

Właściwości cementów CEM II/A-F zawierających przetworzone termicznie drobne frakcje ziarnowe z recyklingu betonu

Properties of CEM II/A-F cements containing thermally processed fine fractions from concrete recycling

Magdalena Wąsowicz^{1,*}, Artur Łagosz¹, Radosław Mróz¹

¹AGH University of Krakow

*Corresponding author: M. Wąsowicz, e-mail: mwasowicz@agh.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań cementów CEM II/A-F, zawierających jako jeden ze składników głównych drobnoziarnistą frakcję materiału pochodzącą z przemysłowej instalacji przeróbki gruzu betonowego. Materiał pozyskany z zakładu recyklingu betonu poddano mieleniu uzyskując składnik, który wg normy EN 197-6 może być określony jako składnik F. Część uzyskanego materiału poddano obróbce termicznej polegającej na prażeniu w trzech różnych temperaturach: 400°C, 600°C i 700°C. Właściwości cementów zawierających składnik F lub jego odmiany uzyskane w wyniku prażenia porównano z cementem zawierającym analogiczną dla składnika F ilość krzemionkowego popiołu lotnego. Badania wykazały pozytywny wpływ obróbki termicznej składnika F na właściwości otrzymanych spoiw pomimo stosunkowo małej zawartości stwardniałego zaczynu cementowego w użytym materiale z recyklingu betonu. Szczególnie korzystny efekt w odniesieniu do cementu referencyjnego, zawierającego popiół lotny krzemionkowy stwierdzono w przypadku użycia w składzie cementu składnika F poddanego prażeniu w temperaturze 600°C.

Słowa kluczowe: cement portlandzki z pyłem z recyklingu betonu, dodatki mineralne, nieklinkierowe składniki główne cementu, pyły z recyklingu betonu, składnik F

Summary

This paper presents the results of research on the properties of CEM II/A-F cements containing fine fraction of material from concrete rubble processing plant, as one of the main constituents of cement. The material obtained from concrete recycling plant was ground to produce a constituent that, according to EN 197-6, can be classified as constituent F. A portion of this material was further thermally processed by calcination at three different temperatures: 400 °C, 600 °C and 700 °C. The tests demonstrated a positive influence of thermal treatment on the properties of the binders, despite the relatively low content of hardened cement paste in the recycled material. A particularly beneficial effect, relative to the reference cement containing siliceous fly ash, when constituent F calcined at 600 °C was found.

Keywords: supplementary cementitious materials, recycled concrete fines, constituent F, Portland recycled-fines cement

1. Wprowadzenie

Zmiany zachodzące w energetyce prowadzą do istotnego ograniczenia podaży popiołów lotnych krzemionkowych, podstawowego w Polsce składnika głównego innego niż klinkier portlandzki, stosowanego do produkcji cementów powszechnego użytku i/lub cementów specjalnych. Równocześnie przemysł cementowy dąży do zmniejszenia w dostarczanych na rynek cementach udziału klinkieru cementowego celem obniżenia emisji CO₂ w odniesieniu

1. Introduction

The ongoing transformation in energy sector implicates a significant reduction in supply of essential non-clinker constituent - siliceous fly ash, used in production of common cements and/or special cements. At the same time, cement industry is seeking to reduce the clinker factor in cements supplied to the market, in order to lower CO₂ emissions per unit mass of binders as a way of achieving net-zero emissions, but also to reduce the costs associated

do jednostkowej masy spoiw. W ten sposób realizuje jedną z dróg dojścia przemysłu cementowego do tzw. zeroemisyjności, ale też obniżenia kosztów za emisję CO₂ do atmosfery. Wobec ograniczonej dostępności popiołów lotnych krzemionkowych, producenci cementu coraz częściej sięgają po popioły lotne wapienne [W] oraz wapien [LL lub L] w roli składników głównych cementów, choć dotychczas ich wykorzystanie w Polsce było ograniczone ze względu na szeroką dostępność popiołów lotnych krzemionkowych. Coraz częściej testowane są również inne surowce, których skład i właściwości pozwalają na produkcję spoiw hydraulicznych.

Należy do nich drobna frakcja materiału otrzymywana podczas recyklingu betonu. Prace prowadzone nad możliwością zastosowania materiałów z recyklingu gruzu betonowego jako składnika głównego cementów prowadzone były już od wielu lat i zakończyły się opracowaniem normy europejskiej EN 197-6, opublikowanej w roku 2023 (1). Doświadczenia polskie w tym względzie są na chwilę obecną ograniczone, co wynika z niewielkiej skali prowadzonych rozbiórek konstrukcji betonowych. Można przypuszczać, że podaż tego typu odpadu będzie miała charakter wzrostowy, nie tylko jako efekt stopniowej degradacji infrastruktury, ale również konieczności spełnienia współczesnych norm energooszczędności budynków (2). W duchu gospodarki o obiegu zamkniętym kluczowe będzie zagospodarowanie wszelkich odpadów rozbiórkowych.

Wspomniana norma EN 197-6 dopuszcza stosowanie składnika głównego cementów oznaczanego symbolem „F”, zdefiniowanego jako wyselekcjonowany materiał mineralny, pochodzący z zakładów produkujących kruszywo z recyklingu, odzyskany z produkcji betonu lub pochodzący z kruszywa odzyskanego przez przekruszenie. W przypadku pierwszego źródła, produkowane kruszywo z recyklingu powinno spełniać wymagania co do zawartości składników określonych w normie EN 12620 symbolicznie jako: R_{CU90} , R_{b10-} , R_{a1-} , FL_2 i XR_{g1} , spośród których wszystkie poza pierwszym określają maksymalną dopuszczalną ilość określonych składników niepożądanych. Ponadto składnik F powinien spełniać wymagania w zakresie zawartości całkowitego węgla organicznego $TOC \leq 0,8\%$ [EN 13639], zawartości siarczanów $SO_3 \leq 2,0\%$ [EN 196-2], jak również zawartości gliny [EN 933-9], która nie powinna przekraczać 1,20 g/100 g. Obecność składnika F w cemencie jako materiału, który co najwyżej potencjalnie częściowo wykazuje właściwości hydrauliczne lub pucolanowe, nie wpływa istotnie na jego reaktywność (1). Zarówno sposób oceny reaktywności składnika F, a tym samym jej poziom, nie zostały określone w EN 197-6.

Składnik F, z uwagi na możliwość jego pozyskania w różnych instalacjach przetwarzających odpady budowlane, w tym poprzez recykling betonów o różnym spoiwie oraz kruszywie, może istotnie różnić się uziarnieniem i składem. Różnice mogą wynikać ze zmiennego udziału składników inertnych lub prawie inertnych takich jak piasek kwarcowy, fragmenty kruszywa grubego, produkty hydratacji cementu [ich rodzaj], nieuwodnionych składników cementów, produktów korozji betonu oraz zanieczyszczeń wynikających z nieselektywnej zbiórki odpadów betonowych. Instalacje pozwalające na wysoką skuteczność separacji stwardniałego zaczynu cementowego od kruszywa grubego i piasku, pozwalają

with CO₂ emissions into the atmosphere. Considering the limited availability of siliceous fly ash, recently it became more common for cement manufacturers to explore using calcareous fly ash [W] and limestone [LL or L] as main constituents. Other raw materials which composition and properties enable to produce hydraulic binders such as the fine fraction of material produced during concrete recycling process, are also subjected to the tests. Investigation of the possible use of materials from concrete rubble recycling as a main constituent have been carried out for a few years and ended with the development of European standard EN 197-6, published in 2023 (1). Experience with such constituent is currently limited in Poland due to low scale of the demolition of concrete constructions. However, supply of such materials can be expected to rise, not only as the effect of gradual deterioration of the infrastructure but also due to requirement to comply with modern energy efficiency standards for buildings (2). In such case, managing all demolition waste will be crucial in line with the idea of a closed-loop economy.

Aforementioned EN 197-6 standard permits the use of constituent F which is defined as a selected mineral material which comes from recycled concrete aggregate production plant, concrete production or from reclaimed crushed aggregate. For the former source, recycled aggregate should comply with components requirements stated in EN 12620 standard, referred to as: R_{CU90} , R_{b10-} , R_{a1-} , FL_2 and XR_{g1} , of which all but the first specify upper limit of undesirable components. The F constituent should also comply with content requirements of total organic carbon $TOC \leq 0.8\%$ [EN 13639], sulphate $SO_3 \leq 2.0\%$ [EN 196-2], and clay [EN 933-9], which should not exceed 1.20 g/100 g. Constituent F as predominantly non-reactive material in cement, can potentially, partially exhibit hydraulic or pozzolanic properties, however it does not contribute substantially to the cement reactivity (1).

Constituent F can vary significantly in grain size and composition due to the fact that it can be obtained from various construction waste processing plants, including recycling of concrete with different types of binders and aggregates. Differences can be expected in terms of variable proportion of inert or near-inert components such as quartz sand, coarse aggregate fragments, cement hydration products [cement type], non-hydrated cement components, concrete corrosion products, and impurities resulting from non-selective collection of concrete waste. With high efficiency plant, thus efficient separation of hardened cement paste from coarse aggregate and sand, it is possible to obtain fine fractions of material from concrete recycling rich in cement paste, the presence of which is associated with the potential chemical activity of constituent F during hydration of cements containing such material in their composition.

So far several methods have been proposed to increase the reactivity of the fine fraction of material obtained from concrete recycling, as a result the ongoing search for alternative resources which could enable to reduce both the clinker content of cement, as well as currently common mineral materials. These methods are based mainly on the modification of the hardened cement paste, present in the fine fraction of the recycled material (3-9).

uzyskać drobne frakcje materiału produkowane podczas przetwarzania gruzu betonowego, bogate w zaczyn cementowy, z którego obecnością wiąże się potencjalna aktywność chemiczna składnika F podczas hydratacji cementów zawierających w składzie taki materiał.

W związku z poszukiwaniem surowców pozwalających na obniżenie zawartości klinkieru w cemencie, a także alternatyw dla powszechnie stosowanych dodatków mineralnych, do tej pory zostało zaproponowanych kilka metod pozwalających na zwiększenie reaktywności drobnoziarnistej frakcji materiału powstającej podczas recyklingu betonu. Metody te opierają się głównie na modyfikacji stwardniałego zaczynu cementowego obecnego w drobnych frakcjach materiału (3-9).

Jedną z proponowanych metod jest obróbka termiczna polegająca na prażeniu, oparta na znajomości reakcji termicznego rozkładu składników zaczynu cementowego. Celem tej metody jest dehydratacja składników zaczynu cementowego, dająca możliwość uzyskania pewnych właściwości wiążących wyprażonemu materiałowi (10-12). Po dehydratacji fazy C-S-H, w efekcie wzrostu temperatury powyżej 400°C rozpoczyna się jej stopniowa depolimeryzacja (11, 13-15). Jako efekt depolimeryzacji fazy C-S-H niektórzy badacze zaobserwowali także powstawanie w 630-680°C odmiany polimorficznej α_H' -C₂S, charakteryzującej się wyższym stopniem hydratacji w tym samym czasie niż β -C₂S (12, 16-18). Dehydroksylacja portlandytu w ok. 500°C wzbogaca materiał w CaO, co naturalnie ma również aspekt negatywny. Z kolei badania hydratacji zaczynów cementowych poddanych termicznej modyfikacji oraz cementów zawierających tego typu dodatki, wskazują na możliwość częściowego odtworzenia składu mineralnego pierwotnie użytego zaczynu (12, 20, 24, 25, 34, 35). Według dostępnych danych przypuszcza się, że optymalna temperatura prażenia może mieścić się w zakresie 600-650°C, biorąc pod uwagę względy ekologiczne [m.in. nakłady energetyczne] i użytkowe cementów z termicznie zmodyfikowanym zaczynem cementowym w składzie (13, 15-17, 18-33). W odniesieniu do cementu portlandzkiego, cementy zawierające tego typu materiał na ogół wykazują m.in. większą wodożądność (12, 20, 25, 34, 35), mniejsze ciepło hydratacji (13, 36), gorsze właściwości mechaniczne i trwałość (13, 20, 24, 25, 27, 29, 30, 34, 36, 37) oraz wskazują na pewne problemy z kontrolą czasu wiązania jak i właściwości reologicznych (21, 27, 38, 39). Uzyskiwane w przytaczanych publikacjach właściwości tego typu spoiw dają jednak podstawy, aby przypuszczać, że termiczne przetworzenie składnika F jako nośnika pewnych ilości stwardniałego zaczynu cementowego może mieć korzystny efekt.

Obecne doświadczenie krajowe w zakresie możliwości użycia drobnego materiału z recyklingu odpadów budowlanych jako składnika „F” jest ograniczone do produkcji jednego rodzaju cementu - CEM II/C-M [V-F-LL] (40). W ramach poszerzenia możliwości aplikacji stosunkowo mało rozpoznanego składnika F, w zakresie badań przedstawionych w niniejszej pracy przewidziano ocenę właściwości cementów rodzaju CEM II/A przygotowanych w warunkach laboratoryjnych. Cementy zawierały materiał pochodzący z jednej z pierwszych w Polsce instalacji do odzyskiwania kruszywa

One of the proposed methods is thermal processing by calcination, based on the well-known thermal decomposition reactions of the cement paste components. The aim is to dehydrate those components, giving some binding properties to the thermally-treated material (10-12). After dehydration of the C-S-H phase, as the temperature increase above 400 °C its gradual depolymerization begins (11, 13-15). As an effect of depolymerization, some researchers have also observed at 630-680 °C the formation of the α_H' -C₂S polymorph, characterized by a higher degree of hydration than β -C₂S in the same period of time (12, 16-18). Dehydroxylation of portlandite at about 500 °C enriches the material in CaO, which also has an obvious negative aspect. Hydration studies of cement pastes subjected to thermal treatment and cements containing this type of additive indicate the possible partial recovery of the mineral composition of the originally used cement paste (12, 20, 24, 25, 34, 35). According to available data, it is assumed that the optimal temperature of calcination may be in the range of 600-650 °C, taking into account environmental aspects [among other energy inputs] and performance of cements with thermally-treated cement paste (13, 15-17, 18-33).

