

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 21**  
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok VIII**

**Warszawa–Opole 2015**

---

*KATARZYNA ŁASKAWIEC\**

*MAŁGORZATA PIOTROWICZ\*\**

*PIOTR ROMANOWSKI\*\*\**

*PIOTR WOYCIECHOWSKI\*\*\*\**

## Potencjał sekwestracyjny CO<sub>2</sub> w betonach kruszywowych

**Słowa kluczowe:** węgiel, potencjał sekwestracji, beton, środowisko.

Oddziaływania dwutlenku węgla na efekt cieplarniany są jednym z głównych zagadnień związanych z ochroną środowiska. Dwutlenek węgla występuje w atmosferze ziemskiej przy standardowej temperaturze i ciśnieniu. Spalanie paliw kopalnych i wycinki lasów to główne działania człowieka, które przyczyniają się do wzrostu stężenia dwutlenku węgla na ziemi. Emitery dwutlenku węgla to naturalne gorące źródła, wulkany, gejzery i rośliny. Ponieważ globalne ocieplenie stało się jednym z najważniejszych problemów, podejmują się prace badawcze mające na celu rozwój technologii, które będą wspierać redukcję stężenia CO<sub>2</sub> w atmosferze. Większość badań związanych z karbonatyzacją ograniczają się do jego wpływu na korozję stali zbrojeniowej i przewidywania żywotności konstrukcji żelbetonowych. W artykule przedstawiono badania mające na celu określenie potencjału sekwestracji CO<sub>2</sub> dla różnych odmian betonów wraz ze szczegółową analizą tego procesu.

### 1. Wstęp

Jednym z najważniejszych tematów dotyczących ochrony środowiska jest antropogeniczna emisja dwutlenku węgla, czynnik odpowiedzialny za efekt cieplarniany.

Dwutlenek węgla jest gazem występującym w atmosferze ziemskiej przy standardowej wartości temperatury i ciśnienia. Główne działania człowieka, które przyczyniają się do wzrostu jego stężenia w atmosferze ziemskiej, to spalanie

---

\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, k.laskawiec@icimb.pl

\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, m.piotrowicz@icimb.pl

\*\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, p.romanowski@icimb.pl

\*\*\*\* Dr hab. inż., Politechnika Warszawska, p.woyciechowski@il.pw.edu.pl

paliw kopalnych, a także niszczenie lasów. Do naturalnych emiterów dwutlenku węgla należą wulkany, gorące źródła, gejzery oraz rośliny. Obieg naturalny dwutlenku węgla w przyrodzie obejmuje przede wszystkim pobieranie go przez rośliny zielone w procesie fotosyntezy i oddawanie do atmosfery poprzez oddychanie roślin, zwierząt, ludzi oraz rozpuszczanie CO<sub>2</sub> w wodach oceanicznych i odparowywanie. Zjawiska te pozostają w przyrodzie we względnej równowadze. Jednak emisja CO<sub>2</sub> spowodowana działalnością człowieka jest o ok. 130 razy większa niż w warunkach naturalnych. Wraz ze wzrostem stężenia CO<sub>2</sub> w atmosferze pojawiły się wątpliwości na temat globalnego ocieplenia, związanych z tym zmian klimatycznych, a także wpływu tych zmian na człowieka. Średnie stężenie CO<sub>2</sub> wzrosło z 280 ppm na początku rewolucji przemysłowej (ok. 150 lat temu) do 380 ppm obecnie [1–2]. Ponieważ globalne ocieplenie stało się teraz jedną z najważniejszych kwestii, wymusza to opracowanie technologii, które pomogą w redukcji stężenia CO<sub>2</sub> w atmosferze.

Nauka, jako jedną z dróg redukcji stężenia dwutlenku węgla w atmosferze, proponuje nasycanie materiałów cementowych, tj. proces sekwestracji. Zagadnienie to stanowi obecnie istotny problem rozważany w cyklu życia betonu, co związane jest z faktem, że produkcja cementu, głównego składnika betonu, odpowiada za ok 5–7% antropogenicznej emisji dwutlenku węgla. Zdecydowana większość emisji CO<sub>2</sub> podczas produkcji betonu pochodzi z produkcji cementu: wypalania kamienia wapiennego (~ 50%) oraz spalania zużytych w piecu obrotowym paliw (~ 50%).

