



MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013

ISSN 1506-218X

2526–2545

Tradycyjne i alternatywne metody oceny intensywności procesu sekwestracji ditlenku węgla przez kruszywo betonowe z recyklingu

*Jacek Mądrowski, Klaudia Ziemblińska,
Radosław Juszcak, Daniel Zawal
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*

*Janusz Olejnik
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań,
Global Change Research Center, AS CR, v.v.i. Brno, Czechy*

1. Wstęp

Negatywny wpływ działalności ludzkiej na środowisko, ze względu na postępujący w zastraszająco szybkim tempie proces ocieplenia klimatu, wywołany w głównej mierze wzrostem stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze (tj. ditlenek węgla, metan, para wodna czy podtlenek azotu) jest tematem szeroko dyskutowanym. Najnowszy raport Międzynarodowego Panelu ds. Zmian Klimatycznych IPCC z lutego 2007 za ten stan obarcza winą przede wszystkim zwiększającą się ilość spalanych paliw kopalnych. Na świecie w 2005 roku łączna emisja CO₂ pochodząca z tego procesu wyniosła 26,4 mld ton. Wnioski, jakie można wyciągnąć z raportu jednoznacznie wskazują na konieczność zmniejszenia emisji gazów szklarniowych, głównie CO₂, pochodzących z aktywności ludzkiej i to w szybszym niż dotychczas tempie. Bez wątplenia jednym z wiodących emiterów tego gazu jest przemysł cementowy. Jako jedna z licznych gałęzi gospodarki przemysł cementowy odpowiedzialny jest za ok. 5% globalnej emisji gazów cieplarnianych pochodzenia antropogenicznego. Jednocześnie światowa produkcja cementu stale wzrasta,

szczególnie w okresie ostatnich 40 lat [1]. Przykładowo w 2002 roku wyprodukowano ponad 1,67 mld ton cementu na świecie. W tym czasie wartość ta wyniosła w naszym kraju 15,1 mln ton. Z punktu widzenia ochrony środowiska bardziej istotną informacją jest nie tyle globalna produkcja cementu, co ilość emitowanych przy jego pozyskiwaniu gazów szklarniowych. Średnia jednostkowa emisja CO₂ na świecie wg danych na rok 2000 wyniosła ok. 0,87 kg CO₂/kg cementu [17]. Porównując wskaźniki emisji przedstawione przez wspomnianych autorów, w różnych częściach świata, zauważyć można, że najwyższą wartość (prawie 1 kg CO₂ na kg cementu) uzyskały zakłady przemysłowe z Ameryki Północnej. Polska, sklasyfikowana jako państwo Europy Wschodniej, emituje nieco mniej niż średnio na świecie, ok. 0,75 kg CO₂/kg cementu. Ministerstwo Środowiska przeciwstawia tym wartościom swoje wyliczenia – w 2006 r. wskaźnik emisji dla naszego kraju wyniósł bowiem 0,818 t ditlenku węgla na tonę cementu [12]. Powrót do dyskusji na temat przyznawanych limitów emisji CO₂ dla przemysłu cementowego w Unii Europejskiej spowodował zagrażający polskiemu przemysłowi cementowemu limit w wysokości 766 kg CO₂ na tonę cementu portlandzkiego, który w założeniu ma obowiązywać od 2013 r., a który jest średnio o 60 kg niższy od deklarowanych przez Ministerstwo Środowiska ilości emitowanych w naszym kraju.

Szansą na złagodzenie bilansu gazów szklarniowych oprócz oczywistej redukcji emisji jest sekwestracja ditlenku węgla w specjalnie przeznaczonych do tego utworach geologicznych. Jak każdy skomplikowany proces technologiczny jest to jednak bardzo droga i wymagająca metoda. Termin sekwestracji można jednak rozszerzyć na dziedziny związane z szerokorozumianym przemysłem. Określa się tym mianem szereg działań mających na celu ograniczenie ilości ditlenku węgla emitowanego do atmosfery (z ang. *Carbon Capture and Storage, CCS*). Proces ten w uproszczeniu składa się z kolejno następujących po sobie czynności: wychwytywania i oddzielania ditlenku węgla ze spalin, transportu oraz składowania CO₂ w określonym miejscu [16]. Jednym z alternatywnych sposobów „unieszkodliwiania” tego gazu szklarniowego, nie wymagającym nakładów finansowych ani wykorzystania skomplikowanych technologii, jest naturalny proces karbonatyzacji betonu. Pochłanianie ditlenku węgla oraz chemiczne jego związanie przez fazę cementową stanowić może zatem specyficzny rodzaj sekwestracji.

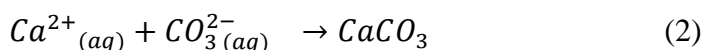
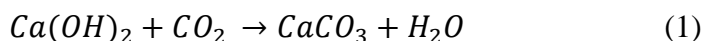
Proces karbonatyzacji betonu został szeroko przebadany, głównie z uwagi na jego wpływ na właściwości mechaniczne różnego rodzaju betonów. Stosowana metodyka zakłada jednak wykorzystanie przyspieszonej karbonatyzacji, w której stężenia gazu są wielokrotnie wyższe od naturalnych [3]. Tę technikę stosuje się również w prefabrykacji do uzyskania pełnej wytrzymałości betonu w krótkim czasie.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników badań intensywności pochłaniania ditlenku węgla w procesie karbonatyzacji przez betonowe kruszywo, powstałe poprzez rozkruszenie próbek młodego betonu. Z uwagi na fakt, że w konstrukcjach betonowych zaledwie niewielka część przekroju elementu ulega karbonatyzacji, a jego rdzeń jest wolny od produktów tego procesu, przygotowany do badań materiał odzwierciedla faktyczny charakter kruszywa recyklingowego. Ponadto, wykorzystanie wytworzonego na potrzeby eksperymentu kruszywa betonowego zamiast tradycyjnego kruszywa recyklingowego, pozyskiwanego ze starych konstrukcji, dawało możliwość analizy materiału o znanych właściwościach (szczególnie w/c). Eksperyment prowadzono metodą przyspieszoną z wykorzystaniem stężeń CO_2 rzędu 8%. Dodatkowo w 2012 roku wykonano nowatorski eksperyment polegający na pomiarze tempa tego procesu przy naturalnych stężeniach gazu z wykorzystaniem techniki dynamicznych komór zamkniętych. Zainteresowanie próbkami betonu w postaci rozkruszonej wynika z faktu braku kompletnej wiedzy na temat analizowanego procesu w odniesieniu do kruszywa. Wiele modeli karbonatyzacji pomija bowiem fakt istnienia „drugiego życia” konstrukcji betonowej (recyklingu materiałowego). Skala problemu odpadów budowlanych na świecie (w tym także gruzu betonowego) to, jak podaje Mądrowski [11] za Ajdukiewicz i Kliszczewicz [2] ok. 1–1,2 mld ton rocznie wg danych na rok 2000. Roczna produkcja tych odpadów w 15 krajach Unii Europejskiej sięga ok. 180 mln ton [14]. Polska nie odbiega w statystykach od średniej europejskiej i wg Jasiczaka [5] w ciągu roku ilość gruzu betonowego może wynieść ok. 1 mln ton, przy czym w miarę upływu czasu liczba ta będzie wzrastać.

