

Michał BÓLTRYK

Politechnika Białostocka
Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. prof. Edwarda F. Szczepanika w Suwałkach

Anna KRUPA

Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. prof. Edwarda F. Szczepanika w Suwałkach

OCENA PODATNOŚCI KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH Z WYPEŁNIACZAMI ORGANICZNYMI NA ODDZIAŁYWANIE CO₂

W artykule przedstawiono wyniki badań nad właściwościami lekkich kompozytów cementowych z wypełniaczem organicznym typu trzcina pospolita (*Phragmites australis*) oraz trociny z drzew iglastych, będące produktem odpadowym występującym podczas obróbki mechanicznej drewna. Określono podatność kruszywa organicznego i kompozytu budowlanego na oddziaływanie dwutlenku węgla.

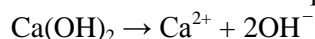
Słowa kluczowe: trzcina pospolita, trociny z drzew iglastych, mineralizacja, karbonatyzacja

WPROWADZENIE

Kompozyty cementowe z wypełniaczami organicznymi należą do betonów o małej gęstości objętościowej, dobrej izolacyjności cieplnej oraz stosunkowo niewielkiej wytrzymałości. Podstawowymi składnikami są wypełniacze organiczne tworzące szkielet wyrobu, środki je mineralizujące, dodatki mineralne oraz spoiwa niezbędne do zaistnienia procesu wiązania i twardnienia.

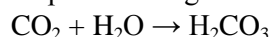
Z uwagi na to, że lekki kompozyt cementowy na wypełniaczu organicznym jest materiałem porowatym, istnieje duże prawdopodobieństwo, że będzie miał właściwości chemisorpcyjne związane z jego karbonatyzacją. Występujący w dużej ilości wodorotlenek wapnia w kompozycie cementowym będzie wchodził w reakcję chemiczną z dwutlenkiem węgla znajdującym się w powietrzu. Dwutlenek węgla będzie przenikał przez powierzchnię kompozytu z powodu różnicy stężeń pomiędzy atmosferą a strukturą porów w materiale. W związku z tym w zjawisku karbonatyzacji możemy wyróżnić następujące etapy [1-4]:

1) rozkład wodorotlenku wapnia:

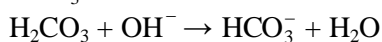


2) dyfuzja gazowego CO₂ przez pory kompozytu cementowego,

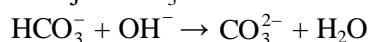
3) rozpuszczanie gazowego dwutlenku węgla w wodzie porowej:



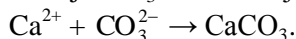
4) reakcja jonu wodorotlenowego z rozłożonym tlenkiem węgla w celu utworzenia HCO_3^- :



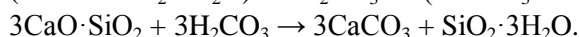
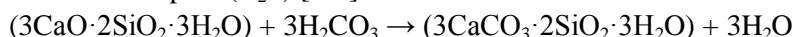
5) reakcja HCO_3^- z OH^- w celu wytworzenia wody i CO_3^{2-} :



6) reakcja CO_3^{2-} z Ca^{2+} dająca w rezultacie CaCO_3 :



Ponadto dwutlenek węgla z atmosfery jest zużywany do reakcji przez zhydratyzowany krzemian wapnia (CSH), niezhydratyzowany krzemian tri-wapnia (C_3S) i krzemian bi-wapnia (C_2S) [5-7]:



Kiedy następuje karbonatyzacja krzemianu wapniowego, nie tylko wzrasta zawartość CaCO_3 , ale tworzy się równocześnie żel krzemionkowy, który odkłada się w porach większych niż 100 nm, co ułatwia dalszą karbonatyzację.

