makroskopowa, po prawej obraz w mikroskopie optycznym.....	88
Rysunek 7.8.	Krzywa przesiewu recyklingowej zaprawy cementowej ZREC_3 .....	88

Rysunek 7.9.	Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu uzyskana dla zaprawy z recyklingu betonu ZREC_3 .....	90
Rysunek 7.10.	Metakaolin MK-40 ASTRA Polska wykorzystany do produkcji kruszyw – po lewej fotografia makroskopowa, po prawej obraz z mikroskopu optycznego .....	91
Rysunek 7.11.	Krzywa przesiewu metakaolinu .....	91
Rysunek 7.12.	Dyfraktogram metakaolinu MK-40 wykorzystanego do produkcji kruszyw; oznaczenia: M – mullit, Mk – metakaolin, Q – kwarc, A – albit .....	93
Rysunek 7.13.	Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu uzyskane dla metakaolinu .....	94
Rysunek 7.14.	Biokarbonizat drzewny – po lewej fotografia makroskopowa, po prawej obraz w mikroskopie optycznym.....	95
Rysunek 7.15.	Dyfraktogramy składu mineralnego biokarbonizatów; oznaczenia: Q – kwarc, K – kalcyt.....	95
Rysunek 7.16.	Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu uzyskana dla biokarbonizatu drzewnego .....	96
Rysunek 7.17.	Wyniki wielkości sorpcji CO <sub>2</sub> przez analizowane biokarbonizaty .....	97
Rysunek 8.1.	Dyfraktogramy składu mineralnego fazy C–S–H poddanej obróbce termicznej w zakresie temperatur 20–700°C; oznaczenia: W – wollastonit, T – tobermoryt, Q – kwarc, C – kalcyt, A – alit (relikty) .....	103
Rysunek 8.2.	Zależność wielkości sorpcji CO <sub>2</sub> przez fazę C–S–H od temperatury wygrzewania .....	104
Rysunek 8.3.	Dyfraktogram składu mineralnego syntetycznego portlandytu poddanego różnym temperaturom obróbki; oznaczenia: P – portlandyt, K – kalcyt .....	107
Rysunek 8.4.	Wyniki sorpcji CO <sub>2</sub> przez portlandyt w zależności od temperatury wygrzewania .....	109
Rysunek 8.5.	Schemat poglądowy ilustrujący wytwarzanie kruszyw sztucznych wyłącznie na bazie ZREC.....	111
Rysunek 8.6.	Schemat ideowy wykonanych wariantów kruszyw w 100% ze ZREC.....	112
Rysunek 8.7.	Przygotowane kruszywo sztuczne (frakcja 8–16 mm).....	113
Rysunek 8.8.	Wyniki wytrzymałości na ściskanie kruszyw względem temperatury i czasu ich obróbki; oznaczenia: T – temperatura obróbki, t – czas obróbki, y – wytrzymałość na ściskanie .....	114
Rysunek 8.9.	Sorpcja CO <sub>2</sub> i wytrzymałość na ściskanie w zależności od temperatury obróbki termicznej kruszyw wytworzonych z zaprawy recyklingowej (ZREC).....	116
Rysunek 8.10.	Zmiany wytrzymałości na ściskanie kruszyw względem temperatury obróbki oraz wpływu procesu karbonatyzacji .....	118
Rysunek 8.11.	Zmiany nasiąkliwości kruszyw względem temperatury obróbki oraz wpływu procesu karbonatyzacji .....	119
Rysunek 8.12.	Zmiany gęstości objętościowej kruszyw względem temperatury obróbki oraz wpływu procesu karbonatyzacji .....	120
Rysunek 9.1.	Schemat poglądowy procesu przygotowywania kruszyw do badań .....	124