The non-homogeneous nature of the fine fraction of recycled concrete material means that the information available in the literature allows one to observe trends in the development of only selected properties of cements containing this type of material. In relation to Portland cement, cements with such component generally exhibit increased water demand (12, 20, 25, 34, 35), reduced heat of hydration (13, 36), reduced mechanical properties and durability (13, 20, 24, 25, 27, 29, 30, 34, 36, 37), and indicate some problems in controlling the setting time as well as rheological properties (21, 27, 38, 39), in relation to Portland cement. However, the properties of this type of binders obtained in the quoted publications give grounds to assume the beneficial effect of thermal processing of constituent F, as a carrier of certain amounts of hardened cement paste.

Current domestic experience of possibility of using fine grain recycled material as constituent F is limited to the production of CEM II/C-M [V-F-LL] cement (40). The scope of the research presented in this paper includes evaluating the properties of CEM II/A-type cements prepared under laboratory conditions, in the effort to expand the application scope of relatively poorly-recognized F constituent. Prepared cements consisted of recycled material from one of the first recycled concrete aggregate plant, which could be considered as constituent F. Properties of cements containing corresponding amount of constituent F in the ground form as well as its modified varieties by calcination in three different temperatures were compared. Obtained results were also compared in relation to the reference cement containing corresponding amount of siliceous fly ash acquired from one of the domestic cement plants. After optimal thermal conditions were established in the scope of presented research, one of the thermally-treated forms of constituent F was evaluated as a partial replacement for siliceous fly ash in CEM II/B-V type of cement.

grubego z elementów betonowych poddawanych rozbiórce, który może być klasyfikowany jako składnik F. Porównano właściwości cementów zawierających taki sam udział składnika F w postaci rozmielonej oraz po dodatkowej przeróbce termicznej w trzech różnych temperaturach. Uzyskane wyniki odniesiono do cementu referencyjnego zawierającego tę samą ilość popiołu lotnego krzemionkowego, pozyskanego z jednego z zakładów produkcji cementów. Składnik F zmodyfikowany w warunkach uznanych na podstawie uzyskanych wyników za optymalne w zakresie badanym w niniejszej pracy, został dodatkowo oceniony pod kątem efektu zastąpienia tym składnikiem części krzemionkowego popiołu lotnego w cemencie typu CEM II/B-V.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Badaniami objęto cementy przygotowane w laboratoryjnym młynie kulowym, w którym przeprowadzono homogenizację składników użytych w formie już zmielonej, ale z efektem dodatkowego wspólnego przemiału. Jako nośnika klinkieru portlandzkiego i gipsu użyto cement CEM I 42,5 R. Analiza krzywych TG cementu CEM I 42,5 R pozwoliła określić udział węglanu wapnia na poziomie ok. 3,7% [rys. 1].

Skład przygotowanych cementów przedstawiono w tablicy 1, wraz z ich gęstością piknometryczną i powierzchnią właściwą Blaine'a. Wraz ze wzrostem temperatury prażenia składnika F wzrasta gęstość cementów, podobnie jak ich powierzchnia właściwa, pomimo zachowania takiego samego sposobu przygotowywania, jednak nie podjęto próby bezpośredniego wyjaśnienia tego efektu. Po uwzględnieniu składu cementu CEM I, udział klinkieru jako składnika głównego w wykonanych spoiwach był odpowiednio na poziomie 79,1% i 66,7% dla cementów zawierających 83% i 70% CEM I 42,5 R, a składnika F odpowiednio na poziomie 17,7 i 17,6%.

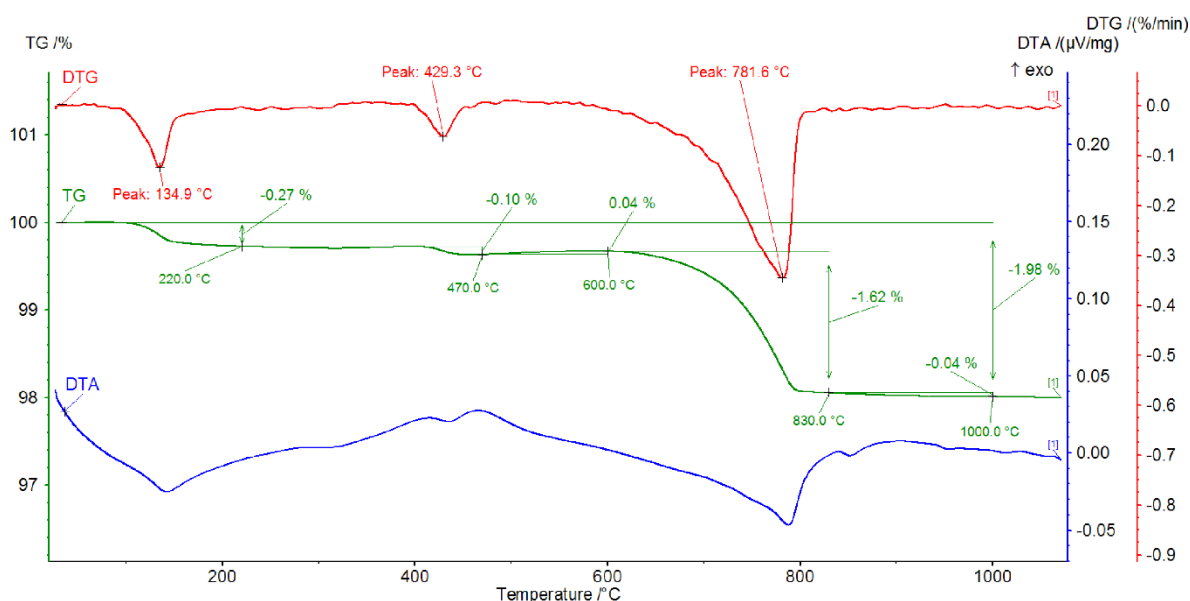
2. Experimental

2.1. Materials

Cements intended for testing were produced in laboratory ball mill as a way of homogenisation of the components in already ground form, resulting in co-milling effect. CEM I 42.5 R was used as a source of clinker and gypsum. The analysis of TG curves of CEM I 42.5 R allowed to calculate the content of calcium carbonate of 3.7 % [Fig. 1].

The composition of produced cements with their pycnometric density and Blaine specific surface are shown in the Table 1. As the temperature of calcination of constituent F increases, the density of the cements and their specific surface area increase too, despite the same cement preparation method, however no attempt has been made to explain this effect directly. After taking into account the composition of CEM I, the proportion of clinker as the main ingredient in the produced binders was 79.1 % and 66.7 % for cements containing 83 % and 70 % CEM I 42.5 R, respectively, and the F ingredient was 17.7 and 17.6 %, respectively.

Fine-grained waste material obtained from concrete recycling plant had a grain size below 4 mm. It was averaged in a sample divider and dried at 105 °C to constant mass. For the preparation of the different types of constituent F, fraction of less than 1 mm grain size was used, representing approximately 55 % of the total waste material mass, as it was expected to contain the highest possible content of hardened cement paste in this fraction. The selected material was further ground in laboratory ball mill until Blaine specific surface area of 3840 cm²/g was achieved. This material was referred to as constituent F, labelled as F0. The contents of chloride Cl, sulphate SO₃, parts insoluble in HCl and NaOH were determined according to EN 196-2 and amounted to 0.022 %, 0.37 %, 64.5 %, respectively. Constituent F met the requirements defined in EN 197-6 in terms of sulfate content. The chemical



Rys. 1. Krzywe DTA, TG, DTG cementu CEM I 42,5 R.

Fig. 1. DTA, TG, DTG curves of CEM I 42,5 R cement.

Tablica 1 / Table 1

SKŁADY CEMENTÓW WYKONANYCH DO BADAŃ WRAZ Z ICH GĘSTOŚCIĄ I POWIERZCHNIĄ WŁAŚCIWĄ WG BLAINE'A.

COMPOSITION, DENSITY AND BLAINE SPECIFIC SURFACE AREA OF CEMENTS PREPARED FOR TESTS.

Oznaczenie cementu Cement designation	Udział, % masy / Content, % by mass						Gęstość Density, g/cm³	Powierzchnia właściwa Specific surface, cm²/g
	CEM I 42,5 R	Składnik F				V		
		F0	F400	F600	F700			
C-F0	83	17	-	-	-	-	3.06	4160
C-F400	83	-	17	-	-	-	3.07	4330
C-F600	83	-	-	17	-	-	3.08	4520
C-F700	83	-	-	-	17	-	3.09	4490
C-AV	83	-	-	-	-	17	2.95	4370
C-BV	70	-	-	-	-	30	2.84	4350
C-F600-V	70	-	-	-	17	13	2.93	4420

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY MATERIAŁU F0 OZNACZONY METODĄ FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ.

CHEMICAL COMPOSITION OF F0 MATERIAL DETERMINED BY X-RAY FLUORESCENCE METHOD.

Zawartość Content, %	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Pozostał Others
F0	26.5	58.8	5.3	3.5	1.2	0.9	1.3	0.1	1.4	0.2	0.4	0.1	0.1	0.2

Materiał w postaci drobnego odpadu pozyskanego z zakładu z recyklingu betonu o uziarnieniu do 4 mm, został uśredniony w dzielniku prób i wysuszony w 105°C do stałej masy. Do przygotowania różnych rodzajów składnika F zastosowano frakcję poniżej 1 mm pobraną z wysuszonego materiału, stanowiącą ok. 55% mas., spodziewając się możliwie wysokiej zawartości stwardniałego zaczynu w tej frakcji. Następnie materiał poddano przemiałowi w laboratoryjnym młynie kulowym uzyskując powierzchnię właściwą 3840 cm²/g wg Blaine'a, produkując w ten sposób składnik F, oznaczony dalej jako F0. Zawartości chlorków Cl, siarczanów SO₃, części nierozpuszczalnych w HCl i NaOH, oznaczono zgodnie z EN 196-2, a uzyskane wyniki wyniosły odpowiednio 0,022%, 0,37%, 64,5%. Składnik F spełnił wymagania zdefiniowane w normie EN 197-6 w zakresie zawartości siarczanów SO₃. Skład chemiczny oznaczony za pomocą metody fluorescencji rentgenowskiej przedstawiono w tablicy 2. Jako główny składnik chemiczny występuje SiO₂ na poziomie ok. 59%.