2. Podstawy teoretyczne

Interakcja ditlenku węgla ze składnikami betonu (zaczynu cementowego) odbywa się nawet przy niskich stężeniach tego gazu, tj. w powietrzu wiejskim, gdzie objętościowa zawartość CO₂ w powietrzu wynosi ok. 0,03% (300 ppm obj.). W laboratorium (bez wentylacji) jego koncentracja może wzrosnąć do ok. 0,1%, a na terenach silnie zurbanizowanych osiąga wartość nawet 1% (przeciętnie w dużych miastach wynosi 0,3%) [13]. Dyfuzja ditlenku węgla może mieć miejsce również w suchym betonie [15], ale z powodu braku wody nie zachodzi wówczas jego reakcja z kamieniem cementowym.

W uproszczeniu proces karbonatyzacji polega na reakcji CO₂, przenikającego przez pory do wnętrza betonu, ze składnikami stwardniałego zaczynu cementowego. Najwyższy potencjał do reakcji z jonami węglanowymi wykazuje portlandyt: Ca(OH)₂, a produktem jest wówczas węglan wapnia. Nie jest to jednak jedyny związek tego typu ulegający karbonatyzacji. Oddziaływaniu CO₂ ulega także faza uwodnionych krzemianów wapnia C-S-H oraz pozostałe fazy glino-krzemiano-wapniowe [13]. Produktem reakcji karbonatyzacji, oprócz węglanu wapnia jest także woda. Zapis reakcji w postaci cząsteczkowej i jonowej przedstawia odpowiednio wzór 1 i 2



Powstały w wyniku reakcji CaCO₃ krystalizuje w porach betonu, w wyniku czego następuje zmniejszenie liczby kapilar o pewnych określonych rozmiarach. Proces karbonatyzacji jest procesem powolnym, a czas jego trwania w odniesieniu do konstrukcji betonowych szacuje się na dziesiątki lat. W wyniku syntezy CO₂ i składników zaczynu cementowego alkaliczne środowisko cieczy porowej ulega „zakwaszeniu” co niesie ze sobą poważne skutki, szczególnie w przypadku betonu zbrojonego. O ile w betonie nienaruszonym pory stwardniałego zaczynu cementowego wypełnione są cieczą o pH w granicach 12,6–13,5 to w wyniku reakcji z CO₂ odczyn ten osiąga wartość 9, skrajnie 8,3 gdy cały Ca(OH)₂ ulegnie karbonatyzacji. Jeśli strefa niskiego pH dotrze do powierzchni stali zbrojeniowej warstewka pasywacyjna ulega zniszczeniu, a przenikający przez pory tlen zapoczątkowuje korozję zbrojenia. War-

tość pH, przy której otulina betonowa traci właściwości pasywacyjne to $\text{pH} = 11,8$ [15]. W przypadku betonów niezbrojonych karbonatyzacja może mieć konsekwencje pozytywne. Jednym ze skutków procesu jest zmniejszenie porowatości betonu, co spowodowane jest tym, że powstający w wyniku reakcji CaCO_3 zajmuje większą objętość niż Ca(OH)_2 . Ponadto, dzięki powstającej w wyniku karbonatyzacji wodzie niezhydryzowane dotychczas ziarna cementu mogą ulec uwodnieniu, co zwiększy powierzchniowo twardość, a tym samym wytrzymałość betonu (za wyjątkiem cementu supersiarczanowego, w którym w wyniku procesu obserwuje się spadek wytrzymałości oraz betonu świeżego, niedostatecznie stwardniałego ze względu na rozmiękczenie jego powierzchni).

Wśród wielu czynników wpływających na tempo procesu karbonatyzacji szereg autorów podaje wilgotność środowiska, jako ten o największym znaczeniu. Zbadano, że maksimum szybkości karbonatyzacji przypada na 40–80% wilgotności względnej powietrza w otoczeniu którego znajduje się betonowa konstrukcja [10]. Tempo procesu zależy także w dużej mierze od właściwości samego betonu, głównie od jego przepuszczalności i porowatości, co związane jest ze stosunkiem wody do cementu (w/c) – im większy stosunek w/c , tym większa szybkość procesu (rys. 1). Można zatem stwierdzić, że szybkość karbonatyzacji jest odwrotnie proporcjonalna do wytrzymałości betonu – betony słabsze (o wyższym w/c i niższej zawartości cementu) będą ulegały temu procesowi znacznie łatwiej niż betony o wysokiej wytrzymałości na ściskanie (zatem o niższym w/c i większej zawartości cementu). Znaczenie ma również stężenie ditlenku węgla i temperatura powietrza. Zależność szybkości procesu karbonatyzacji od stężenia tego gazu szklarniowego przedstawiono na rys. 2. Można na tej podstawie wysunąć przypuszczenie, że im wyższa zawartość CO_2 w powietrzu, tym szybszy będzie przebieg karbonatyzacji [4].

Ditlenek węgla i woda są ogólnodostępne w naturalnym środowisku co sprawia, że karbonatyzacja betonu jest procesem powszechnym. W zależności od składu mieszanki betonowej, typu struktury i warunków środowiska, beton jest więc narażony na całkowitą karbonatyzację przez lata, dziesiątki lat, czy wieków [8]. Karbonatyzacja zachodzi stopniowo, tzn. od zewnętrznej strony betonu, która wystawiona jest na kontakt z ditlenkiem węgla. Tempo procesu wykazuje jednak tendencję malejącą. Wynika to z faktu utrudnienia przez skarbonatyzowaną powierzchnią

strefę betonu dyfuzji CO₂. Środowiskiem przebiegu reakcji jest ciecz porowa, w której proces przenikania gazów przebiega o cztery rzędy wielkości wolniej niż w powietrzu, stąd szybkość karbonatyzacji zależy w znacznej mierze od zawartości wilgoci w betonie, która zmienia się wraz z odległością od powierzchni. Zbyt duży stopień nasycenia porów wodą obniża szybkość procesu, a zbyt niska wyhamowuje zachodzące reakcje. Największa szybkość karbonatyzacji obserwowana jest przy wilgotności względnej pomiędzy 50% a 70%.