Rysunek 9.2.	Schemat ideowy wariantów kruszyw wykonanych ze ZREC i MET .....	125
Rysunek 9.3.	Zestawienie wyników średniej wytrzymałości kruszyw na ściskanie (obróbka niskotemperaturowa w temperaturach 100–400°C <b>przez 15 minut</b> ) .....	126
Rysunek 9.4.	Zestawienie wyników średniej wytrzymałości kruszyw na ściskanie (obróbka niskotemperaturowa w temperaturach 100–400°C <b>przez 30 minut</b> ) .....	127
Rysunek 9.5.	Zestawienie wyników średniej wytrzymałości kruszyw na ściskanie (obróbka niskotemperaturowa w temperaturach 100–400°C <b>przez 45 minut</b> ) .....	127
Rysunek 9.6.	Zestawienie wyników zależności wytrzymałości kruszyw na ściskanie od czasu ich wygrzewania, zawartości ZREC i temperatury obróbki.....	129
Rysunek 9.7.	Wyniki średniej nasiąkliwości wagowej kruszyw względem temperatury obróbki i zawartości ZREC .....	131
Rysunek 9.8.	Wyniki średniej gęstości objętościowej kruszyw względem zawartości ZREC i temperatury wygrzewania .....	133
Rysunek 9.9.	Dyfraktogramy kruszyw o różnej zawartości ZREC bez obróbki termicznej (20°C) .....	136
Rysunek 9.10.	Dyfraktogramy kruszyw o różnej zawartości ZREC po obróbce termicznej w 300°C .....	137
Rysunek 9.11.	Wytworzone kruszywo sztuczne: a – niewygrzewane w 20°C; b – wygrzewane w 300°C.....	138
Rysunek 9.12.	Mikrostruktura kruszyw sztucznych dojrzewających w 20°C z EDS .....	139
Rysunek 9.13.	Mikrostruktura kruszyw sztucznych wygrzewanych w 300°C z EDS .....	140
Rysunek 9.14.	Wyniki sorpcji CO <sub>2</sub> kruszyw niewygrzewanych po przygotowaniu oraz ich wytrzymałości na ściskanie w zależności od udziału ZREC w składzie.....	141
Rysunek 9.15.	Wyniki sorpcji CO <sub>2</sub> przez kruszywa sztuczne wygrzewane w 300°C w zależności od udziału ZREC w ich składzie .....	142
Rysunek 9.16.	Średnia wytrzymałość na ściskanie kruszyw po procesie karbonatyzacji w zależności od zawartości ZREC oraz temperatury wygrzewania .....	146
Rysunek 9.17.	Zależności średniej nasiąkliwości kruszyw od zawartości ZREC oraz temperatury wygrzewania (po procesie karbonatyzacji) .....	148
Rysunek 9.18.	Zależności średniej gęstości objętościowej kruszyw od zawartości ZREC oraz temperatury wygrzewania (po procesie karbonatyzacji) .....	150
Rysunek 9.19.	Wykwity węglanowe po zakończonym procesie karbonatyzacji w komorze CO <sub>2</sub> na kruszywach niewygrzewanych (20°C) i wygrzewanych w 100 i 200°C oraz ich brak na kruszywach poddanych działaniu temperatur 300 i 400°C .....	152
Rysunek 9.20.	FT-IR kalcytu wytrąconego na powierzchni kruszyw .....	153
Rysunek 9.21.	Postęp karbonatyzacji w przypadku kruszyw dojrzewających bez wygrzewania i po obróbce temperaturowej w 100–400°C w wyniku testu fenoloftaleinowego (kruszywo o składzie 80% ZREC, 20% MET) .....	153