Podczas debat dotyczących wpływu działalności człowieka na środowisko rzadko rozpatruje się pochłanianie (sekwestrację) dwutlenku węgla z atmosfery poprzez materiały wyprodukowane z cementu. Proces ten możliwy jest z uwagi na karbonatyzację, reakcję, która zachodzi zarówno podczas użytkowania tych materiałów, jak i po ich gruzowaniu [3–5].

Karbonatyzacja jest przeważnie rozpatrywana jako mechanizm wpływający negatywnie na trwałość, gdyż obniża pH betonu, co z kolei powoduje depasywację stali zbrojeniowej i w efekcie jej korozję. Rzeczywiście, wiele konstrukcji betonowych, wystawionych na działanie surowych warunków otoczenia, jest projektowanych z uwzględnieniem wymagań normowych dla klas ekspozycji XC, tj. tak aby uniknąć korozji zbrojenia wywołanej karbonatyzacją. Jednakże w niektórych specjalnych odmianach betonu, karbonatyzacja jest tak mała, że staje się inżyniersko nieistotna (betony o wysokiej wytrzymałości i wysokowartościowe).

## 2. Cel i zakres badań

Celem badań było oszacowanie potencjału sekwestracyjnego betonów kruszywowych.

Do badań wykonano próbki betonu z kruszywem:

- 1) naturalnym, kruszywem naturalnym jest piasek i żwir frakcjonowany o frakcji 2–4 i 4–8 mm,
- 2) pochodzenia sztucznego, którym jest kruszywo lekkie Pollytag o frakcji 1–5 i 4–8 mm,
- 3) z recyklingu, którym jest gruz betonowy o frakcji 2–8 mm.

Zaprojektowane składy mieszanek betonowych (beton kruszywowy) podano w tabeli 1.

Tabela 1

*Receptury i właściwości mieszanek betonowych*

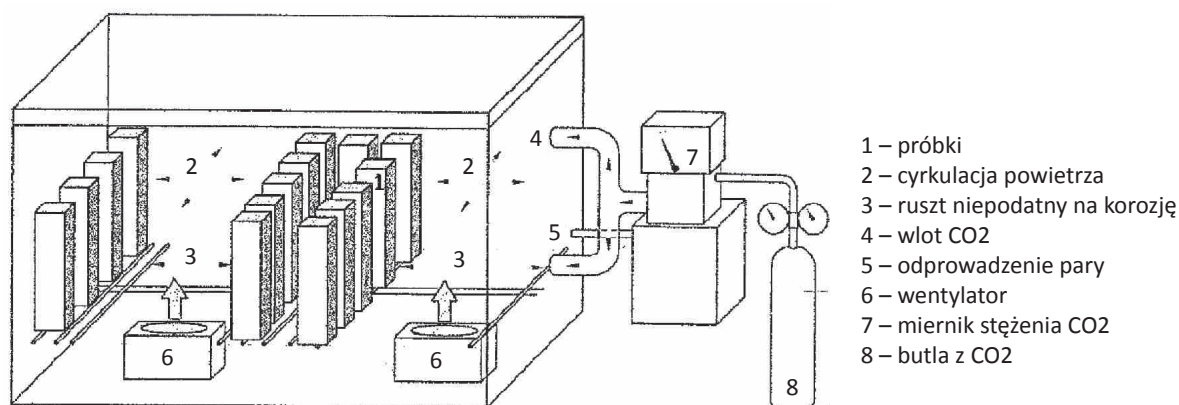
| Surowce                        | Skład [% masowy]                 |                                 |                                    |
|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
|                                | beton z kruszywem naturalnym (Z) | beton z kruszywem sztucznym (L) | beton z kruszywem z recyklingu (G) |
| CEM I 32,5 R                   | 12,9                             | 16,5                            | 12,9                               |
| Piasek 0–2                     | 30,6                             | 28,4                            | 31,4                               |
| Żwir 2–4                       | 16,5                             | –                               | –                                  |
| Żwir 4–8                       | 31,4                             | –                               | –                                  |
| Pollytag 1–5                   | –                                | 7,1                             | –                                  |
| Pollytag 4–8                   | –                                | 35,4                            | –                                  |
| Gruz 2–8                       | –                                | –                               | 47,1                               |
| Woda                           | 8,6                              | 12,6                            | 8,6                                |
| Właściwości mieszanek          |                                  |                                 |                                    |
| Konsystencja, opad stożka [mm] | 80                               | 10                              | 10                                 |
| Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]   | 2340                             | 1800                            | 2310                               |

Źródło: Opracowanie własne.