Szybkość karbonatyzacji warunkowana jest nie tylko możliwością dyfuzji CO₂ do wnętrza porów betonu [15]. Proces ten jest bardziej złożony i zależy przede wszystkim od:

- występowania związków powstających w wyniku hydratacji cementu i mogących reagować z CO₂ oraz od ich ilości,
- rozpuszczalności Ca(OH)₂ i łatwości jego przechodzenia do roztworu cieczy porowej,
- rozpuszczalności ditlenku węgla w wodzie zawartej w porach betonu i jego reakcji z Ca(OH)₂, NaOH, KOH oraz innymi składnikami betonu zdolnymi do reakcji z CO₂,
- zmniejszenia objętości porów w związku z powstaniem produktów hydratacji i karbonatyzacji.

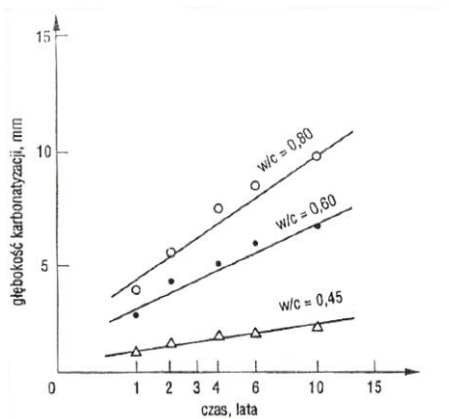
Reasumując, tempo karbonatyzacji regulowane jest rozmiarem i geometrią porów, ich nasyceniem wodą, rodzajem zastosowanego cementu oraz procesami chemicznymi zachodzącymi w porach betonu. Ponadto, uzależnione jest od czynników zewnętrznych: temperatury i stężenia ditlenku węgla w otoczeniu betonu.

Istnieje wiele empirycznych wzorów opisujących ilość zaabsorbowanego w procesie karbonatyzacji CO₂. Przykładową formułę podano poniżej (wzór 3):

$$a = 0,75 \cdot C \cdot CaO \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}} \quad (3)$$

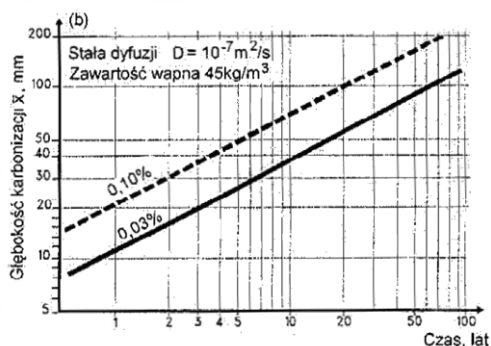
gdzie:

- a* – ilość ditlenku węgla zaabsorbowanego przez beton [kg/m³],
- C* – masa cementu portlandzkiego użytego na m³ betonu [kg],
- CaO* – procentowa zawartość CaO w cemencie (zwykle 65%) [-],
- M* – masa molowa CO₂ i CaO [g·mol⁻¹].



Rys. 1. Wykres zależności głębokości karbonatyzacji od stosunku w/c [10]

Fig. 1. Diagram of relationship between carbonation depth and w/c rate [10]



Rys. 2. Wpływ zewnętrznej koncentracji ditlenku węgla na szybkość karbonatyzacji. Obliczenia teoretyczne [4]

Fig. 2. The impact of external carbon dioxide on the rate of carbonation process. Theoretical computing [4]

Reasumując można stwierdzić, że proces karbonatyzacji (zgodny z prawem pierwiastka kwadratowego z czasu ekspozycji) ulega spowolnieniu w czasie. Dla każdego elementu można określić graniczny zasięg karbonatyzacji, poza którym beton jest w stanie wyjściowym (skład fazowy praktycznie identyczny ze stanem początkowym), karbonatyzacja obejmuje zatem tylko część przekroju poprzecznego elementu konstrukcji. Trzeba jednak pamiętać, że każda konstrukcja betonowa z czasem

przestaje pełnić swoje funkcje użytkowe i od tego momentu pojawia się problem zagospodarowania odpadu powstałego po wyburzeniu. Zastosowanie kruszenia jako metody utylizacji betonu odpadowego powoduje, że części, które stanowiły wnętrze przekroju elementów konstrukcji (np. ścian, słupów) zaczynają intensywnie karbonatyzować. Jednocześnie zwiększenie powierzchni właściwej przyczynia się do zwielokrotnienia ilości pochłanianego CO₂ z atmosfery, a tym samym pozytywnie wpływa na środowisko.

3. Materiały i metody

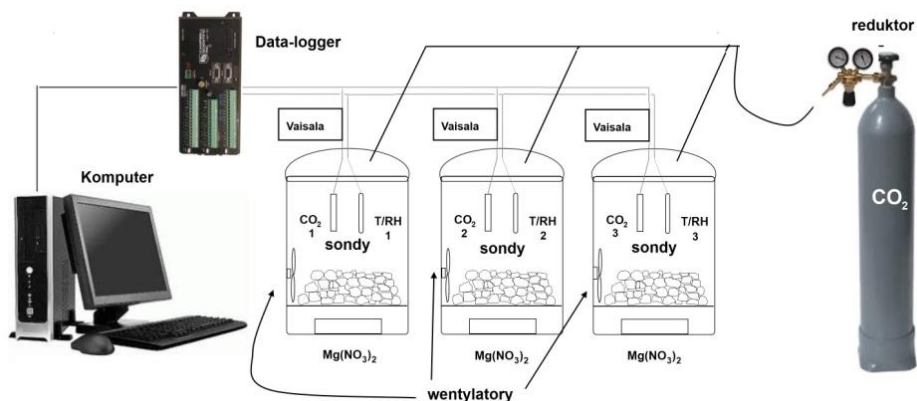
3.1. Badanie pochłaniania CO₂ w metodzie przyspieszonej.