Zjawisko karbonatyzacji nie jest pożądane w elementach betonowych zbrojonych. Natomiast w przypadku wyrobów niezbrojonych, np. w trzcinobetonie, ma duże znaczenie ekologiczne. Nie można również wykluczyć wiązania przez produkty hydratacji cementu w kompozycie cementowym na bazie wypełniaczy organicznych i innych gazów cieplarnianych.

Do podstawowych czynników wpływających na szybkość karbonatyzacji należy zaliczyć:

- zawartość i rodzaj cementu (cementy portlandzkie o dużej zawartości żużla wielkopieczowego wykazują większy stopień karbonatyzacji),
- współczynnik wodno-cementowy, który wpływa bezpośrednio na porowatość tworzywa cementowego,
- warunki dojrzewania,
- stężenie CO_2 w otaczającym środowisku,
- warunki ekspozycji (dostęp wilgoci i powietrza),
- obecność pęknięć i uszkodzeń materiału.

1. CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem badań było określenie właściwości kompozytów cementowych na bazie wypełniaczy organicznych, a w szczególności podatności na działanie dwutlenku węgla. Karbonatyzację mineralną zalicza się do chemicznych metod sekwestracji CO_2 i jest ona bezpieczną ekologiczną metodą długoterminowego składowania dwutlenku węgla.

W badaniach jako spoiwo użyto cementu portlandzkiego o wysokiej wczesnej wytrzymałości CEM I 52,5R w ilości 382 kg/m^3 . Do zarobienia betonu zastosowano wodę wodociągową w ilości 356 kg/m^3 . Jako wypełniacz (kruszywo roślinne) zastosowano następujące frakcje kruszywa organicznego:

- 0÷2 mm - trociny z drzew iglastych (45%) - 58,725 kg/m³
- 2÷10 mm - kruszywo drobne trzcinowe (45%) - 58,725 kg/m³
- 10÷20 mm - kruszywo grube trzcinowe (10%) - 13,05 kg/m³

W celu zneutralizowania szkodliwych związków organicznych, powodujących zmianę objętości przy nawilżaniu i wysychaniu betonu, mogących ulegać gniciu oraz opóźniających lub zatrzymujących proces wiązania i twardnienia zaczynu cementowego, a także w celu stabilizacji cech fizykochemicznych kruszywa roślinnego zastosowano proces mineralizacji. Jako środek mineralizujący wypełniacz organiczny zastosowano roztwór 9% siarczanu glinu i 18% wapna hydratyzowanego w stosunku do całkowitej masy kruszywa.

Po zmineralizowaniu wypełniacza roślinnego oraz wymieszaniu z cementem formowano próbki o wymiarach 10x10x10 cm w trzech równych warstwach. Zagęszczanie warstw odbywało się ręcznie przy użyciu metalowego ubijaka o masie 1,8 kg. Każdą warstwę mieszanki zagęszczano 15 uderzeniami ubijaka spadającego z wysokości około 10 cm na powierzchnię próbki. Po upływie 24 h górną powierzchnię próbek wyrównywano 0,5÷1,0 cm warstwą zaprawy cementowej o konsystencji plastycznej i stosunku cementu do piasku 1 : 1, imitującej tynk zewnętrzny.

Próbki po rozformowaniu umieszczano na listewkach drewnianych w warunkach powietrzno-suchych (w temperaturze 21°C i wilgotności powietrza 55%) w celu umożliwienia im równomiernego odsychania do czasu badania.

2. BADANIE PODATNOŚCI KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH NA BAZIE WYPEŁNIACZY ORGANICZNYCH NA ODDZIAŁYWANIE CO₂

Po 28 dniach dojrzewania w warunkach powietrzno-suchych próbki przeznaczone do badania zważono, a następnie podzielono na połowę, z czego jedną część stanowiły próbki kontrolne pozostające nadal w warunkach powietrzno-suchych do momentu wykonania pomiaru. Pozostałe 12 próbek wstawiono do komory CO₂. Próbki kompozytów cementowych w komorze przyspieszonej karbonatyzacji poddawano działaniu CO₂ o stężeniu 5 % przez 56 dni. Co 5 minut odczytywano:

- stężenie CO₂ [%] - z detektora dwutlenku węgla,
- wilgotność względną [%] - z panelu odczytowo-sterującego termohigrometru znajdującego się wewnątrz komory,
- temperaturę [°C] - z panelu odczytowo-sterującego termohigrometru znajdującego się wewnątrz komory.