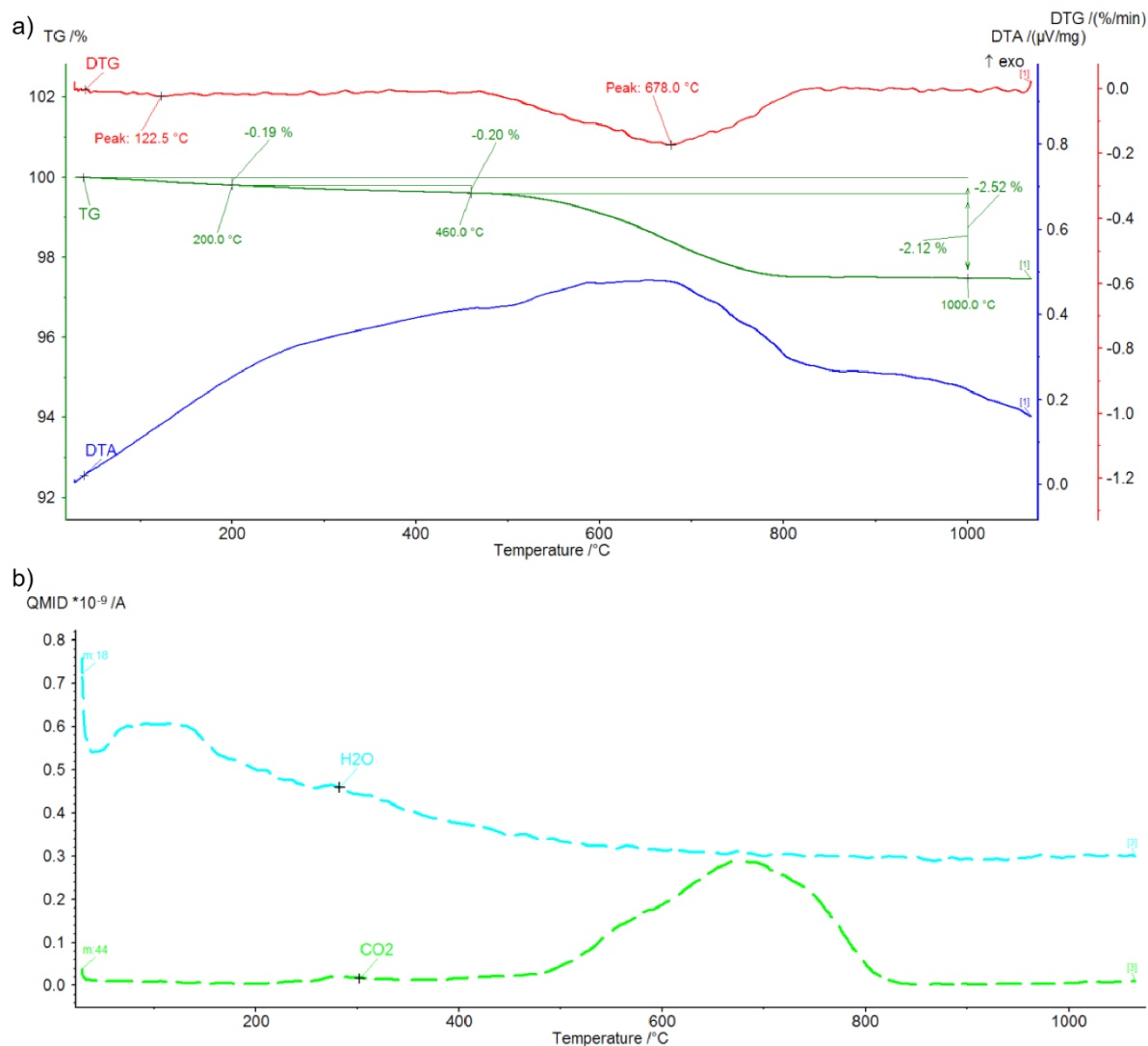
Stosowany w badaniach krzemionkowy popiół lotny wykazywał miałość 39,6% oznaczoną zgodnie z EN 451-2, jako pozostałość na sicie 45 µm po przesianiu na mokro. Wartość ta wskazuje na znaczny udział ziaren grubszych, które mogą obejmować m.in. niespaloną pozostałość węgla. Równocześnie popiół spełniał wymagania EN 450-1 w zakresie wskaźnika aktywności pucolanicznej. Zaprawa z 25% zawartością popiołu osiągnęła, po 28 i 90 dniach dojrzewania, odpowiednio 78% i 94% wartości wytrzymałości zaprawy referencyjnej. Można przypuszczać, że poddawanie cementów procesowi krótkiego przemiału nadało dodatkowy efekt aktywujący popiół lotny. Wyniki badań TG/EGA w atmosferze powietrza wykazały niewielką, około 2-procentową pozostałość po niespalonym węglu [rys. 2].

composition determined by X-ray fluorescence method is shown in Table 2. The main chemical component is SiO₂, accounting for approximately 59 %.

Siliceous fly ash used in the research had a fineness of 39.6 % determined according to EN 451-2, as the residue on a 45 µm sieve after wet sieving. This value indicates a significant proportion of coarser grains, which may include, among other things, unburned coal residue. Nonetheless, it complied with pozzolanic activity requirements defined in EN 450-1. The mortar with 25 % fly ash content reached, after 28 and 90 days of curing, 78 % and 94 % of the strength values of the reference mortar, respectively. Subjecting the cements to a short milling process likely gave an additional activating effect to the fly ash. TG/EGA analyses in air atmosphere showed a minor, 2% residue of unburned coal [Fig. 2].

Constituent F0 was calcined in laboratory oven at 400, 600 and 700 °C in three batches of 2 kg each spread in a thin layer. The calcination time at the target temperature was 2 hours or 3 hours in case of the lowest temperature. After calcination, the material was removed from the oven and cooled under laboratory conditions. The materials obtained were given designations appropriate to the calcination temperature: F400, F600, F700. TG/DTG curves of all forms of constituent F are presented in Fig. 3-4.

The results obtained for constituent F allow to characterize it as a material with a relatively low cement paste content, up to 35 % of the waste by mass [as indicated by the determination of insoluble residue content], including partially carbonated [about 7 % of CaCO₃ according to TG], also the concrete from which the F constituent was obtained was probably not exposed to chlorides nor



Rys. 2. a) krzywe DTA, TG, DTG popiołu lotnego krzemionkowego b) wyniki analizy wydzielanych gazów [H₂O, CO₂] w spektrometrze masowym w trakcie rozkładu termicznego popiołu lotnego krzemionkowego.

Fig. 2. a) DTA, TG, DTG curves of siliceous fly ash b) results of emitted gas analysis [H₂O, CO₂] in mass spectrometer during thermal decomposition of siliceous fly ash.

Składnik F0 poddano prażeniu w piecu laboratoryjnym w temperaturze 400, 600 i 700 °C w trzech partiach w ilości po 2 kg materiału usypanego na płasko, zakładając czas przebywania w zadanej temperaturze na 2 godziny lub 3 godziny w przypadku najniższej stosowanej temperatury. Po tym czasie materiał wyjęto z pieca i chłodzono w warunkach laboratoryjnych. Uzyskanym materiałom nadano oznaczenia odpowiednie dla temperatury prażenia: F400, F600, F700. Krzywe TG/DTG wszystkich przygotowanych odmian składnika F przedstawiono na rysunkach 3-4.

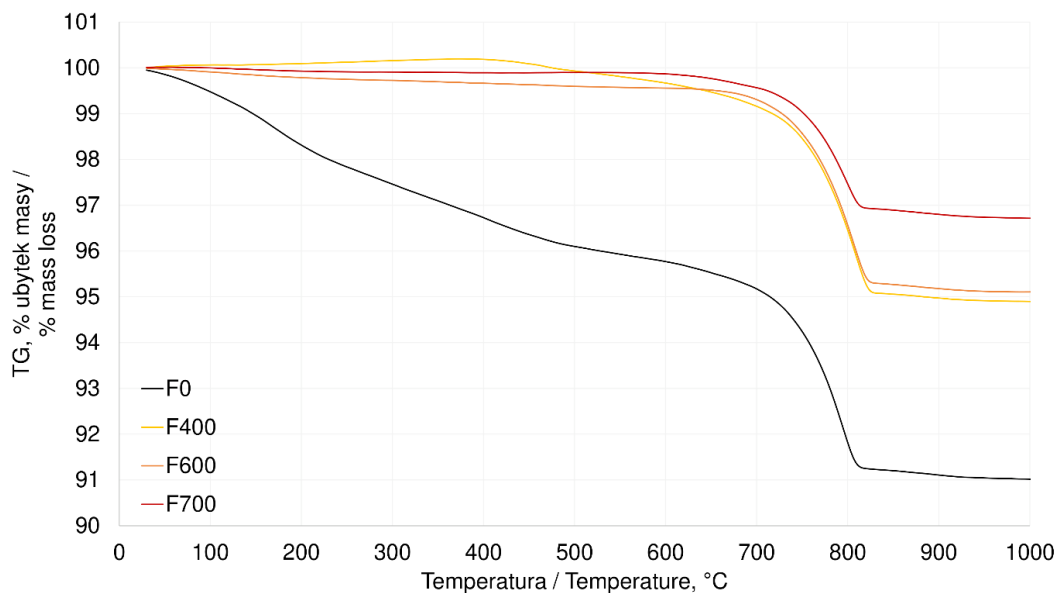
Uzyskane wyniki badań składnika F pozwalają scharakteryzować go jako materiał o stosunkowo niskiej zawartości zaczynu, do 35% masy odpadu [co wynika z oznaczenia zawartości części nierozpuszczalnych], w tym częściowo skarbonatyzowanego [udział CaCO₃ wg TG ok. 7%], a beton, z którego uzyskano składnik F, prawdopodobnie nie był w trakcie eksploatacji narażony na działanie chlorków i siarczanów. Analiza składu chemicznego wskazująca na dominujący udział tlenu krzemu, pozwala przypuszczać o obecności minerałów wnoszących SiO₂ wraz z kruszywem z re-

sulphates during service life. The chemical composition analysis revealed a predominant presence of silicon oxide, suggesting the existence of SiO₂-bearing minerals associated with the recycled aggregate. This suggests that a significant portion of the material is inert in the hydration process of cements containing constituent F.

During the thermal decomposition of the constituent F400 up to about 400 °C, a slight mass gain is observed [Figure 3], which may indicate the presence of trace impurities in the concrete waste that undergo oxidation during analysis. Due to the prior calcination of the material, which should eliminate this effect and also its marginal magnitude, it was not analysed further within the scope of this work. The lowest mass loss in the decomposition range characteristic for CaCO₃ was observed in F700, suggesting that this material will provide a greater amount of highly active CaO to the C-F700 cement compared to the other forms of constituent F.

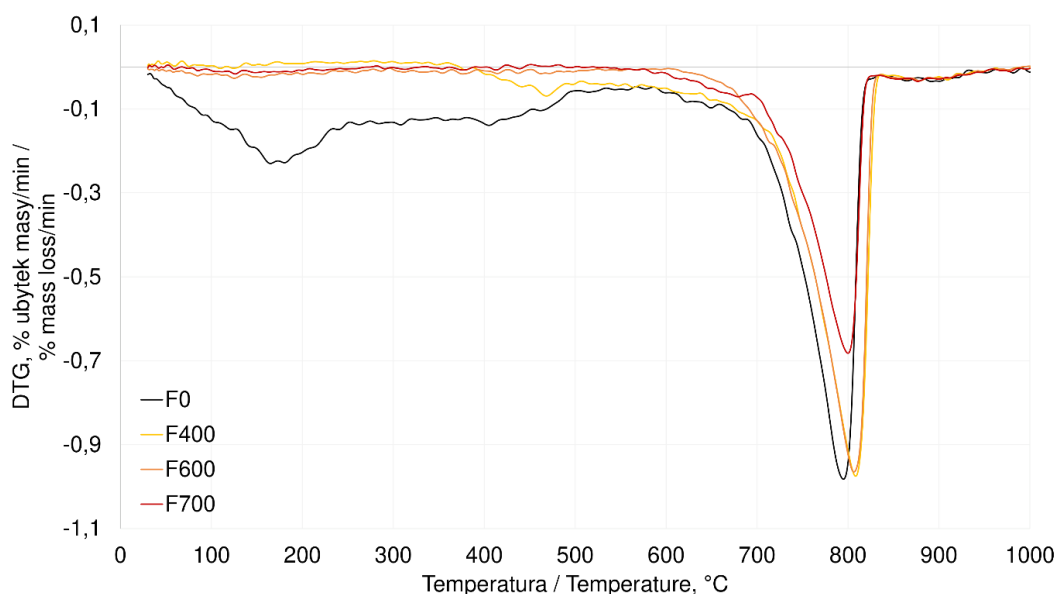
2.2. Methods

Prepared cements containing untreated constituent F or thermally treated, as well as C-AV and C-BV reference cements, were evalu-



Rys. 3. Krzywe TG składnika F - przed i po obróbce termicznej w trzech zadanych temperaturach.

Fig. 3. TG curves of obtained forms of constituent F - before and after thermal processing in three set temperatures.



Rys. 4. Krzywe DTG składnika F - przed i po obróbce termicznej w trzech zadanych temperaturach.

Fig. 4. DTG curves of obtained forms of constituent F - before and after thermal processing in three set temperatures.

cyklingu. Sugeruje to znaczną zawartość materiału nieaktywnego w procesie hydratacji cementów zawierających składnik F.

Podczas termicznego rozkładu składnika F400 do ok. 400°C widoczny jest niewielki przyrost masy [rys. 3], który może wskazywać na obecność śladowych zanieczyszczeń w odpadzie betonowym ulegających utlenianiu w trakcie analizy. Z uwagi na wcześniejsze wyprażenie materiału, które powinno wyeliminować ten efekt a także jego marginalną skalę, nie był on dalej analizowany w ramach niniejszej pracy. W przypadku składnika F700 stwierdzony najmniejszy ubytek masy w charakterystycznym zakresie temperatur dla rozkładu CaCO_3 wskazuje, że materiał ten będzie wносił do cementu C-F700 większą ilość wysokoaktywnego CaO niż pozostałe odmiany składnika F.

ated for the properties provided by EN 197-1 standard and also for heat of hydration. The heat of hydration and the rate of its release during the reaction of cements with distilled water were determined using an isothermal differential conductive microcalorimeter equipped with 6 measuring units immersed in a water thermostat [Limes Krakow construction]. Cement samples of 20 g were tested, maintaining a w/c ratio = 0.5. Measurements were carried out at a constant temperature of 20 °C, for the initial 91 hours.

The consistency of standard mortars was determined using a flow table in accordance with EN 1015-3. Considering the importance of maintaining rheological properties over time, additional consistency measurements were conducted after 30 and 60 minutes. Prior to each test after the scheduled time, the mortar was re-mixed for 1 minute at 285 rpm using the mixer provided by EN 196-1.

2.2. Metody badań

Wykonane cementy zawierające nieprażony lub poddany obróbce termicznej składnik F, a także cementy referencyjne C-AV i C-BV poddano ocenie pod względem właściwości przewidzianych w normie EN 197-1 oraz ciepła hydratacji. Ciepło hydratacji oraz oznaczenie szybkości jego wydzielania podczas reakcji cementów z wodą destylowaną oznaczono z użyciem izotermicznego różnicowego mikrokalorymetru przewodzącego, wyposażonego w 6 modułów pomiarowych zanurzonych w termostacie wodnym [konstrukcji Limes Kraków]. Badaniu poddano próbki cementów o masie 20 g, utrzymując stosunek $w/c=0,5$. Pomiaru prowadzono przy stałej temperaturze 20°C, przez pierwsze 91 godzin.