Badania nad procesem karbonatyzacji kruszywa betonowego przeprowadzono w laboratorium Katedry Mechaniki Budowli i Budownictwa Rolniczego w ramach grantu N N305 356638 z wykorzystaniem metody przyspieszonej. W tym celu kolejne porcje kruszywa przeznaczone do analizy umieszczano w specjalnie zbudowanych eksykatorach. Szklane naczynia szczelnie połączone z aparaturą pomiarową w postaci rejestratora danych (CR 1000, Campbell Sci., USA) oraz komputera klasy PC wraz systemem zaworów elektromagnetycznych do kontrolowania ilości i ciśnienia CO₂. Elementem wyposażenia systemu była również butla z CO₂ do napełniania i wyrównywania stężenia gazu w eksykatorach. Ze względu na fakt, że ditlenek węgla jest gazem cięższym od powietrza wymagane było mieszanie gazu w eksykatorze za pomocą zamontowanych w tym celu wentylatorów (rys. 3).

Warunki, w których umieszczono próbki kruszywa (w eksykatorach) pozostały niezmiennie przez cały okres badania. Wzorując się na eksperymencie przeprowadzonym przez Engelsena i in. [3] ustalono stałą wartość wilgotności względnej wewnątrz eksykatora na poziomie 50–60% (wykorzystanie azotanu magnezu) oraz temperaturę 21°C±3°C. Szczelne naczynie napełniono następnie ditlenkiem węgla aż do momentu, gdy jego stężenie osiągnęło założony poziom 8%. Rejestrowano następnie spadek wartości CO₂ w czasie, co odpowiada intensywności pochłaniania tego gazu przez kruszywo. Pomiar i jego rejestracja następowały automatycznie. Po spadku stężenia do wartości około 0 ppm następowało ponowne napełnienie eksykatora do osiągnięcia maksymalnego stężenia CO₂ (8% objętościowo), po czym rozpoczynano pomiar. Cały

cykl powtórzono pięciokrotnie, aby porównać szybkość procesu sekwestracji CO_2 w kolejnych fazach badania.

Każdorazowo badanie przeprowadzono dla trzech prób tego samego kruszywa. Materiał wykorzystany do badań stanowiły próbki kruszywa recyklingowego otrzymane w wyniku skruszenia normowych, sześciennych kostek betonowych o różnych stosunkach w/c (0,4; 0,5; 0,65) oraz wymiarze frakcji 2/4; 6/8 i 12/16 mm.



Rys. 3. Aparatura do pomiaru stężenia CO_2 w eksykatorach – schemat

Fig. 3. Apparatus for measuring the concentration of CO_2 in desiccators – scheme

3.2. Karbonatyzacji w warunkach „naturalnego” stężenia CO_2

Doświadczenia nad przebiegiem procesu karbonatyzacji z zastosowaniem CO_2 o stężeniach dużo wyższych niż w warunkach naturalnych (100- 1000-krotnie wyższych) wśród wielu zalet – m.in. zakończenie procesu karbonatyzacji w krótkim okresie czasu – mają też wady, m.in. konieczność wykorzystania skomplikowanego sprzętu i jego wysokie koszty. Ponadto przy odnoszeniu się do warunków rzeczywistych powstaje problem innej dynamiki warunków – wilgotność względna w porach kamienia cementowego w wyniku procesu przyspieszonego wzrostu szybciej (produktem reakcji karbonatyzacji w porach betonu poza węglanem wapnia jest woda), a zatem równowaga ze środowiskiem zewnętrznym jest przesunięta w kierunku większego nasycenia porów wodą niż ma to miejsce przy atmosferycznym stężeniu CO_2 . Skutkiem tego przyspieszenie procesu karbonatyzacji przy większych stężeniach ditlen-

ku węgla jest mniejsze niż wynikałoby to ze stosunku stężeń w procesie przyspieszonym i w atmosferze. Z tego też względu w badaniach podjęto próbę oszacowania ilości ditlenku węgla pochłanianego przez jednostkową masę kruszywa betonowego przy naturalnym (lub zbliżonym do naturalnego) stężeniu tego gazu [18].

Kruszywo betonowe pozyskano poprzez rozkruszenie istniejących normowych, sześciennych kostek betonowych zaformowanych ok. 60 dni przed datą rozpoczęcia opisanego eksperymentu. Wykonany zgodnie z założoną recepturą beton zwykły charakteryzował się stosunkiem wodno-cementowym wynoszącym 0,55. Wyjściowy materiał poddano procesowi kruszenia, zrealizowanym za pomocą kruszarki szczękowej, a następnie segregacji na poszczególne frakcje przy użyciu przesiewacza z zestawem sit. Do badania wybrano 3 frakcje o wymiarach: 4/6 mm, 8/12 mm i 12/16 mm. Próbkę kruszyw o masie 3,0 kg umieszczano następnie w specjalnie przygotowanych do tego celu ażurowych koszykach z tworzywa sztucznego, zabezpieczonych od zewnątrz gęstą siatką aluminiową.

Tempo procesu karbonatyzacji uzyskanego kruszywa betonowego oceniano poprzez umieszczanie kolejnych próbek betonu w specjalnie skonstruowanej w tym celu komorze pomiarowej. Wzorowano się na systemach komór dynamicznych wykorzystywanych w mikrometeorologii do pomiarów wymiany gazowej pomiędzy powierzchnią ekosystemu a atmosferą [np. 6, 7]. W skonstruowanym systemie, pomiar zmian stężenia CO₂ w komorze, po jej zamknięciu, wykonywano analizatorem gazowym LI-820 (LICOR, USA).

Komora, o wymiarach 75x75 cm i wysokości 21,5 cm, wykonana została z białego PCV grubości 3 mm. Komora zamykana była pokrywą przezroczystą wykonaną z PLEXIGLASU o grubości 3 mm. W dolnej części pokrywy, nad krawędziami komory, umieszczono neoprenową uszczelkę mającą zapewnić szczelność całego systemu. Celem całkowitego wyeliminowania potencjalnych przecieków, na krawędziach pokrywy zamontowano 8 klipsów, którymi domykano komorę.

Aby utrzymać homogeniczność powietrza w całej objętości komory powietrze w jej wnętrzu mieszano za pomocą wentylatora (Sunon, MagLev, Taiwan) o mocy 1,4 W. Wentylator umieszczono w pozycji horyzontalnej w jednym z narożników komory. Do wyrównania ciśnienia atmosferycznego między otoczeniem, a wnętrzem komory (co ma istotne znaczenie zwłaszcza podczas zamykania komory) wykorzystano układ

stosowany w komorach dynamicznych [np. 6], składający się z otwartego na dwóch końcach wężyka z polipropylenu długości 1,5 m, z którego jeden koniec znajdował się wewnątrz, a drugi na zewnątrz komory. W górną powierzchnię komory wmontowano na stałe teflonowy wąż wlotowy i wylotowy analizatora gazowego zakończony złączką typu Bulkhead $\text{Ø}6$ mm, produkcji Swagelok, USA (rys. 4).