Rysunek 9.22.	Widma FTIR kruszyw sztucznych (80% ZREC, 20% MET) po wygrzewaniu w temperaturze 300°C: warstwa zewnętrzna i wewnętrzna kruszyw niepoddanych i poddanych przyspieszonej karbonatyzacji.....	154
Rysunek 9.23.	Widma FTIR kruszyw sztucznych (80% ZREC, 20% MET) niewygrzewanych – warstwa zewnętrzna i środek kruszyw niepoddanych i poddanych przyspieszonej karbonatyzacji.....	155
Rysunek 9.24a.	Widok struktury (środek) kruszywa bez wygrzewania (20°C), niepoddawanego procesowi przyspieszonej karbonatyzacji.....	158
Rysunek 9.24b.	Widok struktury (środek) kruszywa bez wygrzewania (20°C), po procesie przyspieszonej karbonatyzacji.....	158
Rysunek 9.24c.	Widok struktury (środek) kruszywa po obróbce w 300°C, niepoddawanego procesowi przyspieszonej karbonatyzacji.....	158
Rysunek 9.24d.	Widok struktury (środek) kruszywa po obróbce w 300°C, po procesie przyspieszonej karbonatyzacji.....	159
Rysunek 9.25a.	Kruszywo niewygrzewane (20°C) i niepoddane procesowi karbonatyzacji, o porowatości stanowiącej 39% objętości .....	160
Rysunek 9.25b.	Kruszywo niewygrzewane (20°C), po procesie karbonatyzacji, o porowatości stanowiącej 32% objętości .....	160
Rysunek 9.25c.	Kruszywo wygrzewane w 300°C, niepoddawane procesowi karbonatyzacji, o porowatości całkowitej stanowiącej 35% objętości .....	161
Rysunek 9.25d.	Kruszywo wygrzewane w 300°C, po procesie karbonatyzacji, o porowatości całkowitej stanowiącej 24% objętości .....	161
Rysunek 9.26.	Fotografie SEM i EDS mikrostruktury kruszyw niewygrzewanych (20°C), po procesie karbonatyzacji – obszar przypowierzchniowy kruszywa.....	163
Rysunek 9.27.	Fotografie SEM i EDS mikrostruktury kruszyw wygrzewanych w 300°C, po procesie karbonatyzacji.....	164
Rysunek 9.28.	Mikrostruktura kruszyw wygrzewanych w 300°C, po procesie karbonatyzacji.....	165
Rysunek 9.29.	Schemat poglądowy procesu przygotowania kruszyw sztucznych ze ZREC i BC .....	167
Rysunek 9.30.	Schemat ideowy procesu wytwarzania kruszyw ZREC–BC w układzie składnik–proces–produkt wraz z zestawieniem wariantów badawczych ...	168
Rysunek 9.31.	Gotowe kruszywo na bazie ZREC i BC-d.....	169
Rysunek 9.32.	Wyniki sorpcji CO <sub>2</sub> przez kruszywa sztuczne z dodatkiem biokarbonizatu poddane wygrzewaniu w temperaturze 300°C.....	170
Rysunek 9.33.	Zależność sorpcji CO <sub>2</sub> i wytrzymałości na ściskanie kruszyw bez obróbki termicznej (20°C) w zależności od zawartości biokarbonizatu .....	171
Rysunek 9.34.	Wartości średniej wytrzymałości na ściskanie kruszyw dojrzewających w warunkach laboratoryjnych (20°C) w funkcji zawartości biokarbonizatu oaz poddanych procesowi karbonatyzacji .....	172
Rysunek 9.35.	Wartości średniej wytrzymałości na ściskanie kruszyw wygrzewanych w 300°C w funkcji zawartości biokarbonizatu, poddanych przyspieszonej karbonatyzacji oraz dojrzewających w warunkach laboratoryjnych.....	173

Rysunek 9.36.	Wyniki średniej nasiąkliwości kruszyw z biokarbonizatem przed i po procesie karbonatyzacji, wygrzewanych w temperaturze 300°C .....	174
Rysunek 9.37.	Wyniki średniej nasiąkliwości kruszyw z udziałem biokarbonizatu przed i po procesie karbonatyzacji, bez obróbki termicznej (20°C) .....	175
Rysunek 9.38.	Wyniki gęstości objętościowej kruszyw karbonatyzowanych i niekarbonatyzowanych w zależności od procentowego udziału biokarbonizatu w próbkach uprzednio wygrzewanych w temperaturze 300°C .....	176
Rysunek 9.39.	Wyniki średniej gęstości objętościowej kruszyw karbonatyzowanych i niekarbonatyzowanych w zależności od procentowego udziału biokarbonizatu (dojrzwianie w 20°C).....	176
Rysunek 9.40.	Dyfraktogramy składu mineralnego kruszyw poddanych wygrzewaniu w temperaturze 300°C w zależności od zawartości biokarbonizatu.....	178
Rysunek 9.41.	Dyfraktogramy składu mineralnego kruszyw niewygrzewanych (20°C) w zależności od zawartości biokarbonizatu .....	178
Rysunek 9.42a.	Kruszywo utwardzane w 20°C, niepoddane karbonatyzacji (środek) .....	180
Rysunek 9.42b.	Kruszywo utwardzane w 20°C, po karbonatyzacji (środek) .....	180
Rysunek 9.42c.	Kruszywo wygrzewane w 300°C, niepoddane karbonatyzacji (środek) .....	180
Rysunek 9.42d.	Kruszywo wygrzewane w 300°C, po karbonatyzacji (środek).....	181
Rysunek 9.43a.	Kruszywo wygrzewane w 300°C, niekarbonatyzowane, o porowatości całkowitej wynoszącej 40% objętości .....	182
Rysunek 9.43b.	Kruszywo wygrzewane w 300°C, karbonatyzowane, o porowatości całkowitej wynoszącej 30% objętości .....	182
Rysunek 9.43c.	Kruszywo utwardzane w 20°C, niekarbonatyzowane, o porowatości całkowitej wynoszącej 39% objętości .....	182
Rysunek 9.43d.	Kruszywo utwardzane w 20°C, karbonatyzowane, o porowatości wynoszącej 34% objętości .....	182
Rysunek 9.44a.	Mikrostruktura SEM z oznaczeniem punktów EDS kruszywa sztucznego z biokarbonizatem, wygrzewanego w 300°C, niepoddawanego procesowi karbonatyzacji (mag 500×) .....	184
Rysunek 9.44b.	Mikrostruktura SEM z oznaczeniem punktów EDS kruszywa sztucznego z biokarbonizatem, wygrzewanego w 300°C, niepoddawanego procesowi karbonatyzacji (mag 1000×) .....	185
Rysunek 9.45.	Mikrostruktura SEM z oznaczeniem punktów EDS kruszywa sztucznego z biokarbonizatem, wygrzewanego w 300°C, po procesie karbonatyzacji (mag 2000×) .....	186
Rysunek 10.1.	Wykres TGA – próbka kruszyw wygrzewanych w 300°C (80ZREC/20M_300), niepoddanych karbonatyzacji .....	195
Rysunek 10.2.	Wykres TGA – próbka kruszyw wygrzewanych w 300°C (80ZREC/20M_300), po karbonatyzacji.....	195