Konsystencję zapraw normowych oznaczono na stoliku rozplywu zgodnie z EN 1015-3. Mając na uwadze znaczenie zachowania właściwości reologicznych w dłuższym czasie, oznaczenia konsystencji zapraw normowych wykonywano dodatkowo po 30 i 60 minutach. Bezpośrednio przed badaniem, a po upływie założonego czasu zaprawę poddawano ponownemu mieszaniu przez 1 minutę z prędkością 285 obrotów/min, stosując do tego celu mieszarkę zgodną z EN 196-1.

Wytrzymałość na ściskanie oznaczono zgodnie z EN 196-1 po 2, 7, 28 i dodatkowo 56 dniach dojrzewania zapraw normowych w wodzie.

Odporność na karbonatyzację oznaczono dla zapraw cementowych, przygotowanych zgodnie z EN 196-1, po 56 dniach dojrzewania w wodzie i sezonowaniu przez 14 dni w powietrzu przy wilgotności względnej około 60%, celem częściowego usunięcia wilgoci z porów. Próbkę umieszczano w komorze klimatycznej, w atmosferze zawierającej 3% obj. CO_2 , w 20°C i wilgotności względnej 60%. Oznaczenia frontu karbonatyzacji przy użyciu roztworu fenoloftaleiny przeprowadzono analogicznie do procedury opisanej w EN 12390-12.

Metodę termicznej analizy różnicowej DTA/TG/EGA, z wykorzystaniem analizatora Netzsch STA 449 F3 Jupiter ze sprzężonym kwadrupolowym spektrometrem masowym Netzsch QMS 403C Aeolos, zastosowano do oszacowania zawartości wodorotlenku wapnia i węglanu wapnia w materiałach użytych do przygotowania cementów. Zawartości obliczono z różnicy masy w charakterystycznych zakresach temperaturowych, 490-510°C w przypadku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub 700-760°C dla CaCO_3 . Tę metodę zastosowano również w celu oszacowania zawartości wodorotlenku wapnia, węglanu wapnia w wybranych stwardniałych zaczynach cementowych. Ubytki masy zarejestrowane w zakresie temperatur 30–200°C przypisano dehydratacji C-S-H, ettringitu i uwodnionych karboglinianów wapnia. Zatrzymanie hydratacji wybranych cementów po 28 dniach dojrzewania [zaczyny o $w/c=0,5$], w warunkach ograniczających ich kontakt z powietrzem, polegało na suszeniu próżniowym próbek zaczynów do stałej masy w eksykatorze, w którym czynnikiem suszącym był rozpuszczalny anhydryt zapewniający stałą prężność pary w naczyniu. Po usunięciu wody niezwiązanej, zaczyny rozdrabniano w moździerzu agatowym do całkowitego przejścia przez sito 0,063 mm.

Compressive strength was determined in accordance with EN 196-1 after 2, 7, 28 and additionally after 56 days of water curing of standard mortars.

Carbonation resistance was assessed using cement mortars prepared in accordance with EN 196-1. After 56 days of water curing, specimens were conditioned for 14 days in air at approximately 60 % relative humidity to partially remove moisture from the pores. Subsequently, samples were placed in a climatic chamber under 3 % CO_2 atmosphere at 20 °C and 60 % relative humidity. The carbonation depth was determined using phenolphthalein solution, following the procedure described in EN 12390-12.

DTA/TG/EGA thermal analysis was performed using a Netzsch STA 449 F3 Jupiter analyser coupled with Netzsch QMS 403C Aeolos quadrupole mass spectrometer. This method was used to estimate the calcium hydroxide and calcium carbonate content in the cement raw materials. The contents were calculated from the mass difference in distinctive temperature ranges, 490-510 °C for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or 700-760 °C for CaCO_3 . For selected hardened cement pastes, this method was also used to estimate the content of calcium hydroxide and calcium carbonate. Mass losses in the range of 30-200 °C were associated with dehydration of C-S-H phase, ettringite and hydrated calcium carboaluminates. Hydration of selected cements was stopped after 28 days of curing [cement pastes with $w/c = 0.5$] under conditions minimizing exposure to air. Samples were vacuum dried to a constant mass in a desiccator, where soluble anhydrite was used as the drying agent to ensure constant vapor pressure in the vessel. After unbound water was removed, the pastes were crushed in an agate mortar until they passed completely through a 0.063 mm sieve.

The chemical composition of the F constituent was determined using a WDXRF Axios mAX wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer from PANanalytical. Samples were prepared by mixing the material with microcellulose and pressing it into tablets.

3. Results

The results of tests on cements containing constituent F, both in its ground form and after thermal treatment, indicate that these materials influence the hydration process in different ways. This includes both the rate of heat evolution and the total heat released during the first 91 hours of hydration [Figs. 5–6]. However, these effects are not significantly different. Cements containing untreated constituent F or that calcined at 700 °C exhibited a slightly shorter induction period compared to those containing F calcined at 400 °C or 600 °C [Fig. 5]. Cements containing constituent F400 or F600 showed a longer main heat evolution phase, with the effect being especially pronounced for F600. This resulted in slight differences in the total heat released after 91 hours [Table 3], with the cement containing F600 showing a notably higher value compared to the cement with untreated F.

Badanie składu chemicznego składnika F przeprowadzono za pomocą spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali WDXRF Axios mAX firmy PANanalytical. Próbkę przygotowano poprzez wymieszanie z mikrocelulozą i sprasowanie proszku do formy pastylki.

3. Wyniki

Wyniki badań cementów zawierających składnik F przygotowany przez zmielenie oraz ewentualnie dodatkowe prażenie, świadczą o tym, że składniki te wpływają na przebieg hydratacji w odmienny sposób. Dotyczy to zarówno szybkości wydzielania ciepła, jak i ciepła wydzielonego po 91 godzinach reakcji z wodą [rys. 5-6]. Uzyskane efekty nie są jednak istotnie zróżnicowane. Jak pokazują przebiegi krzywych uzyskanych w toku badań ciepła hydratacji [rys. 5] cementy zawierające nieprzetworzony termicznie składnik F lub przetworzony w 700°C wykazują nieco krótszy czas trwania okresu indukcji niż cementy zawierające składnik F przygotowany poprzez prażenie w 400°C lub 600°C. Równocześnie cementy zawierające składniki F400 lub F600, wykazują dłuższy czas trwania głównego etapu wydzielania ciepła, choć zdecydowanie bardziej widoczne jest to w przypadku cementu zawierającego składnik F600. Skutkuje to pewnymi różnicami w sumarycznej ilości ciepła wydzielonego po 91 godzinach [tablica 3], przy czym szczególnie pozytywny wpływ w odniesieniu do cementu z niezmodyfikowanym składnikiem F miało użycie F600 w składzie cementu.

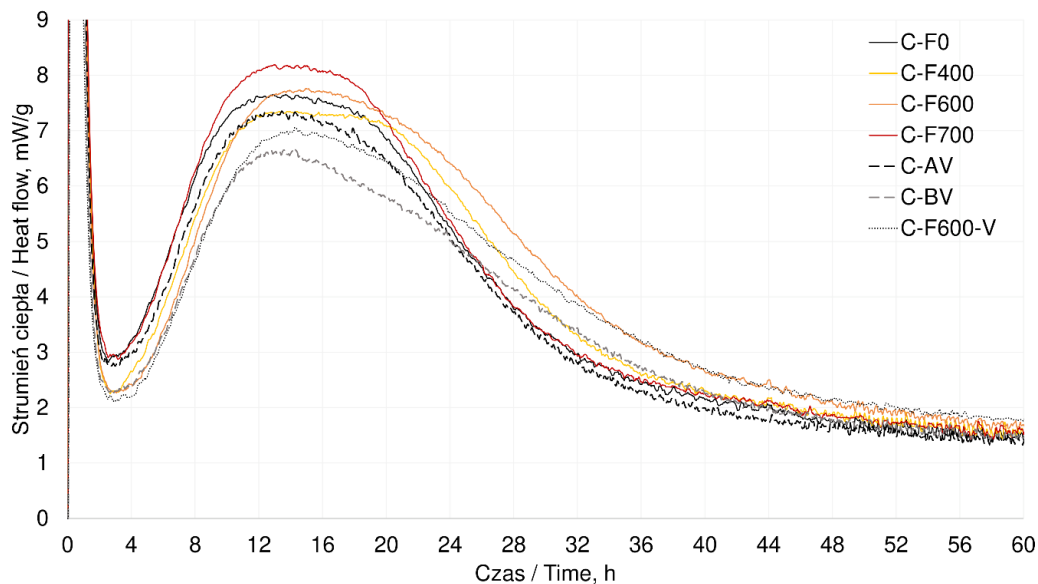
Cement referencyjny C-AV na tle wyników badań cementów z serii C-F wykazuje podobny czas trwania okresu indukcji jak cementy C-F0 i C-F700. Czas trwania głównego etapu wydzielania ciepła cementu C-AV jest również bliższy czasowi trwania tego efektu w przypadku cementów C-F0 i C-F700, jednak mniejsza jest jego intensywność mierzona maksymalną szybkością wydzielania ciepła. Tym samym czas trwania głównego etapu wydzielania ciepła jest wyraźnie krótszy od tego zarejestrowanego dla cementu C-F600. Efektem jest większa o 13% ilość ciepła wydzielonego przez cement C-F600 w odniesieniu do cementu referencyjnego C-AV, co należy odnotować jako istotną różnicę. Do 20-tej godziny hydratacji sumaryczna ilość wydzielonego ciepła była jednak nieco wyższa w przypadku cementu C-AV, a zarejestrowana różnica powstała w czasie pomiędzy 20 a 90 godziną reakcji cementów z wodą. Nie odnotowano tu spodziewanego efektu w postaci większego strumienia ciepła w początkowym okresie reakcji cementu C-F600 z wodą w związku z obecnością w składniku F600 pewnej ilości CaO. Możliwe, że część tego efektu została utracona na etapie przygotowania próbki do pomiaru, przed umieszczeniem jej w kalorymetrze.

Zastąpienie w cemencie C-BV ponad połowy popiołu V [30%] materiałem F600 [na 17% F600 i 13% V] nie wpłynęło na czas trwania okresu indukcji, ani szybszy początek głównego etapu wydzielania ciepła, spodziewany na podstawie wyników dla C-F600 w tym zakresie. Niemniej zmiana składu cementu C-BV spowodowała wydłużenie tego etapu jak również zwiększyła wartość maksymalnej szybkości wydzielania ciepła. W efekcie

Compared to the C-F series cements, the reference C-AV cement exhibited a similar induction period duration to C-F0 and C-F700. The duration of the main heat release stage of the C-AV cement also resembled those of C-F0 and C-F700, though its maximum heat release rate was lower. Consequently, the main heat release phase in C-AV was shorter than in C-F600. As a result, the total heat released by the C-F600 cement was 13 % higher than that of C-AV, which can be considered a significant difference. However, up to around 20 hours of hydration, C-AV showed a slightly higher cumulative heat release. The registered difference formed between 20 and 90 hours of the reaction. The expected effect of higher heat flow during the initial period of the reaction of C-F600 cement with water attributed to the presence of a certain amount of CaO in the F600 component was not recorded here, possibly due to a partial loss of this effect during sample preparation prior to calorimetry.

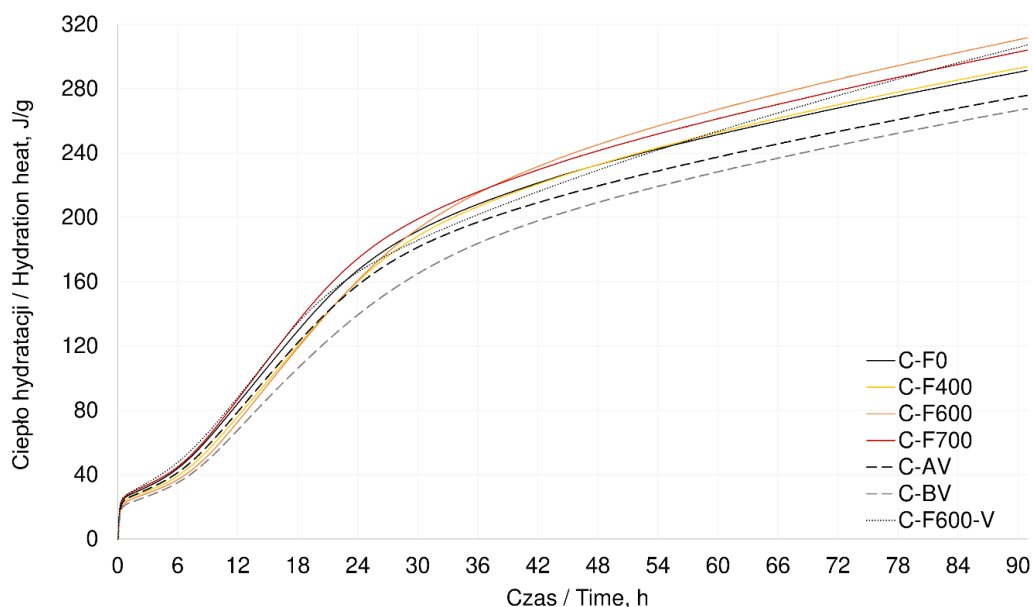
Substituting more than half of the proportion of ash V [30 %] in C-BV cement with F600 material [17 % F600 and 13 % V] did not alter the induction period or the onset of the main heat release phase, contrary to expectations based on the C-F600 results. However, the change in the composition of the C-BV cement resulted in longer duration of the main heat evolution phase and a higher peak heat release rate. As a result, the total heat release rate after partial replacement of fly ash V with the F600 constituent in C-F600-V cement after 91 h of hydration was almost 15 % higher, closely corresponding to the percentage of fly ash replaced. It should be noted that despite the comparable development of the heat release rate up for the first 10 hours of the hydration of C-BV and C-F600-V cements, the difference in total heat released became apparent from the first minutes and continued to increase over time until the end of the measurement. The effect of the higher hydration heat of C-F600-V cement with respect to C-BV in the first minutes likely stems from the hydration of free CaO generated during the calcination of F600. At later stages, it may be attributed to the interaction of remaining dehydrated phases in F600 with water and their potential effect on the hydration rate of the cement clinker.