Rys. 4. System pomiarowy wykorzystywany w badaniu karbonatyzacji kruszywa betonowego

Fig. 4. Measurement system used in concrete aggregates carbonation experiment

W skonstruowanym nowatorskim systemie pomiarowym, powietrze krążyło w układzie zamkniętym pomiędzy komorą a analizatorem gazowym znajdującym się w zewnętrznej walizce kontrolno-pomiarowej [5, 6]. W skład systemu kontrolno-pomiarowego wchodził: analizator gazowy LI-820 (LICOR, USA), bezszczotkowa pompka membranowa typu: 5002 (RIETSCHLE THOMAS, USA), przepływomierz GFM17A-VADL2-A0A (Aalborg, USA), rejestrator danych CR1000 (Campbel Sci., USA) oraz system zasilania w postaci dwóch akumulatorów żelowych 12V.

Cały zestaw pomiarowy przetestowano pomyślnie pod kątem szczelności. Podczas testów szczelności, stężenie CO_2 w komorze podniesiono do ok 1300 ppm i kontrolowano zmiany stężenia gazu wewnątrz komory w czasie z częstotliwością raz na 5 sekund. Test trwał 5 godzin 30 min, a zaobserwowana zmiana stężenia CO_2 nie przekraczała 2 ppm/h, co stanowi dla całego okresu pomiaru 0,86% stężenia wyjściowego (rys. 5).

Ocenę tempa procesu karbonatyzacji kruszywa betonowego przeprowadzono w wentylowanym pomieszczeniu, przy średnim stężeniu CO₂ w powietrzu 1100 ppm i temperaturze powietrza 20°C, przy wilgotności względnej powietrza 50%. Po odpowiednim podłączeniu i przygotowaniu aparatury pomiarowej koszyki z kruszywem betonowym umieszczano wewnątrz komory, po czym natychmiast delikatnie nakładano pokrywę i zapinano wszystkie klipsy. Ze względu na nowatorski charakter badań oraz brak dostępnej wiedzy na temat właściwej metodyki pomiaru eksperyment przeprowadzono do momentu uzyskania zerowej lub zbliżonej do zera wartości stężenia CO₂ we wnętrzu komory. Po uzyskaniu założonego poziomu stężenia gazu w komorze zdejmowano pokrywę i pozostawiano komorę otwartą na okres około 5 minut w celu jej przewietrzenia (wentylator pozostawał włączony przez cały czas). Po przewietrzeniu komory, umieszczano w niej kolejną próbkę kruszywa i powtarzano całą sekwencję.

Jako miarę absorpcji CO₂ przez kruszywo betonowe przyjęto strumień tego gazu wyliczony na podstawie liniowej zmiany stężenia CO₂ we wnętrzu komory w czasie pomiaru. Strumień liczono za pomocą wzoru wykorzystywanego w systemach komór zamkniętych wg Kreeb [9](wzór 4), z tym że na potrzeby niniejszego eksperymentu, strumień odnoszono do jednostki masy betonu umieszczonego w komorze, a nie do jednostki powierzchni przez którą zachodzi wymiana gazowa. Jako strumień należy rozumieć ilość gazu pochłoniętego przez jednostkę masy kruszywa betonowego w jednostce czasu (wymiar mg kg⁻¹·d⁻¹).

$$F = \frac{M_{CO_2} \cdot V \cdot 10^{-6}}{RTppm \cdot M_{betonu}} \cdot \frac{(-dc_{CO_2})}{dt} \quad (4)$$

gdzie:

V – pojemność komory, [l]

M_{betonu} – masa próbki kruszywa, [kg]

t – czas przyjęty do obliczeń, [s]

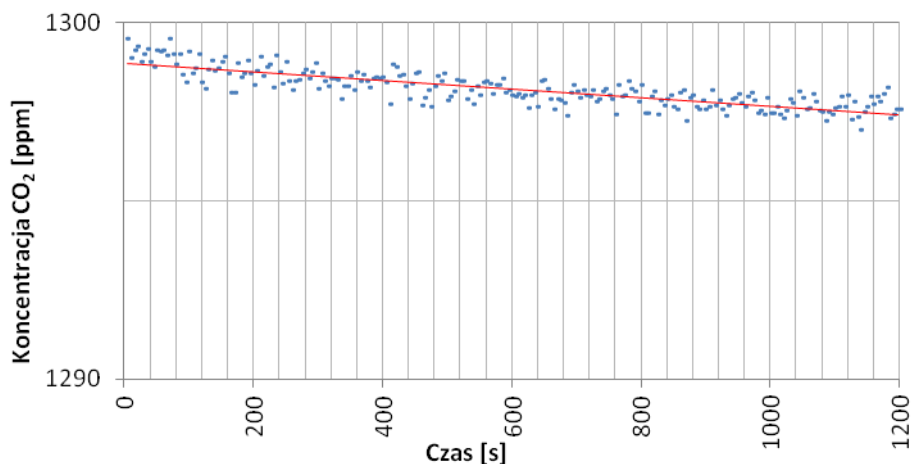
M_{CO_2} – masa molowa CO₂ (44 000) [mg mol⁻¹]

c_{CO_2} – stężenie CO₂, [ppm]

R – stała gazowa, $\cong 0.0821$ [l·atm·K⁻¹]

T – temperatura, [K]

p – ciśnienie powietrza, [1·atm]



Rys. 5. Zmiana stężenia CO₂ podczas 20 min od zamknięcia komory

Fig. 5. CO₂ concentration changes within 20 min from chamber closure

Celem oceny zmian tempa procesu karbonatyzacji w miarę upływu czasu, wielkość strumieni zaabsorbowanego CO₂ obliczono dla krótkich 60 sekundowych serii pomiarowych w pierwszej minucie oraz 5, 10 i 15 minut po rozpoczęciu pomiarów. Założono, że w analizowanych 60-sekundowych okresach czasu zmiany stężenia CO₂ w komorze mają charakter liniowy.