# Streszczenie

Sektor budowlany należy do istotnych źródeł emisji gazów cieplarnianych oraz intensywnie wykorzystuje surowce naturalne. Wzrost zapotrzebowania na materiały budowlane, ograniczona dostępność wysokiej jakości kruszyw naturalnych oraz potrzeba ograniczania śladu środowiskowego powodują konieczność wdrażania rozwiązań zgodnych z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym. Niniejsza monografia dotyczy możliwości wytwarzania kruszyw sztucznych z wykorzystaniem drobnej frakcji pochodzącej z recyklingu gruzu betonowego, modyfikowanej dodatkiem metakolinu oraz biokarbonizatu. Podjęta tematyka wpisuje się w aktualne potrzeby sektora budowlanego związane z ograniczaniem zużycia surowców naturalnych, zagospodarowaniem odpadów mineralnych oraz rozwojem materiałów zdolnych do trwałego wiązania CO<sub>2</sub>. Przeprowadzone badania umożliwiły określenie zależności pomiędzy składem surowcowym, warunkami technologicznymi, w tym niskotemperaturowym utwardzaniem i karbonatyzacją, a właściwościami fizycznymi, mechanicznymi i chemicznymi otrzymanych kruszyw sztucznych. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do rozwoju niskoemisyjnych technologii produkcji kruszyw, wspierających recykling odpadów budowlanych, ograniczenie eksploatacji zasobów naturalnych oraz dekarbonizację sektora budowlanego.

**Słowa kluczowe:** zaprawa z recyklingu betonu, kruszywo sztuczne, karbonatyzacja, obróbka niskotemperaturowa, recykling



# Summary

The construction sector is a significant source of greenhouse gas emissions and intensive use of natural resources. The growing demand for construction materials, limited availability of high-quality natural aggregates, and the need to reduce the environmental footprint necessitate the implementation of solutions consistent with the principles of a circular economy. This monograph addresses the possibility of producing artificial aggregates using fine fractions derived from recycled concrete rubble, modified with the addition of metakaolin and biocarbonate. This topic aligns with the current needs of the construction sector related to reducing the consumption of natural resources, managing mineral waste, and developing materials capable of permanently binding CO<sub>2</sub>. The research conducted allowed us to determine the relationship between raw material composition, technological conditions, including low-temperature curing and carbonation, and the physical, mechanical, and chemical properties of the resulting artificial aggregates. The results provide a basis for the development of low-emission aggregate production technologies that support construction waste recycling, reducing the exploitation of natural resources, and decarbonising the construction sector.

**Keywords:** recycled concrete mortar, artificial aggregate, carbonation, low-temperature treatment, recycling



 Politechnika  
Białostocka