Constituent F, due to the presence of mortar/cement paste, is likely to exhibit high porosity, which may significantly influence the rheological behaviour of mortars and concretes produced with cements incorporating this material. Fig. 7 presents the rheological performance of standard mortars prepared with cements containing four different forms of constituent F. The column graph shows flow values measured after three different time durations following the completion of mortar preparation. With respect to the C-AV reference cement, based on the results for the C-F series cements, no significantly negative effect of the presence of the constituent F on the tested properties is found. The flow value of mortars made from C-F cements 5 minutes after the end of mixing are close to the value specific to mortar made of C-AV cement, with the smallest differences noted between C-F600 and C-F700 cements. Rather unexpectedly, lower flow value were registered for cements containing constituent F0 or F400. In case of cement containing the untreated constituent F, it displayed the least favourable initial consistency. The flowability of mortar made with C-F0



Rys. 5. Krzywe szybkości wydzielania ciepła wykonanych cementów do 60 godziny hydratacji.

Fig. 5. Heat evolution rate curves of the prepared cements over the first 60 hours of hydration.



Rys. 6. Krzywe sumacyjne wydzielonego ciepła podczas hydratacji wykonanych cementów w czasie do 91 godzin.

Fig. 6. Cumulative heat release curves during hydration of the prepared cements up to 91 hours.

sumaryczna ilość ciepła po częściowym zastąpieniu popiołu V składnikiem F600 w cemencie C-F600-V po 91 h hydratacji była większa niemal o 15%, zatem prawie o wielkość udziału popiołu poddaną zastąpieniu w tym cemencie. Należy zaznaczyć, że pomimo porównywalnego przebiegu krzywych szybkości wydzielania ciepła do prawie 10 godziny procesu hydratacji cementów C-BV i C-F600-V, różnice w sumarycznej ilości ciepła były wyższe w przypadku cementu C-F600-V już praktycznie od pierwszych minut. Z czasem różnica ta się powiększała, do zakończenia pomiaru. Efekt wyższego ciepła hydratacji cementu C-F600-V w odniesieniu do C-BV w pierwszych minutach w znacznym stopniu można łączyć ze spodziewanym efektem uwodnienia powstałego w procesie prażenia CaO, natomiast w późniejszym czasie z reakcją pozostałych zdehydratyzowanych w procesie prażenia form składnika F600

cement increased by only 1 mm after 30 minutes and remained unchanged after 60 minutes.

The change in the flowability of mortars based on the other cements over time up to 30 and 60 min was not greater than that of mortar made on the C-AV reference cement. It should be noted, that in mixtures with w/c ratio lower than 0.5, the change in consistency over time may be more pronounced. The results presented here may also have been influenced by the method of remixing mortars prior to the 30- and 60-minute flow tests. Although the values presented are based on single measurements, based on experience it can be assumed that the uncertainty of the presented results should not exceed 5 mm.

z wodą i prawdopodobnym ich wpływem na szybkość hydratacji klinkieru cementowego.

Składnik F, jako materiał o potencjalnie wysokiej porowatości wynikającej z obecności zaprawy/zaczynu, może przejawiać znaczący wpływ na reologię zapraw i betonów wykonanych z cementów zawierających ten materiał. Wpływ składnika F przygotowanego w czterech różnych warunkach na właściwości reologiczne cementowych zapraw normowych przedstawiono na rysunku 7. Prezentowane na nim słupki przedstawiają wartości rozplywu zapraw po trzech różnych czasach, jakie upłynęły od chwili zakończenia ich przygotowania. W odniesieniu do referencyjnego cementu C-AV, na podstawie wyników dla cementów z serii C-F, nie stwierdza się istotnie negatywnego wpływu obecności składnika F na badane właściwości. Rozplywy zapraw wykonanych z cementów C-F po 5 minutach od zakończenia mieszania są zbliżone do wielkości charakterystycznej dla zaprawy na cemencie C-AV, przy czym najmniejsze różnice odnotowano między cementem C-F600 a C-F700. Mniejsze rozplywy uzyskano dla cementów zawierających składnik F0 i F400, co stanowi dość nieoczekiwany rezultat. W przypadku cementu zawierającego nieprzetworzony termicznie składnik F konsystencja początkowa była najmniej korzystna. Rozplyw zaprawy wykonanej z cementu C-F0 po 30 minutach zwiększył się zaledwie o 1 mm względem wartości początkowej po 5 minutach. Czas 60 min nie wpłynął na zmianę płynności zaprawy. Zmiana rozplywu zapraw z pozostałych cementów w czasie do 30 i 60 min nie była większa niż w przypadku zaprawy wykonanej na referencyjnym C-AV. Należy mieć na uwadze, że efekt zmiany konsystencji w czasie badanych świeżych zapraw lub mieszanek betonowych o niższym niż 0,5 w/c może być bardziej znaczący. Na przedstawione wyniki wpływ mógł mieć również przyjęty sposób mieszania zapraw przed oznaczeniami rozplywów po 30 i 60 minutach. Prezentowane wielkości to pojedyncze wyniki badań, jednak w oparciu o doświadczenie można przyjąć, że niepewność prezentowanych wyników nie powinna przekraczać 5 mm.

Wielkość rozplywu zaprawy z cementu C-BV zawierającego 30% popiołu lotnego krzemionkowego była porównywalna z cementem C-AV. Zmiana rozplywu w czasie była korzystniejsza dla cementu o większym udziale popiołu, bowiem odnotowano mniejszy jego spadek po 60 minutach. Zastąpienie większej części popiołu lotnego w cemencie C-BV składnikiem F600 spowodowało uzyskanie większego rozplywu zaprawy uzyskanej z cementu C-F600-V niż z cementu referencyjnego C-BV, jak i C-AV. Po 60 minutach rozplyw zaprawy C-F600-V był porównywalny z rozplywem zaprawy na cemencie C-BV po 5 minutach. Powyższe wskazuje, że składnik F w ograniczonej ilości w cemencie, jak

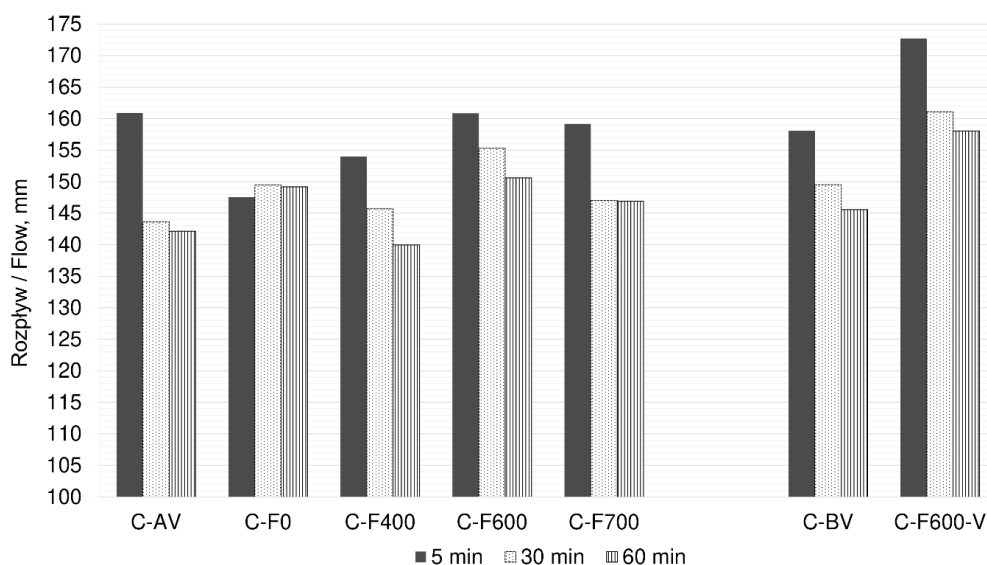
Tablica 3 / Table 3

SUMARYCZNA WIELKOŚĆ WYDZIELONEGO CIEPŁA PO 91 GODZINACH HYDRATACJI Z ZESTAWIENIEM PROCENTOWEJ ZMIANY WARTOŚCI DLA CZTERECH RODZAJÓW PRZYGOTOWANYCH SKŁADNIKÓW F WZGLĘDEM CEMENTU ZAWIERAJĄCEGO F0 [NIEPRAŻONY] LUB POPIÓŁ LOTNY KRZEMIONKOWY.

CUMULATIVE HEAT RELEASED AFTER 91 HOURS OF HYDRATION WITH SUMMARY OF THE PERCENTAGE CHANGE FOR THE FOUR FORMS OF CONSTITUENT F, RELATIVE TO CEMENT CONTAINING F0 [UNTREATED] OR SILICEOUS FLY ASH.

Cement	Ciepło hydratacji Heat of hydration, J/g	Zmiana względem: Change in relation to:		
		C-F0	C-AV	C-BV
C-AV	276	-6 %		3 %
C-F0	291		5 %	
C-F400	294	1 %	6 %	
C-F600	312	7 %	13 %	16 %
C-F700	304	4 %	10 %	
C-BV	268			
C-F600-V	307			15%

The mortar made with C-BV cement, containing 30 % siliceous fly ash, showed a similar flow to that of C-AV. However the cement with a higher proportion of fly ash exhibited better retention of flowability over time, as a smaller decrease in spread after 60 minutes was registered. Replacing a higher proportion of fly ash in the C-BV cement with the F600 constituent resulted in higher flow of the mortar obtained from the C-F600-V cement than from the C-BV reference cement, as well as C-AV. After 60 minutes, the flow of the C-F600-V mortar was comparable to the initial flow after 5 minutes of the C-BV mortar. These findings suggest that constituent F, in moderate amounts in the cement, as well as its treatment, does not necessarily compromise the rheological stabil-



Rys. 7. Wyniki oznaczeń wielkości rozplywu zapraw normowych na stoliku rozplywu w czasie do 60 minut od zakończenia mieszania składników.

Fig. 7. Results of standard mortars flow determination on the flow table up to 60 minutes after mixing.

również sposób jego przygotowania nie musi w stopniu istotnym wpływać negatywnie na zachowanie właściwości reologicznych w czasie. Warto w tym przypadku zwrócić uwagę na synergię pomiędzy użytymi składnikami V i F600, prowadzącą do uzyskania korzystniejszego efektu w mieszaninie, niż gdy składniki te występują w cementach osobno.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zapraw normowych po 2, 7, 28 i 56 dniach twardnienia przedstawiono na rysunku 8, z zaznaczeniem odchyłeń standardowych jako słupków błęd. Prażenie odpadu betonowego w temp. 400°C nie wpływa w istotnym stopniu na zmianę wytrzymałości cementu, jeśli odnieść uzyskiwane wartości do wytrzymałości cementu zawierającego składnik F0. Pod kątem wczesnej wytrzymałości szczególnie korzystny efekt uzyskano stosując składnik F przygotowany poprzez prażenie w 600 i 700°C. Materiały te pozwoliły na uzyskanie wytrzymałości 2-dniowej o ok. 25% wyższej względem cementu zawierającego składnik nieprażony.

Użycie składnika F0 w miejsce popiołu lotnego krzemionkowego nie pozwala na uzyskanie wytrzymałości na ściskanie charakterystycznej dla cementu referencyjnego C-AV. Cement C-F0 po 2 dniach wykazuje wytrzymałość niższą o ok. 8%. Zastosowanie w cemencie materiału poddanego prażeniu w 600°C lub 700°C pozwala uzyskać o ok. 15% wyższą wytrzymałość niż w przypadku cementu referencyjnego C-AV już po 2 dobach. Wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie widoczne są również po 7 dniach, średnio o kilka procent, choć w przypadku użycia odpadu prażonego w 700°C nawet powyżej 10% względem C-AV. Efekt poprawiający wytrzymałość na ściskanie w pierwszych dniach hydratacji po użyciu składnika F prażonego w 600 i 700°C w stosunku do cementu referencyjnego C-AV po dłuższym czasie hydratacji, tj. 28 i 56 dni, nie jest już obserwowany. Normowe wytrzymałości po 28 dniach twardnienia cementów C-F600 i C-F700 są o kilka procent niższe niż cementu referencyjnego, natomiast biorąc pod uwagę niepewności uzyskiwanych wyników, różnica nie jest tak istotna. Po dłuższym czasie - 56 dni, omawiana różnica zdaje się być większa, choć mieści się w granicach błędów pomiarowych.