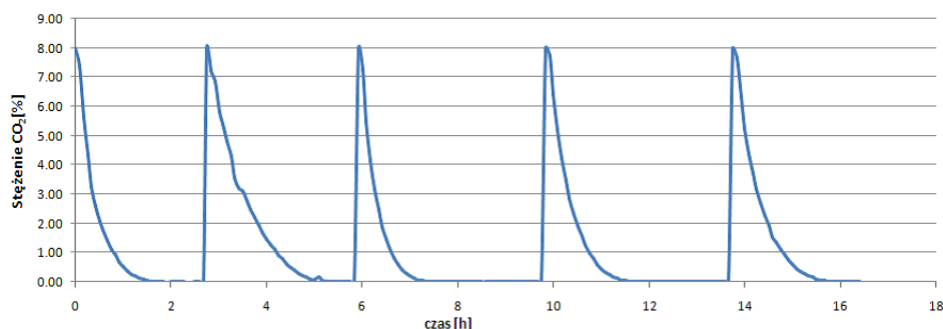
4. Wyniki badań

4.1. Metoda przyspieszona

W tym wariancie zbadano możliwości pochłaniania ditlenku węgla przez betonowe kruszywo recyklingowe otrzymane z betonów o wskaźniku w/c równym: 0,4; 0,5 i 0,65 oraz frakcji: 2/4; 6/8; 12/16 mm. Kruszywo zostało poddane pięciokrotnemu wtłoczeniu CO₂ o stężeniu 8%. Wyniki zmian stężenia CO₂ w eksykatorze dla przykładowych rodzajów kruszyw przedstawiono na rys. 6 i 7. Kompletny zestaw wyników dla wszystkich analizowanych wariantów przedstawiono w tabeli 1. Analiza czasów trwania poszczególnych cykli pomiarowych, jak i całkowitego czasu trwania badania dla poszczególnych kruszyw, pozwoliła na porównanie ich zdolności do pochłaniania ditlenku węgla w wyniku procesu karbonatyzacji.

Tabela 1. Zestawienie czasów pochłaniania CO₂ przez kruszywo betonowe
Table 1. Time statement of CO₂ absorption by the concrete recycled aggregates

Lp.	Wskaźnik woda-cement (w/c)	Fracja kruszywa [mm]	Czasy pochłaniania CO ₂ w kolejnych cyklach [h]					Całkowity czas 5 cykli [h]
			1	2	3	4	5	
1	0.4	2/4	2,7	3,1	3,8	3,8	2,7	16,1
2	0.4	12/16	7,0	6,3	9,2	12,0	16,0	50,5
3	0.5	2/4	3,5	5,1	2,0	2,9	6,4	19,9
4	0.5	6/8	3,6	3,7	3,1	4,8	6,3	21,4
5	0.5	12/16	7,2	6,6	8,0	12,3	21,8	55,9
6	0.65	2/4	2,3	3,2	2,8	3,7	6,0	17,9
7	0.65	6/8	5,1	3,4	6,4	24,0	129,6	168,5
8	0.65	12/16	5,8	3,9	6,9	24,7	182,1	223,3

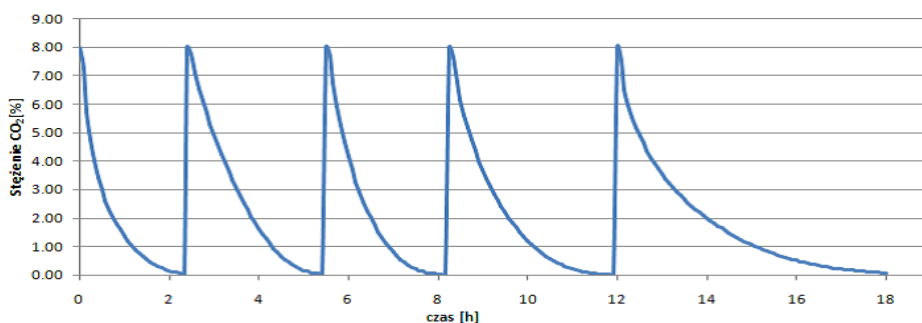


Rys. 6. Pochłanianie CO₂ przez betonowe kruszywo recyklingowe frakcji 2/4 mm o najniższym stosunku w/c (0,4) w pięciu cyklach

Fig. 6. CO₂ absorption by the concrete recycled aggregates with grain sizes of 2/4 mm and the lowest w/c ratio (0,4) in five cycles

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić można nielinowość procesu karbonatyzacji oraz spadek tempa tego procesu w czasie miarę upływu czasu. Porównanie czasów trwania spadku stężenia ditlenku węgla (tabela 1), w wyniku jego pochłaniania przez próbki betonowego kruszywa, o tę samą wartość w cyklu 1 i 5 dla wszystkich próbek potwierdza postawioną powyżej tezę. Najdłuższy czas, wynoszący ponad 182 godziny zaobserwowano w piątym cyklu dla próbki kruszywa

o wymiarach 12/16 mm, pozyskanego z betonu o najwyższym w/c (0,65). Największym tempem pochłaniania wykazała się próbka kruszywa betonowego tego samego rodzaju o najmniejszym rozmiarze ziaren (2/4) w pierwszym cyklu badania. Analiza całkowitego czasu 5 cykli pozwala stwierdzić, że najefektywniej CO₂ jest pochłaniany przez frakcje kruszywa o najmniejszym stosunku wody do cementu w odniesieniu do wszystkich frakcji. Odwrotnie sytuacja przedstawia się dla wyższych wartości w/c. W każdej grupie próbek o tym samym stosunku w/c frakcje o najmniejszym wymiarze absorbują CO₂ najszybciej, a największe najwolniej. Średnie tempo karbonatyzacji zaobserwować można w przypadku ziaren o wymiarach 6/8 mm.