Próbki betonu o wymiarach 100 x 100 x 100 mm po dobie dojrzewania w formach, rozformowano i pielęgnowano przez 28 dni (zgodnie z normą PN-EN 12390-2:2011 [6]). Następnie przechowywano je w laboratorium ( $T = 20 \pm 5^\circ\text{C}$ ) przez 14 dni.

Próbki z betonu kruszywowego po okresie pielęgnacji i sezonowania podzielono na 3 serie. Pierwszą serię próbek umieszczono w laboratorium ( $T = 20 \pm 5^\circ\text{C}$ ), drugą w komorze wilgotnościowej ( $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH} = 50 \pm 5\%$ ) oraz trzecią w komorze karbonatyzacyjnej (stężenie  $\text{CO}_2 = 4 \pm 0,5\%$  [7],  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH} = 55 \pm 5\%$ ; ryc. 1). Czas ekspozycji wyniósł 6 miesięcy.

Badanie przyspieszonej odporności na karbonatyzację przeprowadzono według procedury podanej w projekcie normy CEN/TS 12390-12 [7].



Ryc. 1 Schemat komory do przyspieszonych badań karbonatyzacji [3]

### 3. Ocena postępu karbonatyzacji betonu

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie w różnych terminach i w różnych warunkach przechowywania próbek, w tym wyniki umożliwiające ocenę wpływu karbonatyzacji na wytrzymałość.

Tabela 2

#### Właściwości betonów

| Rodzaj betonu                      | Średnia wytrzymałość [MPa] |   |  |  |
|------------------------------------|----------------------------|---|--|--|
|                                    | 28 dniowa                  | po 6 miesiącach przechowywania w laboratorium | po 6 miesiącach przechowywania w komorze wilgotnościowej | po 6 miesiącach przechowywania w komorze karbonatyzacyjnej |
| Beton z kruszywem naturalnym (Z)   | 17,00                      | 18,50   | 18,10  | 25,44  |
| Beton z kruszywem sztucznym (L)    | 25,10                      | 26,70   | 28,00  | 33,81  |
| Beton z kruszywem z recyklingu (G) | 23,40                      | 24,90   | 21,10  | 32,77  |

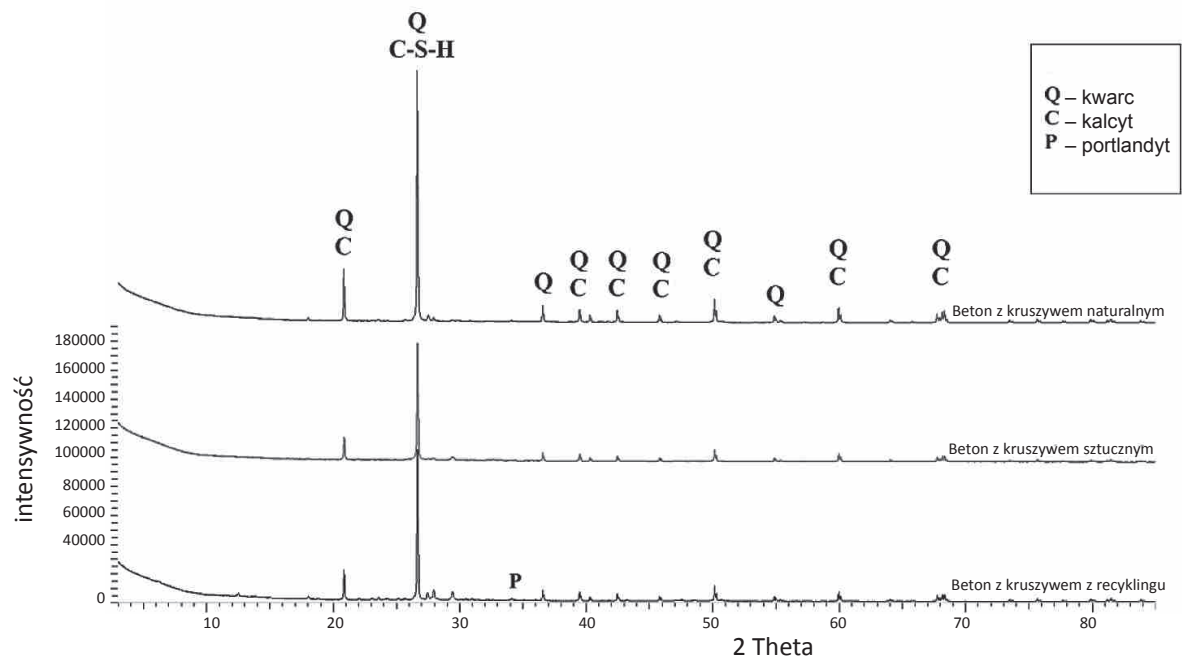
Źródło: Opracowanie własne.