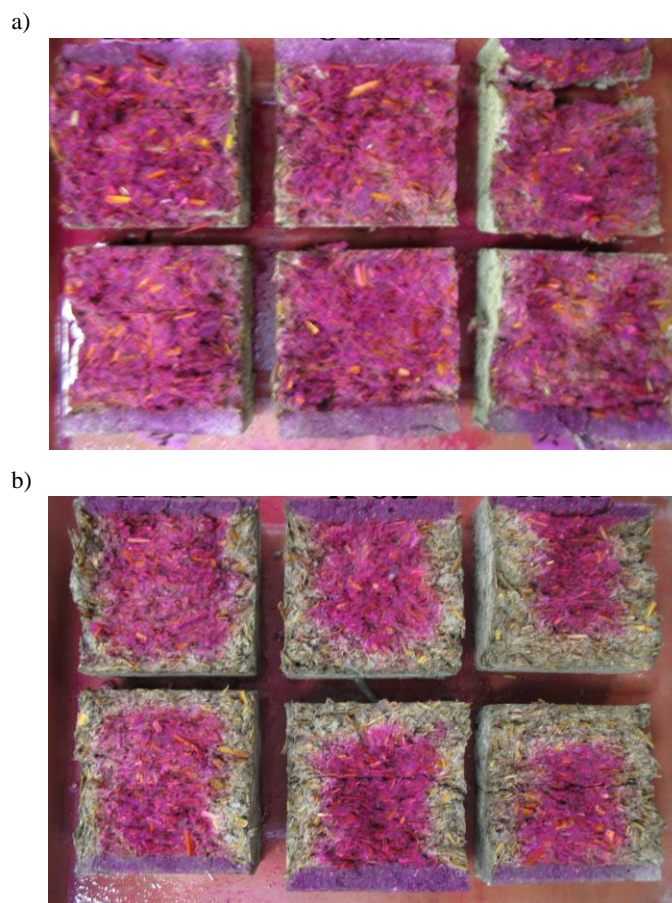
Co 14 dni z komory wyjmowano 3 próbki oraz wybierano 3 próbki kontrolne w celu zbadania podatności kompozytów cementowych na działanie CO₂, a następnie ważono je z dokładnością do 1 g (tab. 1).

Pomiaru głębokości karbonatyzacji dokonywano zgodnie z normami PN-EN 13295:2005 [8] i PN-EN 14630:2007 [9] zarówno na próbkach przechowywanych w komorze CO₂, jak i próbkach kontrolnych. Przed badaniem próbki najpierw łamano na połowę. Świeżo przelamane powierzchnie oczyszczano z kurzu i luźnych cząstek, a następnie delikatnie zwilżano wodą destylowaną tak, aby ciecz nie spły-

wała po powierzchni i aby nie pozostawała warstewka wilgoci. Tak przygotowane powierzchnie spryskiwano 1% roztworem wskaźnika fenoloftaleinowego (rys. 1). Głębokość karbonatyzacji mierzono w 5 punktach ($d_{i,j}$) na każdym z boków próbki po 30 s od momentu spryskania fenoloftaleiną, po czym obliczano średnią głębokość karbonatyzacji dla danego boku, a następnie wyznaczano średnie głębokości karbonatyzacji poszczególnych próbek (tab. 2) z pominięciem danych z boku próbki z warstwą zaprawy zgodnie z [10].