Właściwości zmielonego odpadu betonowego jak również jego wariantów uzyskanych w procesie prażenia nie pozwalają na jego użycie w ilościach pozwalających na uzyskiwanie cementów np. rodzaju CEM II/B, a zatem, gdy składnik F występuje w ilościach > 20% sumy składników głównych. Natomiast należy podkreślić, że użycie składnika F600 w ilości 17% masy cementu z uzupełnieniem do 30% popiołem lotnym krzemionkowym pozytywnie wpływa na rozwój wytrzymałości na ściskanie w początkowym okresie twardnienia, w odniesieniu do C-BV - drugiego z cementów referencyjnych, zawierającego 30% wyłącznie popiołu lotnego krzemionkowego. Podobnie jak w przypadku porównania cementów z serii C-F do C-AV, obecność składnika F600 powoduje uzyskiwanie zauważalnie niższych wytrzymałości na ściskanie po 28 i 56 dniach, o 4-5% w odniesieniu do C-BV.

Podstawowym czynnikiem środowiskowym działającym na elementy betonowe jest obecny w atmosferze dwutlenek węgla

ity of cement-based mortars over time. It is worth noting, that the combination of F600 and fly ash V in a single binder composition appears to produce a synergistic effect, leading to enhanced flow of the mixture than after independent use of these components.

The results of compressive strength testing after 2, 7, 28, 56 days of curing are presented in Fig. 8, with standard deviations shown as error bars. Thermal treatment of concrete waste at 400 °C does not significantly affect strength development when compared to cement containing the untreated constituent F. In terms of early-age strength, a particularly favourable effect was observed with constituents obtained by calcination at 600 and 700 °C, resulting in compressive strength values after 2 days approximately 25 % higher than those of cement with F0.

The use of constituent F0 in place of siliceous fly ash does not result in the compressive strength value characteristic of the C-AV reference cement. After 2 days, the strength of C-F0 cement is about 8 % lower than that of C-AV. In contrast, cements incorporating constituent F calcined at 600 °C or 700 °C exhibit strength values approximately 15 % higher than C-AV reference cement, just after 2 days. Higher compressive strength, by a few percent on average are also seen after 7 days. When waste material calcined at 700 °C is used, the strength of such cement is showing an increase exceeding 10 % relative to the reference.

However, the positive influence of the incorporation of F constituent calcined at 600 °C or 700 °C on early strength diminishes after longer hydration times of 28 and 56 days, relative to C-AV reference cement. The strength of C-F600 and C-F700 cements after 28 days of curing is lower by a few percent than that of the reference cement, but the difference is not so significant taking into account the uncertainties of the results obtained. After a longer period of time - 56 days, the difference seems to be higher, although remains within the limits of measurement uncertainties.

The properties of finely ground concrete waste, as well as its thermally-treated forms, do not support their use at levels required for producing, i.e., CEM II/B-type cements, where such materials would constitute more than 20 % of the total amount of main constituents. Nonetheless, it should be emphasized that the use of constituent F600 at of 17 % by mass in combination with siliceous fly ash to a total of 30 % non-clinker constituents, demonstrates a positive effect on the development of compressive on early compressive strength development, with respect to the second reference cement containing 30 % siliceous fly ash only, C-BV. Similar to the C-AV comparison with cements from the C-F series, the presence of constituent F600 results in noticeably lower compressive strengths values after 28 and 56 days, by 4-5 % relative to C-BV.

The primary environmental factor affecting concrete elements is atmospheric carbon dioxide, which inevitably leads to carbonation. The non-clinker components of cements can contribute to the densification of the cement matrix and restrict the transport of aggressive agents by refining the pore structure. As a result, concrete durability under specific exposure conditions may be enhanced

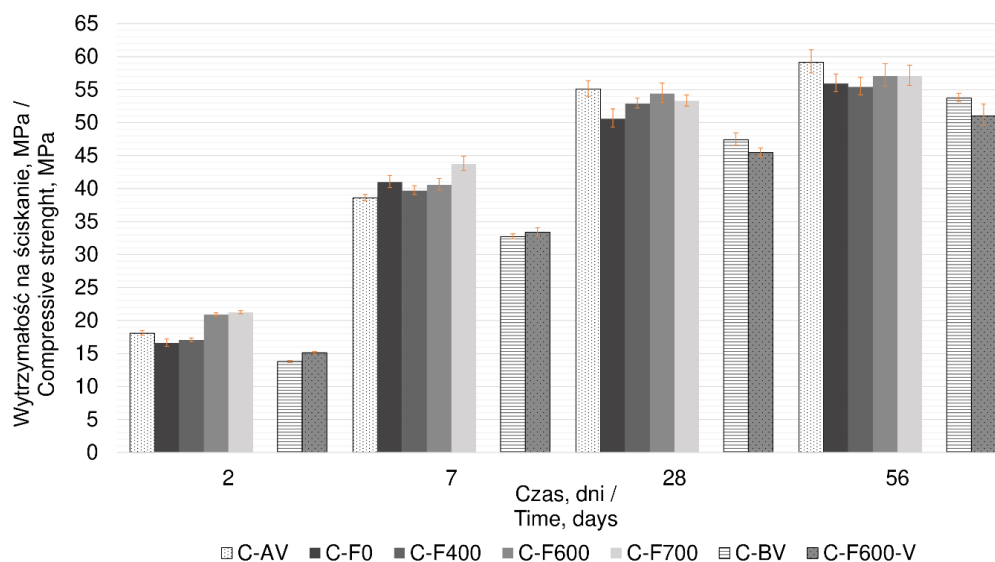
powodujący ich nieuniknioną karbonatyzację. Składniki nieklinkierowe cementów mogą powodować doszczelnienie matrycy cementowej oraz ograniczyć transport szkodliwych mediów, poprawiając strukturę porów betonu, a w konsekwencji np. trwałość wykonanych z nich betonów w niektórych warunkach eksploatacji. Równocześnie właściwości tego typu składników, szczególnie o właściwościach pucolanowych, skutkują przereagowaniem części portlandytu w reakcji pucolanowej, w efekcie narażając wykonane elementy betonowe na przyspieszenie procesu karbonatyzacji. Wykonane w tym kontekście badania pozwoliły na uzyskanie wyników, które zaprezentowano w tabelicy 4. Zawarto w niej

wielkości oznaczeń średnich głębokości frontów karbonatyzacji dojrzewających 56 dni zapraw normowych poddanych 7, 28 i 56 dniom ekspozycji w warunkach temp. 20°C, RH 60% i 3% stężenia CO₂. Dla łatwiejszego porównania, odporność na proces karbonatyzacji wyrażono w postaci stałych szybkości karbonatyzacji, a uzyskane wielkości przedstawiono w ostatniej kolumnie tabelicy 4.

Uzyskane wyniki wskazują, że użycie składnika F pozwala zmniejszyć szybkość karbonatyzacji, w porównaniu do użycia w składzie cementu C-AV tej samej ilości popiołu lotnego krzemionkowego. Efekt dotyczy wszystkich odmian użytego składnika F, dla których stałe szybkości karbonatyzacji są o około 7-12% niższe względem C-AV jako cementu referencyjnego. Użycie składnika F700 powoduje najmniejszy stopień poprawy tego parametru spośród pozostałych odmian. Łatwo powiązać uzyskane efekty z brakiem reakcji pucolanowej w przypadku użycia wszystkich odmian składnika F, do czego nawiązują wyniki badań prezentowanych w następnej sekcji.

Pozytywny efekt zmniejszenia szybkości karbonatyzacji [o 22%] przez dodatek składnika F widoczny jest również w odniesieniu do cementu referencyjnego C-BV, w którym większą część z 30% popiołu lotnego zastąpiono odpadem betonowym. Oczywiście mniejsza zawartość klinkieru w takim spoiwie [C-F600-V] niż w przypadku cementów zawierających po 17% odpadu lub popiołu lotnego powoduje, że szybkość karbonatyzacji jest jednak większa.

Skład fazowy stwardniałego zaczynu cementowego jest jedną z cech wpływającą na uzyskiwane właściwości mechaniczne betonów i zapraw oraz ich trwałość. W efekcie uzyskanych wyników badań odporności na karbonatyzację, wybrano cztery cementy: referencyjny C-AV i zawierające trzy odmiany składnika F, tj. C-F0, C-F600 i C-F700, na bazie których przygotowano zaczyny cementowe. Po 28 dniach twardnienia zaczyny poddano badaniom metodą termicznej analizy różnicowej. Celem analiz było oszacowanie udziału podstawowych składników zaczynu oraz



Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie próbek cementowych zapraw normowych.

Fig. 8. Compressive strength of standard cement mortar samples.

after incorporation of such components. At the same time, due to their intrinsic characteristic, particularly those with pozzolanic properties, result in the partial consumption of portlandite in the pozzolanic reaction, thereby exposing the concrete elements to a different rate of carbonation. The tests results addressing this phenomenon are presented in Table 4. It includes the values of average carbonation front depths determined after 7, 28 and 56 days of standard mortars exposure to an atmosphere with 3 % CO₂ concentration, at 20°C and 60% relative humidity. Samples after 56 days of curing were subjected for the tests. For easier comparison, carbonation resistance was also expressed as carbonation rate constants, shown in the final column of Table 4.

The results indicate that the use of constituent F leads to a reduction of carbonation rate, compared to the use of corresponding amount of siliceous fly ash in the C-AV cement. This effect is observed for all forms of constituent F, with carbonation rate constants approximately 7–12 % lower than those of the C-AV reference. The weakest improvement was observed when constituent F700 was used, than the other forms. It is likely associated with the lack of pozzolanic reaction when any of the constituent F form is used, which is addressed in the subsequent section.

A positive effect of reduction of carbonation rate [by 22 %] was registered for C-F600-V cement, after partial replacement of fly ash with constituent F calcined at 600 °C, compared to C-BV reference cement. The lower clinker content in this blend [C-F600-V] than in cements containing 17 % waste material or fly ash individually, resulted in higher carbonation rate as expected.

The mineral composition of hardened cement paste is one of the key factors influencing the mechanical performance and durability of mortars and concretes. Based on the results obtained from carbonation resistance testing, four cements were selected for further investigation: the C-AV reference cement and those containing three forms of constituent F - C-F0, C-F600 and C-F700, which

Tablica 4 / Table 4

ŚREDNIA GŁĘBOKOŚĆ KARBONATYZACJI PRÓBEK ZAPRAW CEMENTOWYCH PO 7, 28, 56 DNIACH EKSPOZYCJI W POWIETRZU O 3% STĘŻENIU CO₂, RH 60% I TEMP. 20°C, WRAZ Z WYZNACZONYMI WIELKOŚCIAMI SZYBKości KARBONATYZACJI.

MEAN CARBONATION DEPTH AND CARBONATION RATES OF CEMENT MORTAR SAMPLES AFTER 7, 28, 56 DAYS OF EXPOSITION IN THE ATMOSPHERE CONTAINING 3% CO₂, RH 60%, AT 20°C.

Cement	Głębokość karbonatyzacji Carbonation depth, mm			Szybkość karbonatyzacji Rate of carbonation, mm·year ^{-1/2}
	7 d	28 d	56 d	K _{AC}
C-AV	3.3	6.3	8.4	1.06
C-F0	3.1	5.8	7.7	0.95
C-F400	2.9	6.5	7.6	0.98
C-F600	2.9	5.8	7.5	0.97
C-F700	3.1	5.5	7.9	1.00
C-BV	3.9	8.2	12.0	1.67
C-F600-V	4.2	7.8	10.8	1.37

wskazanie wpływu odpadu F prażonego w 600 i 700°C na skład fazowy zaczynu. Zastosowanie materiałów przetworzonych w tych warunkach poprawiło wytrzymałości na ściskanie cementów z serii C-F z ich dodatkiem, względem C-F0, natomiast składnik F700 powodował zmniejszenie odporności na karbonatyzację. Na rysunkach 9-10 przedstawiono krzywe TG/DTG, na podstawie których oszacowano ilości wodorotlenku wapnia oraz węglanu wapnia, a w tablicy 5 zestawiono także różnice w ubytkach mas związanych z dehydratacją i termicznym rozkładem C-S-H i ettringitu [ok. 125°C] oraz uwodnionych karboglinianów wapnia [ok. 180°C]. Zawartości procentowe odnoszą się do początkowej masy suchej próbki. Efekt termiczny w temperaturze ok. 380°C, któremu towarzyszy zmiana masy w wysokości ok. 1,5-1,7% w zakresie temperatur 320-400°C, wiązany jest najczęściej z rozkładem hydrogranatu C₃AH₆ [ok. 320°C] lub hydrotalcytu [ok. 220°C i 400°C] (41).