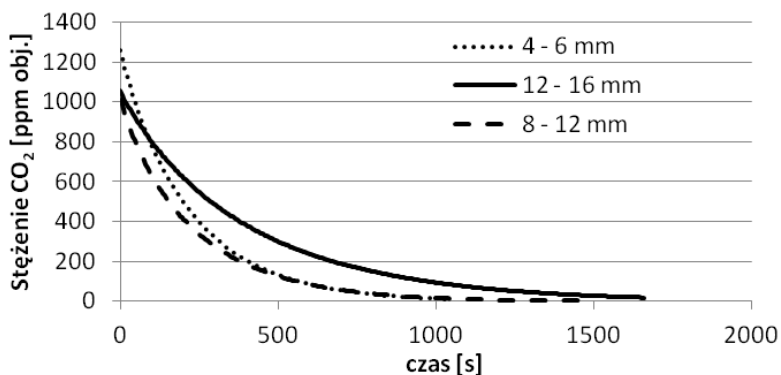
Rys. 7. Pochłanianie CO₂ przez betonowe kruszywo recyklingowe frakcji 2/4 mm o najwyższym w/c (0,65) w pięciu cyklach

Fig. 7. CO₂ absorption by the concrete recycled aggregates with grain sizes of 2/4 mm and the highest w/c ratio (0,65) in five cycles

4.2. Karbonatyzacja w warunkach ‘naturalnego’ stężenia CO₂

Wykonane w ramach tego nowatorskiego sposobu pomiaru zmiany stężenia CO₂ w czasie miały posłużyć przede wszystkim do oceny możliwości zbadania procesu karbonatyzacji w warunkach zbliżonych do naturalnych (przy stężeniu ditlenku węgla dookoła 3-krotnie wyższym od poziomu rzeczywistego). Do badań wykorzystano kruszywo betonowe pozyskane ze świeżego (wiek ok. 2 miesiące) betonu zwykłego (w/c około 0,55) o trzech różnych wielkościach frakcji: 4/6 mm, 8/12 mm, 12/16 mm. Ze względów metodycznych nie udało się uzyskać jednakowego stężenia wyjściowego CO₂ dla każdej z próbek. Zakładamy jednak, że różnice te miały niewielki wpływ na tempo badanego procesu, który

bardziej zależy od granulacji badanego kruszywa betonowego, niż od początkowego stężenia CO_2 (w zakresie stężeń początkowych CO_2 występujących podczas eksperymentu). Na podstawie zmierzonych wartości wykreślono krzywe zmiany stężenia CO_2 w czasie, których wykładniczy charakter obrazuje zmniejszającą się w miarę upływu czasu absorpcję tego gazu przez kruszywo betonowe (rys. 8).



Rys. 8. Zmiany stężenia CO_2 pochłanianego w procesie karbonatyzacji przez różne frakcje kruszyw jednego rodzaju betonu

Fig. 8. Changes in CO_2 concentration absorbed in carbonation process by different grain sizes of one concrete type

Zmiany tempa absorpcji CO_2 przez kruszywo betonowe, wyrażone poprzez wartości strumieni CO_2 , w miarę upływającego czasu przedstawiono w tabeli 2.

Przedstawione wyniki pozwalają stwierdzić, że strumień ditlenku węgla pochłanianego przez kruszywo betonowe w początkowym etapie procesu karbonatyzacji dla wybranego rodzaju betonu zwykłego jest największy dla frakcji o najmniejszym wymiarze ziaren (4–6 mm). Odpowiednio mniejsza wartość CO_2 absorbowana jest przez kruszywa o większej granulacji, a najmniejszy obliczony strumień charakteryzuje granulację największą. Ilość ditlenku węgla, jaką jest w stanie pochłonąć w tym okresie kruszywo najdrobniejsze, jest ponad dwukrotnie wyższa od wartości obliczonej dla kruszywa grubszego. Różnice pomiędzy granulacjami 4–6 mm a 8–12 mm są tu niewielkie. Podobnie jak w przypadku badań metodą przyspieszoną, pomimo zdecydowanie krótszego czasu

pomiaru, da się zauważyć jednak nieliniowy charakter opisywanego procesu karbonatyzacji.

Tabela 2. Zmiana wielkości strumieni CO₂ zaabsorbowanego przez kruszywo betonowe w pierwszej, piątej, dziesiątej i piętnastej minucie eksperymentu
Table 2. Changes of CO₂ fluxes absorbed by the concrete aggregates in the first, fifth, tenth and fifteenth minutes of the experiment

Czas	Fracje kruszyw	Stężenie początkowe CO ₂ (C _p)	Stężenie końcowe CO ₂ (C _k)	Różnica stężeń CO ₂ w czasie (dc/dt)	Strumień CO ₂ (F)
		[ppm]	[ppm]	[ppm/s]	[mg/kg s]
0–60	4–6 mm	1255,2	932,98	-5,37	-3,94
	8–12 mm	1008,7	750,8	-4,30	-3,16
	12–16 mm	1058,6	887,3	-2,86	-2,10
300–360	4–6 mm	319,0	243,4	-1,26	-0,93
	8–12 mm	843,6	419,26	-1,07	-0,78
	12–16 mm	216,1	171,3	-0,75	-0,55
600–660	4–6 mm	64,4	50,2	-0,25	-0,19
	8–12 mm	235,9	205,71	-0,50	-0,37
	12–16 mm	51,8	40,4	-0,19	-0,14
900–960	4–6 mm	16,5	12,4	-0,07	-0,05
	8–12 mm	117,9	102,33	-0,26	-0,19
	12–16 mm	10,9	8,3	-0,05	-0,031

5. Dyskusja

Opisane w części wynikowej zależności intensywności absorpcji atmosferycznego CO₂ od czynników związanych bezpośrednio z charakterystyką pozyskanych z betonu kruszyw: stosunkiem wody do cementu oraz rozmiaru ziaren (frakcji), są podobne do opisanych w literaturze. W pracy Engelsena i in. [3] we wnioskach podano, że wskaźnik w/c był czynnikiem decydującym o zdolności betonu do pochłaniania ditlenku węgla. Najwyższa wartość w/c oznaczała najwyższy poziom karbonatyzacji, a tym samym największą ilość pochłoniętego CO₂ oraz fakt, iż frakcje grubsze (> 8 mm) ulegały procesowi karbonatyzacji znacznie wolniej [2].

Najprawdopodobniej większe tempo pochłaniania CO₂ kruszyw drobnych wynika ze znacznego zwiększenia powierzchni czynnej zaczynu cementowego zdolnego do karbonatyzacji, w stosunku do tych o większych wymiarach. Ponadto, w przypadku większych ziaren uwydatnia się wpływ zawartości kruszyw naturalnych- frakcja najniższa nie zawiera już ziaren żwiru, które zmniejszają udział zaczynu w masie próbki. W obu wariantach badań, wpływ rozmiaru ziaren na wielkość absorpcji był podobny.

Spadek tempa pochłaniania CO₂ w eksperymencie z podwyższonym stężeniem tego gazu w 5-tym cyklu, w porównaniu z początkiem badania może wskazywać na „zatykanie” powierzchniowych warstw ziaren kruszywa powstającym w wyniku karbonatyzacji CaCO₃, a tym samym utrudnieniu dyfuzji ditlenku węgla do wnętrza porów. Ponadto, ilość dostępnego Ca(OH)₂ (oraz innych związków zdolnych do reakcji z CO₂) niezbędnego do przeprowadzenia reakcji karbonatyzacji ulega sukcesywnemu zmniejszaniu w miarę upływu czasu.