Po 6 miesiącach przechowywania próbek zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i w komorze wilgotnościowej średnia wytrzymałość na ściskanie wszystkich przechowywanych próbek betonu jest porównywalna ze średnią 28-dniową wytrzymałością na ściskanie.

Po 6 miesiącach przechowywania w komorze starzeniowej wytrzymałość na ściskanie wzrosła średnio o ok. 40%. Tłumaczyć można to tym, iż powstała w porach betonu skryształizowana struktura CaCO<sub>3</sub> tworzy dodatkowy szkielet, który wpływa na poprawę właściwości mechanicznych badanych betonów.

W celu oceny postępu procesu karbonatyzacji wykonano badania zawartości węgla i analizę XRD betonów przechowywanych w komorze karbonatyzacyjnej.

Analizę składu mineralnego próbki wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej w układzie Bragg-Brentano na dyfraktometrze Bruker-AXS D8 DAVINCI, wyposażonym w lampę z anodą miedzianą. Dyfraktogramy zostały zarejestrowane w zakresie kątowym od 3 do 85° 2θ (Cu Kα), krok pomiarowy 0,02° oraz czas pomiaru: 4 s/krok (ryc. 2). Fazową ilościową analizę rentgenowską przeprowadzono metodą Rietvelde (tab. 3).



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Dyfraktogramy betonów kruszywowych po 6 miesiącach przechowywania w komorze karbonatyzacyjnej

T a b e l a 3

Zidentyfikowane wybrane fazy krystaliczne betonów kruszywowych po 6 miesiącach przechowywania w komorze karbonatyzacyjnej

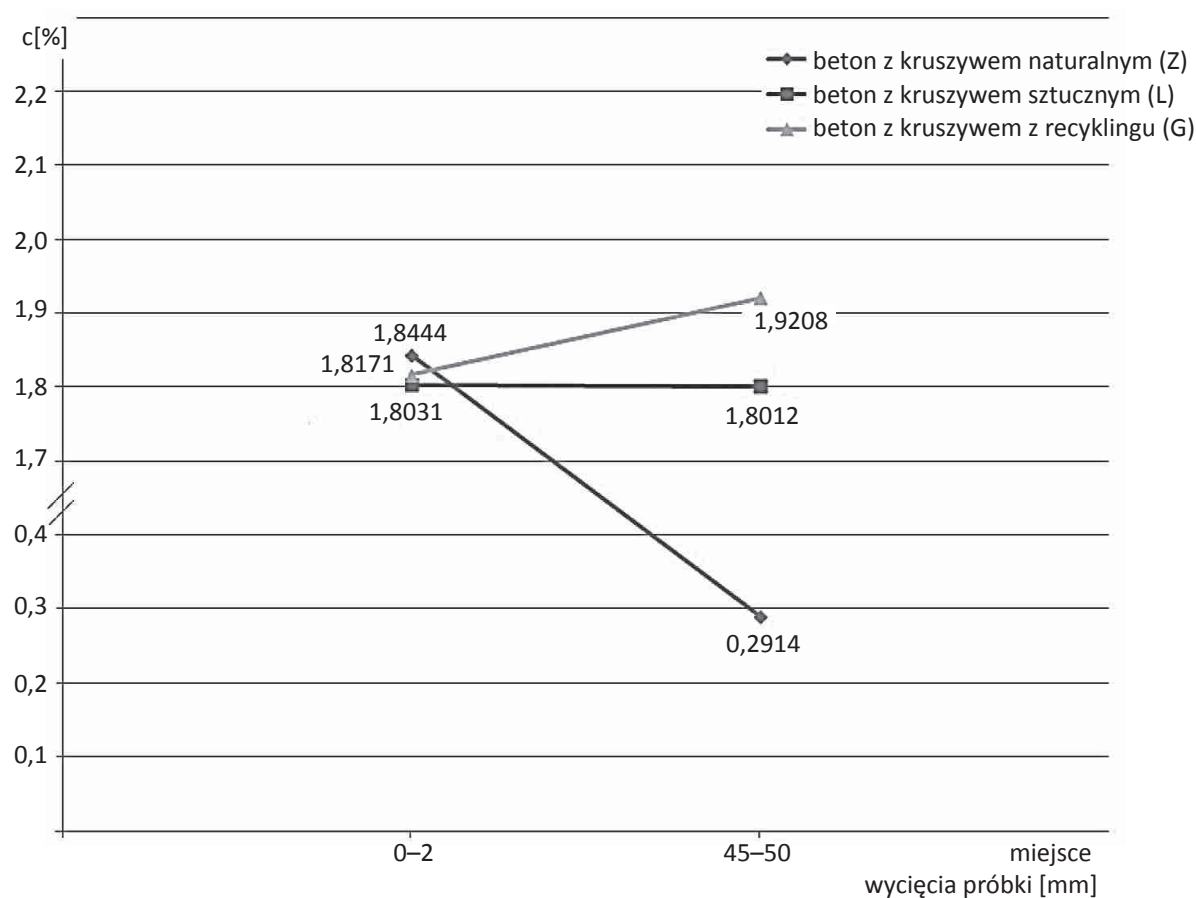
| Fazy krystaliczne                 | Beton z kruszywem z recyklingu (G środek) | Beton z kruszywem sztucznym (L środek) | Beton z kruszywem naturalnym (Z środek) |
|-----------------------------------|---|--|---|
| Kwarc<br>SiO <sub>2</sub>         | 62,04 ± 0,31                              | 68,55 ± 0,48                           | 81,36 ± 0,38                            |
| Portlandyt<br>Ca(OH) <sub>2</sub> | 2,014 ± 0,068                             | 0,526 ± 0,64                           | 1,468 ± 0,61                            |
| Kalcyt<br>CaCO <sub>3</sub>       | 7,59 ± 0,16                               | 7,54 ± 0,27                            | 1,07 ± 0,11                             |