Prezentowane przebiegi krzywych TG/DTG wskazują, że temperatura obróbki termicznej składnika F nie wpływa na zmiany masy w zakresie charakterystycznym dla rozkładu karboglinianów. Ubytki masy związane z ich dehydratacją, na stałym poziomie dla każdej z próbek [0,7% początkowej masy], sugerują, że w reakcji ich tworzenia brał udział przede wszystkim CaCO₃ pochodzący z CEM I 42,5 R, użytego do przygotowania wszystkich cementów. Z kolei największy ubytek masy do 200°C, w efekcie dehydratacji C-S-H, ettringitu i karboglinianów łącznie, oszacowano w przypadku użycia cementu C-F600. Pomimo oczekiwanej podwyższonej zawartości CaO w składniku F700, udział Ca(OH)₂, będącego częściowo produktem reakcji wolnego wapnia z wodą, w zaczynie z cementu z tym dodatkiem jest o 5% niższa względem F600. Większą różnicę zaobserwowano odnośnie ubytków masy związanych z rozkładem pozostałych produktów hydratacji, które mniejsze były w przypadku cementu C-F700. Pozwala to przypuszczać o większym udziale składników związanych z kształtowaniem wytrzymałości i trwałości w zaczynie zawierającym składnik prażony w 600°C

were used to prepare cement pastes. After 28 days of curing, cement pastes were subjected to thermal differential analysis. The purpose of the analyses was to estimate the share of main cement paste components and to detect the effect on the composition of concrete waste calcined at 600 and 700 °C. The use of materials processed under these conditions improved the compressive strengths of cements of the C-F series with their addition, relative to C-F0, while the F700 component caused a reduction in resistance to carbonation. Figs. 9-10 display the TG/DTG curves served as the basis for estimating calcium hydroxide and calcium carbonate content, as well as for identifying mass losses associated with the dehydration and decomposition of C-S-H phase and ettringite [around 125 °C] and hydrated calcium carboaluminates [around 180 °C]. Results are presented in Table 5. The percentages refer to the initial mass of a dry sample. Thermal effect observed around 380 °C accompanied by a mass loss in the range of 1.5-1.7 % between 320 and 400 °C, is commonly attributed to the decomposition of hydrogarnet C₃AH₆ [near 320 °C] or hydrotalcite [near 220 °C and 400 °C] (41).

The TG/DTG curves indicate that the calcination temperature of constituent F does not affect mass changes within the temperature range characteristic for hydrated calcium carboaluminates decomposition. Mass losses associated with the dehydration of carboaluminates at a fixed level for each sample [0.7 % of the initial sample mass] suggest that CaCO₃ originating from CEM I 42.5 R, used in the preparation of all cements, was primarily involved in the reaction of their formation. In contrast, the highest mass loss up to 200 °C, as a result of the dehydration of C-S-H phase, ettringite and carboaluminates, was estimated when C-F600 cement was used. Despite expected higher CaO content in F700 constituent, the Ca(OH)₂ content in cement paste incorporating F700 (partially resulting from the hydration of free lime) was approximately 5 % lower than in the paste containing F600. A more pronounced difference was observed in the mass loss attributed to the decomposition of the other hydration products, which was lower for C-F700 sample. These findings suggest that the cement paste containing constituent F calcined at 600 °C exhibit higher proportion of hydration products responsible for the development of mechanical performance and durability, rather than the constituent treated at higher temperature. It is consistent with both compressive strength results and the observed carbonation rate.

Comparison of the results obtained for cements containing different forms of constituent F in regard to C-AV reference cement highlights calcium hydroxide content as the primary distinction. The Ca(OH)₂ content is 7-12 % lower in case of cement paste based on reference cement, containing siliceous fly ash, which is clearly attributed to its pozzolanic reaction. The effect of this reaction does not translate into the expected increased mass loss associated with dehydration, which should be associated with constituent F contribution of reactants promoting the formation of these hydration products to a greater extent in examined time of hydration or lower degree of clinker hydration. Assuming the difference between the mass loss of the samples during TG analysis up to 105 and up to 1000 °C as the bound water content [Table 5], these values sug-

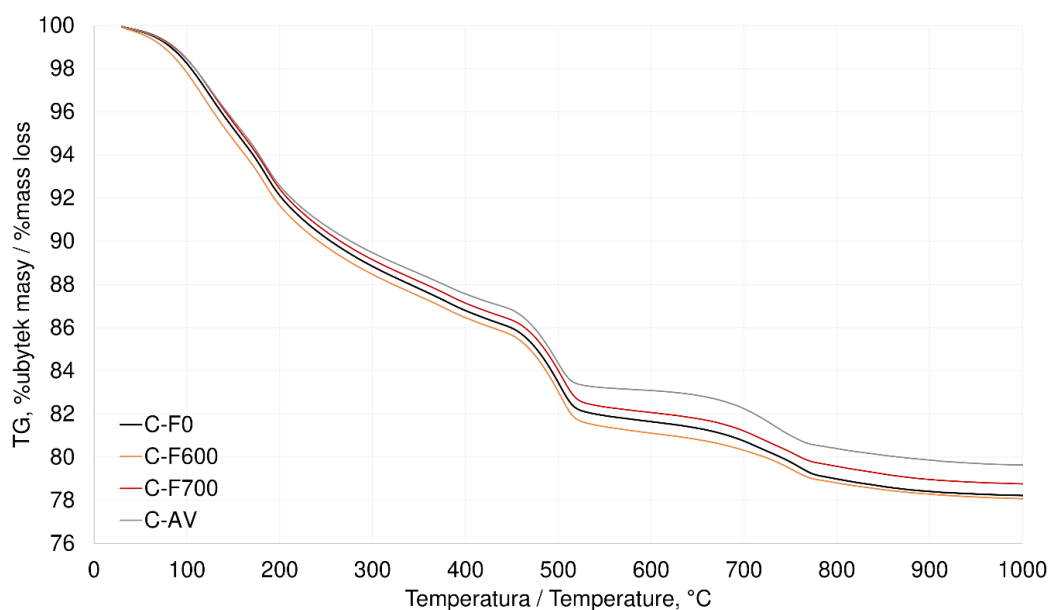
niż poddanemu prażeniu w wyższej temperaturze, co znalazło potwierdzenie w wynikach normowej wytrzymałości na ściskanie i średniej szybkości karbonatyzacji.

Zestawienie uzyskanych wyników badań dla cementów zawierających jedną z przygotowanych odmian składnika F z cementem referencyjnym C-AV pokazuje, że główna różnica między cementami dotyczy zawartości wodorotlenku wapnia. Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest o 7-12% mniejsza w przypadku zaczynu uzyskanego z cementu referencyjnego, zawierającego w pierwotnym składzie popioł lotny krzemionkowy, co ma związek z reakcją pucolanową tego składnika. Efekt tej reakcji nie przekłada się jednak na spodziewane zwiększenie ubytków masy powiązanych z dehydratacją. Można wiązać to z dostarczeniem wraz ze składnikami F, składników prowadzących do tworzenia tych faz w badanym okresie hydratacji

gest that C-AV cement may exhibit a lower degree of hydration. A difference in peak characteristics in the 650-770 °C range which can be linked to the decomposition of carbonates, possibly resulting in a higher proportion of CaCO_3 in the C-AV sample, was also observed between the samples made from the C-F series cements and the cement with the addition of fly ash V.

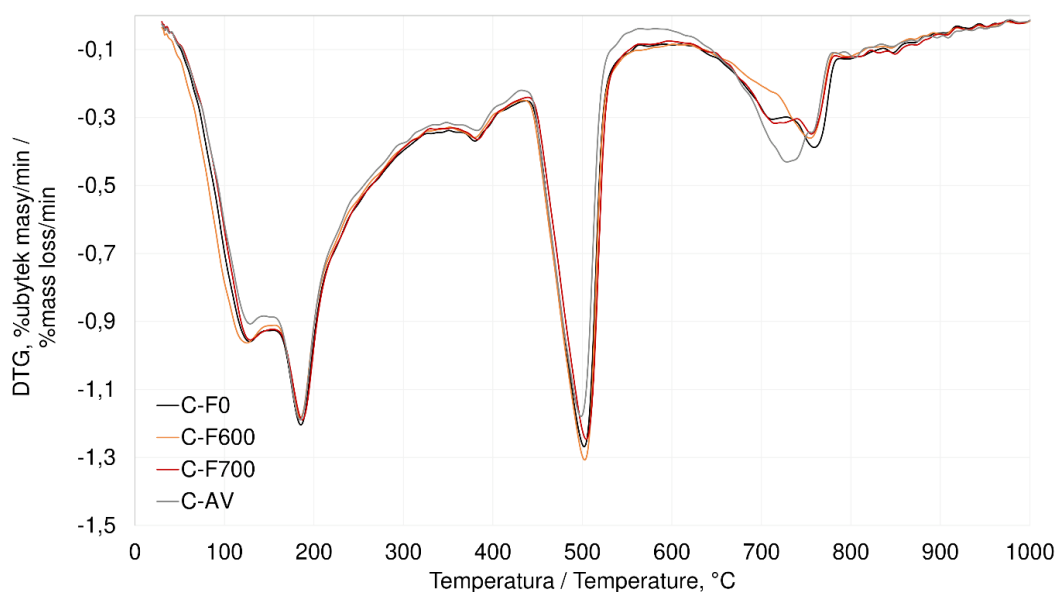
4. Conclusions

Obtained results allowed to assess the influence of thermal processing condition of the material, which could be rated as the main constituent F according to EN 197-6, on cement properties. Relatively low content of partly carbonated cement paste in the fine material from concrete recycling, used in presented research,



Rys. 9. Krzywe TG zaczynów cementowych po 28 dniach dojrzewania, w/c = 0,5.

Fig. 9. TG curves of cement pastes after 28 days of curing, w/c = 0.5.



Rys. 10. Krzywe DTG zaczynów cementowych po 28 dniach dojrzewania, w/c = 0,5

Fig. 10. DTG curves of cement pastes after 28 days of curing, w/c = 0.5

Tablica 5 / Table 5

OSZACOWANE ZAWARTOŚCI WODOROTLENKU WAPNIA I WĘGLANU WAPNIA W ZACZYNACH CEMENTOWYCH PO 28 DNIACH HYDRATACJI WRAZ Z ZESTAWIENIEM UBYTKÓW MAS ZWIĄZANYCH Z TERMICZNYM ROZKŁADEM FAZY C-S-H, ETTRINGITU I UWODNIONYCH KARBOGLINIANÓW WAPNIA.

ESTIMATED CONTENT OF CALCIUM HYDROXIDE AND CALCIUM CARBONATE IN CEMENT PASTES AFTER 28 DAYS OF HYDRATION WITH COMPARISON OF MASS LOSS RELATED TO THE THERMAL DECOMPOSITION OF C-S-H PHASE, ETTRINGITE AND HYDRATED CALCIUM CARBOALUMINATES.

Cement	Ubytki masy w wyniku rozkładu, % początkowej masy próbki Mass loss related to decomposition, % initial sample mass	Oszacowana zawartość składników, % początkowej masy próbki Estimated content of components, % initial sample mass		Woda związana, % Bound water, %
	C-S-H, ettringit, karbogliniany C-S-H, ettringite, calcium carboaluminates	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	
C-AV	7.4	5,6	2.6	18.6
C-F0	7.8	6,1	2.1	19.8
C-F600	8.2	6,3	2.0	19.5
C-F700	7.6	6.0	2.1	19.4

lub niższym stopniem przereagowania klinkieru w próbce C-AV. Przyjmując różnicę między ubytkami masy próbek w trakcie analizy TG do 105 i do 1000°C jako zawartość wody związanej [tablica 5], uzyskane wartości mogą wskazywać na niższy stopień hydratacji cementu C-AV. Pomiędzy próbkami wykonanymi z cementów z serii C-F a cementem z dodatkiem popiołu V zanotowano także różnicę w charakterystyce efektów w zakresie 650-770°C, które można powiązać z rozkładem węglanów, co potencjalnie może być związane z wyższym udziałem CaCO₃ w próbce C-AV.

4. Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na ocenę wpływu warunków termicznej obróbki materiału, który może być klasyfikowany jako składnik główny F wg EN 197-6, na właściwości cementów. Stosunkowo niską zawartość częściowo skarbonatyzowanego zaczynu cementowego w użytym do badań drobnym materiale z recyklingu betonu, oszacowaną na poziomie jedynie 35% mas. można łączyć z jego ograniczoną aktywnością chemiczną, i równocześnie mniejszym negatywnym wpływem na właściwości reologiczne wykonywanych cementowych zapraw normowych, w tym ich zmian w czasie do 60 min od zakończenia mieszania składników.

W toku badań ustalono korzystny wpływ przygotowania składnika F poprzez poddanie go przed wprowadzeniem jako składnika głównego do cementu procesowi prażenia w 600°C. Uzyskany cement, klasyfikowany wg EN 197-6 jako CEM II/A-F, w odniesieniu do cementu z nieprażonym składnikiem F wykazał wyższe wytrzymałości na ściskanie po 2, 28 i 56 dniach twardnienia, większą sumaryczną ilość wydzielonego ciepła podczas 91 godzin hydratacji, większy, a zatem korzystniejszy rozptył zaprawy normowej, oraz poprawę zachowania konsystencji w czasie. Równocześnie, cementowa zaprawa normowa wykonana w oparciu o spoiwo zawierające składnik F prażony w temp. 600°C, wykazała porównywalną, a po czasie 60 min lepszą konsystencję niż zaprawa wykonana w oparciu o cement referencyjny, zawierający popiół lotny krzemionkowy

at the level of only 35 % by mass, can be linked with its limited chemical activity, and at the same time with less adverse influence on rheological properties of standard mortars, including the preservation of consistency up to 60 minutes after the end of mixing.