6. Wnioski

Analiza wyników intensywności pochłaniania ditlenku węgla przez betonowe kruszywo z recyklingu w metodzie przyspieszonej i przy zbliżonym do naturalnego stężeniu CO₂ pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

1. W obu metodach proces karbonatyzacji, opisany krzywą spadku stężenia CO₂ w czasie, ma charakter wykładniczy (nieliniowy). Ponadto w pierwszym wariantcie porównanie czasu trwania pierwszego i ostatniego cyklu pozwala stwierdzić spowolnienie procesu w miarę jego postępu.
2. W czasie badań uzyskano zależności intensywności procesu od wymiaru frakcji oraz stosunku w/c podobne do tych, opisanych w literaturze.
3. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem rozmiaru ziaren kruszywa, we wszystkich analizowanych wariantach stosunku w/c, maleje ich zdolność do absorpcji CO₂ w procesie karbonatyzacji.
4. Przeprowadzenie pomiaru intensywności pochłaniania ditlenku węgla przy niemal naturalnym stężeniu tego gazu, wbrew przypuszczeniom, okazało się możliwe.

5. Zastosowana po raz pierwszy metoda dynamicznych komór zamkniętych do badania procesu karbonatyzacji kruszyw betonowych przy zbliżonym do naturalnego stężeniu CO₂ dała dobre rezultaty, porównywalne z tymi osiąganymi w metodzie przyspieszonej.
6. Wymagana jest dalsza, dogłębna analiza uzyskanych wyników, jak również przeprowadzenie badań metodą „naturalną” na większą skalę.

Literatura

1. **Aitcin P.:** *Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow.* Cement and Concrete Research, 30, 1349–1359 (2000).
2. **Ajdukiewicz, A. i Kliszczewicz, A.:** *Recykling betonu konstrukcyjnego.* Inżynier budownictwa nr 2 i 3, 65–69, 61–64 (2009).
3. **Engelsen J. C.:** *Carbon dioxide uptake in demolished and crushed concrete.* Nordic Innovation Centre, 2005.
4. **Fagerlund G.:** *Trwałość konstrukcji betonowych.* Arkady, Warszawa, 1997.
5. **Jasiczak J.:** *Przeróbka i zagospodarowanie odpadów betonowych i żelbetowych.* XXI Poznańskie Dni Techniki, Materiały Konferencyjne, Zorganizowana gospodarka odpadami, to czyste i higieniczne warunki życia naszej społeczności. Poznań, 1999.
6. **Juszczyk R., Humphreys E., Acosta M., Michalak-Galczyńska M., Kayzer D., Olejnik J.:** *Ecosystem respiration in a heterogeneous temperate peatland and its sensitivity to peat temperature and water table depth.* Plant and Soil, 10.1007/s11104-012-1441-y, 2012.
7. **Juszczyk R., Acosta M., Olejnik J.:** *Comparison of daytime and nighttime Ecosystem Respiration measured by the closed chamber technique on a temperate mire in Poland.* Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 21, No. 643–658 (2012).
8. **Kjellsen K.O. i in.:** *The CO₂ balance of concrete in a life cycle prospective.* Nordic Innovation Centre, 2005.
9. **Kreeb K.H.:** *Methoden zur Pflanzenökologie und Bioindikation;* Gustav Fischer Verlag, Stuttgart; 2. Aufl., 1990.
10. **Kurdowski W.:** *Chemia Cementu i Betonu.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010.
11. **Mądrawski J.:** *Utylizacja odpadów budowlanych jako element racjonalnego kształtowania środowiska.* Poznań: Rozprawa doktorska, 2003.
12. **Ministerstwo Środowiska:** *Krajowy Plan Rozdziału Uprawnień do Emisji CO₂ na lata 2008–2012.* Warszawa, 2006.
13. **Neville A.M.:** *Właściwości betonu.* Kraków, Polski Cement Sp. z o.o., 518–527 (1977) (nowe wydanie 2000).

14. **Rzeczyński, B.:** *Logistyka odpadów budowlanych*. Logistyka a jakość nr 1, styczeń, 2003.
15. **Ściślewski Z.:** *Ochrona konstrukcji żelbetowych*. Arkady, Warszawa, 39–54, 1999.
16. **Tarkowski R.:** *Geologiczna sekwestracja CO₂*. Studia, Rozprawy, Monografie, 132, IGSMiE Kraków, 1–120 (2005).
17. **Uliasz-Bocheńczyk A. i Mokrzycki E.:** *Możliwość ograniczenia emisji CO₂ w przemyśle cementowym*. Polityka Energetyczna, tom 7, 555–564 (2004).
18. **Ziemblińska K.:** *Ocena wpływu czynników atmosferycznych na tempo procesu karbonatyzacji betonowego kruszywa z recyklingu w warunkach naturalnych i kontrolowanych*. praca magisterska, Poznań, 2012.

Traditional and Alternative Methods of Assessment of Carbon Dioxide Sequestration Process by Recycled Concrete Aggregates

Abstract

One of the way of carbon dioxide sequestration is concrete carbonation process. In this paper an assessment of the CO₂ absorption abilities of the recycled concrete aggregates is presented. Analyses have been carried out both with an accelerated method, wherein the concrete aggregates placed in closed chambers under controlled conditions were exposed to the air composed of 8% CO₂, and at the ambient atmospheric carbon dioxide concentration. This is the first innovative study where the intensity of the carbonation process was assessed at the ambient CO₂ concentration level by means of the closed dynamic chamber technique which is commonly applied in studies of greenhouse gases exchange between the ecosystem and the atmosphere.

The recycled aggregates made from concretes with different water to cement ratio (0.40, 0.50, 0.55 and 0.65) and grain sizes (2/4, 6/8, 12/16 and 4/6, 8/12, 12/16 mm) were tested in our study. The results confirmed that carbonation rate increases with increasing water to cement ratio, whereas decreases with an increase of the aggregates fraction size. As determined by measurements carried out with the closed dynamic chamber system, the recycled concrete aggregates absorbed from 1.48 to 3.56 mg kg⁻¹ s⁻¹ of CO₂ at the ambient carbon dioxide concentration level dependently on the aggregates characteristics.