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Przechowywanie próbek w komorze starzeniowej przez 6 miesięcy przy stężeniu węgla 4% nie spowodowało pełnej karbonatyzacji warstwy powierzchniowej. Wszystkie betony w warstwie powierzchniowej osiągnęły tę samą wartość  $\text{Ca(OH)}_2 = 0,5\%$ , ponieważ pobrany do badań materiał zawierał tylko zaczyn cementowy. Materiał pobrany ze środka próbek (na głębokości 4,5–5,0 cm) zawierał zaczyn i kruszywo, dlatego ujawniają się różnice w zawartości wodorotlenku wapnia.

Kolejnym etapem badań był pomiar zawartości węgla wykonany przy pomocy analizatora G8 Galileo firmy Bruker.

Na rycinie 3 przedstawiono uśrednione wartości z pomiarów zawartości węgla w badanych próbkach.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Średnia zawartość węgla w badanych betonach kruszywowych po 6 miesiącach przechowywania w komorze karbonatyzacyjnej

Jakościowa analiza chemiczna (test fenoloftaleinowy) dała obraz, że badane próbki zostały skarbonatyzowane na całej wysokości.

W betonie z kruszywem z recyklingu, którym jest gruz betonowy o frakcji 2–8 mm, nieokreślony stan kruszywa powoduje, że trudno wyciągnąć wnioski.



Przyjęta metodyka uniemożliwia analizę potencjału sekwestracyjnego tego betonu, ponieważ kruszywo z gruzu betonu może karbonatyzować jedynie w tej strefie „nowego” betonu, w której zachodzi karbonatyzacja matrycy cementowej.

Na podstawie uzyskanych danych (ryc. 2 i tab. 1) obliczono zawartość węgla w m<sup>3</sup> betonu (tab. 4).

T a b e l a 4

*Zawartość węgla w badanych betonach [kg/m<sup>3</sup>]*

| Beton z kruszywem naturalnym<br>warstwa powierzchniowa<br>0–2 mm | Beton z kruszywem naturalnym<br>środek próbki | Beton z kruszywem sztucznym<br>warstwa powierzchniowa<br>0–2 mm | Beton z kruszywem sztucznym<br>środek próbki |
|--|---|---|--|
| 43,16  | 6,81  | 32,45   | 32,46  |

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

W warstwie powierzchniowej zarówno w betonie z kruszywem naturalnym, jak i w betonie z kruszywem sztucznym badany materiał zawierał tylko stwardniały zaczyn, w związku z czym otrzymana ilość węgla pochodzi głównie z procesu sekwestracji. Oszacowany w oparciu o uzyskane wyniki potencjał sekwestracyjny w warstwie powierzchniowej wynosi dla betonu z kruszywem naturalnym ok. 156,8 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, a dla betonu z kruszywem sztucznym ok. 118,8 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Wynik ten odnosi się do próbek składających się z samego zaczynu, zważywszy, iż zaczyn w betonie wynosi ok. 30% można oszacować potencjał badanych betonów: dla betonu z kruszywem naturalnym ok. 47 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, a dla betonu z kruszywem sztucznym ok. 35,6 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Uzyskany wynik jest porównywalny z wynikami teoretycznymi podawanymi w literaturze [3].