Calcination of constituent F in 600 °C prior to its incorporation into cement was found to have a beneficial effect. Compared to cement containing untreated constituent F, the cement classified as CEM II/A-F in accordance with EN 197-6 demonstrated higher compressive strength after 2, 28 and 56 days of curing, higher cumulative heat of hydration up to 91 hours of the reaction, enhanced flowability of standard mortar, and also improved consistency retention over time. Standard mortar prepared with cement containing constituent F calcined at 600 °C exhibited comparable initial flowability to that of the reference cement consisting of corresponding amount of siliceous fly ash, and even improved flowability after 60 min. The rate of compressive strength development of the cement containing constituent F calcined at 600 °C is also more favourable during the early days of curing and only slightly lower at later ages, beyond the standard assessment period of 56 days.

Comparative tests on the potential durability of reinforced concrete elements exposed to carbonation showed a more favourable thus slower progression of this process when the cement contained constituent F, regardless of its preparation method, as compared to the reference cement. This effect can be attributed, among other factors, to the higher calcium hydroxide content found in the hardened paste.

Replacing part of the fly ash in CEM II/B-V cement with constituent F calcined at 600 °C resulted in increased early strength, reduced carbonation rate, and improved flowability [as indicated by higher flow values], compared to both CEM II/B-V and cements where these components were used separately, in CEM II/A-type binders.

In summary, it should be noted that the material used in this research, a finely ground recycled concrete waste, may not fully reflect

w ilości takiej samej jak cement zawierający prażony składnik F. Szybkość narastania wytrzymałości na ściskanie cementu z prażonym w 600°C składnikiem F jest również korzystniejsza w pierwszych dniach twardnienia i tylko w niewielkim stopniu niższa po czasie dłuższym niż ocenia się wytrzymałość normową, tj. po 56 dniach. Badania porównawcze w zakresie potencjalnej trwałości elementów żelbetowych narażonych na proces karbonatyzacji wykazały korzystniejszą w odniesieniu do wspomnianego cementu referencyjnego, mniejszą szybkość tego procesu, jeśli cement zawierał składnik F, niezależnie od sposobu jego przygotowania. Efekt ten wiązać można choćby z wykazaną wyższą zawartością wodorotlenku wapnia w stwardniałym zaczynie.

Zastąpienie w cemencie rodzaju CEM II/B-V części popiołu lotnego składnikiem F prażonym w 600°C pozwoliło na zwiększenie wczesnej wytrzymałości, zmniejszenie szybkości karbonatyzacji, uzyskanie większego rozptyłu [korzystniejszej konsystencji] w odniesieniu do CEM II/B-V oraz do cementów, w których składniki te występowały osobno w spoiwach rodzaju CEM II/A.

Podsumowując należy zaznaczyć, że użyty do badań materiał – zmielony drobny odpad z recyklingu betonu, może nie odzwierciedlać właściwości oczekiwanych pod kątem składu składnika F, z uwagi na stwierdzoną stosunkowo niską zawartość stwardniałego zaczynu. Uzyskane wyniki mogą zatem różnić się od obserwacji przedstawianych w innych publikacjach. Z drugiej jednak strony, ewentualna produkcja cementów zawierających składnik F jako tzw. składnik główny o wysokiej zawartości stwardniałego zaczynu cementowego, może być trudna, bowiem ilość odzyskiwanych pyłów z recyklingu o wysokiej zawartości zaczynu może być ograniczona w odniesieniu do skali produkcji cementów we współczesnych zakładach. Wówczas producenci częściej sięgną po drobny odpad z recyklingu betonu, zawierający stosunkowo wysoki udział wypełniacza/kruszywa, porównywalny z materiałem użytym do badań, których wyniki zostały zaprezentowane.

Podziękowania

Praca została sfinansowana z subwencji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla AGH Akademii Górniczo-Hutniczej [Projekt nr 16.16.160.557].

Literatura / References

- 1 EN 197-6 Cement - Part 6: Cement with recycled building materials
- 2 M. Leichter, C. Piccardo, Assessing life cycle sustainability of building renovation and reconstruction: A comprehensive review of case studies and methods. *Build. Environ.* **262**, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2024.111817>
- 3 M. Zając, J. Skocek, Ł. Gołek, J. Deja, Supplementary cementitious materials based on recycled concrete paste. *J. Clean. Prod.* **387**, 135743, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135743>
- 4 J. H. Aquino Rocha, R. Toledo Filho, The utilization of recycled concrete powder as supplementary cementitious material in cement-based materials: A systematic literature review. *J. Build. Eng.* **76**, 107319, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.107319>

the expected properties of constituent F, due to its relatively low content of hardened cement paste. Consequently, the obtained results may differ from those reported in other publications. On the other hand, the large-scale production of cements incorporating constituent F as a main one with a high content of hardened cement paste may prove challenging, since the availability of recycled fines rich in paste is limited in comparison to the current scale of cement production. Consequently, manufacturers are more likely to use finely ground recycled concrete waste with a relatively high proportion of filler/aggregate – similar to the material used in this study

Acknowledgements

This work was supported from the subsidy of the Ministry of Science and Higher Education for the AGH University of Krakow [Project No 16.16.160.557]

- 5 C. Wang, L. Cheng, Y. Ying, F. Yang, Utilization of all components of waste concrete: Recycled aggregate strengthening, recycled fine powder activity, composite recycled concrete and life cycle assessment. *J. Build. Eng.* **82**, 108255, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.108255>.
- 6 Y. Yang, Z. Kang, B. Zhan, P. Gao, Q. Yu, J. Wang, W. Zhao, Y. Zhang, W. Bi, J. Ding, Y. Chen, Short Review on the Application of Recycled Powder in Cement-Based Materials: Preparation, Performance and Activity Excitation. *Buildings* **12**(10), 1568, (2022). <https://doi.org/10.3390/buildings12101568>.
- 7 Y. Feng J. Li, B. Zhang, H. Fu, W. Chen, Z. Xue, Z. Lu, J. Yang, J. Xie, Concrete improvement incorporating recycled powder and aggregates treated via a combination of calcination and carbonation: The impact behaviors. *J. Clean. Prod.* **418**, 138069, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138069>.
- 8 Y. Jiang, L. Peng, Z. Ma, J.-X. Lu, P. Shen, C. S. Poon, T. Nagulraj, Enhancing the treatment efficiency of recycled concrete fines with aqueous carbonation. *Cem. Concr. Res.* **174**, 107338, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107338>.
- 9 L. Wang, J. Wang, H. Wang, Y. Fang, W. Shen, P. Chen, Y. Xu, Eco-friendly treatment of recycled concrete fines as supplementary cementitious materials. *Constr. Build. Mat.* **322**, 126491, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126491>.
- 10 M. Farage, J. Sercombe, C. Gallé, Rehydration and microstructure of cement paste after heating at temperatures up to 300 °C. *Cem. Concr. Res.* **33**, 1047-1056, (2003). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00005-X).
- 11 C. Alonso, L. Fernandez, Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. *J. Mater. Sci.* **39**, 3015-3024, (2004). <https://doi.org/10.1023/B:JMSSC.0000025827.65956.18>
- 12 S. Real, J.A. Bogas, M. Guedes, Influence of the treatment temperature on the microstructure and hydration behavior of thermoactivated recycled cement. *Materials* **13**(18), 3937, (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13183937>
- 13 M. V. A. Florea, Z. Ning, H. J. H. Brouwers, Activation of liberated concrete fines and their application in mortars. *Constr. Build. Mater.* **50**, 1-12, (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.012>
- 14 E.T. Stepkowska, J. M. Blanes, F. Franco, C. Real, J. L Pérez-Rodríguez, Phase transformation on heating of an aged cement paste. *Termochim. Acta* **420**, 79-87, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.11.057>
- 15 M. Castellote, C. Alonso, C. Andrade, X. M. Turrillas, J. Campo, Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction. *Cem. Concr. Res.* **34**, 1633-1644, (2004). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00229-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00229-1)
- 16 A. Tokareva, S. Kaassamani, D. Waldmann, Fine demolition wastes as supplementary cementitious materials for CO₂ reduced cement production. *Constr. Build. Mater.* **392**, 131991, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131991>
- 17 A. Cuberos, Á. De la Torre, M. Martín-Sedeño, L. Moreno-Real, M. Merlini, L. Ordóñez, M. Aranda, Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints. *Cem. Concr. Res.* **39**, 833-842, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.017>
- 18 R. Serpell, F. Zunino, Recycling of hydrated cement pastes by synthesis of α'_H -C₂S. *Cem. Concr. Res.* **100**, 398-412, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.001>
- 19 H. Song, Y. Jeong, S. Bae, Y. Jun, S. Yoon, A study of thermal decomposition of phases in cementitious systems using HT-XRD and TG. *Constr. Build. Mater.* **169**, 648-661, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.001>
- 20 Z. Shui, D. Xuan, W. Chen, R. Yu, R. Zhang, Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures. *Constr. Build. Mater.* **23**, 531-537, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.016>
- 21 R. Serpell, M. Lopez, Properties of mortars produced with reactivated cementitious materials. *Cem. Concr. Compos.* **64**, 16-26, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.08.003>
- 22 J. Wang, M. Mu, Y. Liu, Recycled cement. *Constr. Build. Mater.* **190**, 1124-1132, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.181>
- 23 Z. Shui, D. Xuan, H. Wan, B. Cao, Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment. *Constr. Build. Mater.* **22**, 1723-1729, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.05.012>
- 24 G. Semugaza, T. Mielke, M. E. Castillo, Reactivation of hydrated cement powder by thermal treatment for partial replacement of ordinary portland cement. *Mater. Struct.* **56**, 48, (2023). <https://doi.org/10.1617/s11527-023-02133-9>
- 25 A. Carriço, S. Real, J. Bogas, M. Costa Pereira, Mortars with thermo activated recycled cement: Fresh and mechanical characterization. *Constr. Build. Mater.* **256**, 119502, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119502>
- 26 J.A. Bogas, A. Carriço, M.F.C. Pereira, Mechanical characterization of thermal activated lowcarbon recycled cement mortars. *J. Clean. Prod.* **219**, 377-389, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.325>
- 27 S. Li, J. Gao, Q. Li, X. Zhao, Investigation of using recycled powder from the preparation of recycled aggregate as a supplementary cementitious material. *Constr. Build. Mater.* **267**, 120976, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120976>
- 28 X. Ji, D. Ji, Z. Yang, G. Wang, X. Huang, S. Ma, W. Li, Study on the phase composition and structure of hardened cement paste during heat treatment. *Constr. Build. Mater.* **310**, 125267, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125267>
- 29 A. Carriço, S. Real, J.A. Bogas, Durability performance of thermoactivated recycled cement concrete. *Cem. Concr. Compos.* **124**, 104270, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104270>
- 30 H. Wu, D. Yang, J. Xu, C. Liang, Z. Ma, Water transport and resistance improvement for the cementitious composites with eco-friendly powder. *Constr. Build. Mater.* **290**, 123247, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123247>
- 31 Z. Ma, M. Liu, Z. Duan, C. Liang, H. Wu, Effects of active waste powder obtained from C&D waste on the microproperties and water permeability of concrete. *J. Clean. Prod.* **257**, 120518, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120518>
- 32 S. Real, J.A. Bogas, A. Carriço, S. Hu, Mechanical characterisation and shrinkage of thermoactivated recycled cement concrete. *Appl. Sci.* **11**, 2454, (2021). <https://doi.org/10.3390/app11062454>
- 33 A. Carriço, J.A. Bogas, M. Guedes, Thermoactivated cementitious materials – A review. *Constr. Build. Mater.* **250**, 118873, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118873>
- 34 L. Xu, J. Wang, K. Li, S. Lin, M. Li, T. Hao, Z. Ling, D. Xiang, T. Wang, A systematic review of factors affecting properties of thermal-activated recycled cement. *Resour. Conserv. Recycl.* **185**, 106432, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106432>

- 35 E. Geachew, B. Worku, W. Taffese, M. Yehualaw, Enhancing mortar properties through thermoactivated recycled concrete cement, *Buildings*. **13**(9), 2209, (2023). <https://doi.org/10.3390/buildings13092209>
- 36 Z. Li, Y. Bian, J. Zhao, Y. Wang, Z. Yuan, Recycled concrete fine powder (RFP) as cement partial replacement: Influences on the physical properties, hydration characteristics, and microstructure of blended cement. *J. Build. Eng.* **62**, 105326, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.105326>
- 37 H. Wu, J. Xu, D. Yang, Z. Ma, Utilizing thermal activation treatment to improve the properties of waste cementitious powder and its newmade cementitious materials. *J. Clean. Prod.* **322**, 129074, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129074>
- 38 L. Peng, Y. Jiang, J. Ban, Y. Shen, Z. Ma, Y. Zhao, P. Shen, C.-S. Poon, Mechanism underlying early hydration kinetics of carbonated recycled concrete fines-ordinary portland cement (CRCF-OPC) paste. *Cem. Concr. Compos.* **144**, 105275, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105275>
- 39 Z. Ma, P. Yao, D. Yang, J. Shen, Effects of fire damaged concrete waste on the properties of its preparing recycled aggregate, recycled powder and newmade concrete. *J. Mater. Res. Techn.* **15**, 1030-1045, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.116>
- 40 Holcim Polska, „Holcim wprowadza na polski rynek pierwszy cement z dodatkiem betonu z recyklingu budowlanego”, <https://www.holcim.pl/holcim-wprowadza-na-polski-rynek-pierwszy-cement-z-dodatkiem-betonu-z-recyklingu-budowlanego>. Accessed 6 May 2025
- 41 K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, CRC Press, Boca Raton, 2016