Zawartość węgla w warstwie środkowej dla betonu z kruszywem naturalnym pochodzi w zdecydowanej większości z procesu sekwestracji. Przeliczony potencjał sekwestracyjny wynosi ok. 25,0 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

W betonie z kruszywem sztucznym otrzymana zawartość węgla w warstwie środkowej pochodzi zarówno z procesu sekwestracji, jak i z kruszywa popiołowego Pollytag. Po uwzględnieniu ilości węgla zawartego w kruszywie Pollytag (26,8 kg/m<sup>3</sup>) obliczony potencjał sekwestracyjny dla tej warstwy wynosi ok. 20,7 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

## 4. Wnioski

1. Biorąc pod uwagę wyniki badań przeprowadzonych w warstwach powierzchniowych (0–2 mm) i warstwach pobranych ze środka próbek (4,5–5,0 cm) można



stwierdzić, że zarówno dla betonów z kruszywem naturalnym, jak i dla betonów z kruszywem sztucznym potencjał sekwestracyjny jest podobny.

2. Opierając się na wynikach badań XRD można domniemywać, że proces karbonatyzacji przebiegał intensywniej w betonie z kruszywem sztucznym niż w betonie z kruszywem naturalnym. W związku z tym dalszy proces sekwestracji CO<sub>2</sub> będzie wolniejszy w betonie z kruszywem sztucznym niż w betonie z kruszywem naturalnym.

3. Badane próbki o boku 100 mm po ok. 6 miesiącach przechowywania w stężeniu CO<sub>2</sub> = 4 ± 0,5% pozwalają z zadowalającym przybliżeniem ustalić potencjał sekwestracyjny dla betonu z kruszywem naturalnym i dla betonu z kruszywem sztucznym.

## Literatura

- [1] Collins F., *Inclusion of carbonation during the life cycle of built and recycled concrete: influence on their carbon footprint*, „The International Journal of Life Cycle Assessment” 2010, Vol. 15, No. 6, s. 549–556.
- [2] Uliasz - Bocheńczyk A., Mokrzycki E., *Możliwość ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> w przemyśle cementowym*, „Polityka Energetyczna” 2004, t. 7, z. spec., s. 555–564.
- [3] Woyciechowski P., *Model karbonatyzacji betonu*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2013.
- [4] Flower D.J.M., Sanjayan J.G., *Greenhouse gas emissions to concrete manufacture*, „International Journal of Life Cycle Assessment” 2007, Vol. 12, No. 5, s. 282–288.
- [5] Naik T.R., *Sustainability of concrete construction*, „ASCE Practice on Structural Design and Construction” 2008, Vol. 3, No. 2, s. 98–103.
- [6] PN-EN 12390-2:2011 – Badania betonu. Część 2 – Wykonywanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych.
- [7] CEN/TS 12390-12 – Testing hardened concrete. Part 12 – Determination of the potential carbonation Resistance of concrete: Accelerated carbonation method (listopad 2010 r.).

KATARZYNA ŁASKAWIEC  
MAŁGORZATA PIOTROWICZ  
PIOTR ROMANOWSKI  
PIOTR WOYCIECHOWSKI

### SEQUESTRATION POTENTIAL CO<sub>2</sub> IN CONCRETE

**Keywords:** carbon, sequestration potential, concrete, environment.

The carbon dioxide impact on the greenhouse effect is one of the major topics related to environmental protection. Carbon dioxide occurs in the Earth

atmosphere at standard temperature and pressure. Combustion of fossil fuels and forest felling are the major human activities which contribute to concentration of carbon dioxide in the Earth atmosphere. The natural carbon dioxide emitters include volcanoes, hot springs, geysers and plants.

Since the global warming became one of the most important issues, it calls for development of technologies which will support the reduction of the CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere.

Most of studies related to the carbonation are limited to its effects on corrosion of steel reinforcements and service life prediction of reinforced concrete structures.

The article objective consists on determining the CO<sub>2</sub> sequestration potential for different varieties of concrete together with a detailed analysis of this process.