Tabela 1. Zestawienie mas próbek kontrolnych i próbek przechowywanych w komorze odpowiednio po 14, 28, 42 i 56 dniach

Rodzaj próbek	Wiek kompozytu cementowego w momencie badania [dni] (czas przechowywania w komorze w dniach)	Nr próbki	Masa po 28 dniach dojrzewania [kg]	Masa w momencie badania / po wyjęciu z komory [kg]
Próbki kontrolne	28	0-0.1	0,987	0,987
		0-0.2	1,030	1,030
		0-0.3	1,121	1,121
	42	0-1.1	1,020	1,020
		0-1.2	1,158	1,154
		0-1.3	1,020	1,017
	56	0-2.1	1,032	1,027
		0-2.2	1,115	1,102
		0-2.3	0,993	0,986
	70	0-3.1	1,002	0,998
		0-3.2	0,982	0,981
		0-3.3	0,969	0,968
	84	0-4.1	1,067	1,062
		0-4.2	1,106	1,100
		0-4.3	1,071	1,070
Próbki przechowywane w komorze	42 (14)	K-1.1	1,140	1,161
		K-1.2	1,182	1,202
		K-1.3	1,147	1,166
	56 (28)	K-2.1	1,078	1,123
		K-2.2	1,101	1,136
		K-2.3	1,065	1,112
	70 (42)	K-3.1	1,028	1,099
		K-3.2	1,056	1,121
		K-3.3	1,049	1,124
	84 (56)	K-4.1	1,098	1,185
		K-4.2	1,070	1,158
		K-4.3	1,020	1,113



Rys. 1. Powierzchnie przełamów próbek: a) kontrolnych (dojrzewających przez 84 dni w warunkach laboratoryjnych), b) poddanych przyspieszonej karbonatacji (przez 56 dni) spryskane roztworem fenoloftaleiny

Zbadano również podatność kruszywa roślinnego na działanie CO₂, w tym celu odważono trocinę i trzcinę w ilości równej ilości wypełniacza organicznego, odpowiadającego wypełniaczowi zastosowanemu do wykonania 3 próbek sześciennych o wymiarach 10x10x10 cm.

Karbonatacji poddawano zarówno wypełniacz niezmineralizowany, jak i zmineralizowany roztworem siarczanu glinu i wodorotlenkiem wapnia.

Kruszywa poddawano działaniu CO₂ w stężeniu 5,1% przez 2 dni. Co 5 min odczytywano temperaturę, wilgotność oraz stężenie dwutlenku węgla. Po wyjęciu z komory kruszywa ważono (tab. 3), a następnie spryskano roztworem wskaźnika fenoloftaleinowego w celu stwierdzenia podatności wypełniacza organicznego na działanie CO₂. W obu przypadkach spryskane kruszywo nie wykazało zabarwienia na różowo.

Tabela 2. Średnia głębokość zubożenia poszczególnych próbek

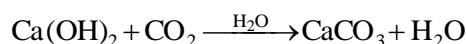
Rodzaj próbek	Wiek trzcinobetonu w momencie badania [dni] (czas przechowywania w komorze w dniach)	Nr próbki	Średnia głębokość zubożenia próbki [mm]			
			$d_{2,śr}$	$d_{3,śr}$	$d_{4,śr}$	$d_{śr}$
Próbki kontrolne	28	0-0.1	0	0	0	0
		0-0.2	0	0	0	0
		0-0.3	0	0	0	0
	42	0-1.1	0	0	0	0
		0-1.2	0	0	0	0
		0-1.3	0	0	0	0
	56	0-2.1	0	0	0	0
		0-2.2	0	0	0	0
		0-2.3	0	0	0	0
	70	0-3.1	0	0	0	0
		0-3.2	0	0	0	0
		0-3.3	0	0	0	0
84	0-4.1	0	0	0	0	
	0-4.2	0	0	0	0	
	0-4.3	0	0	0	0	
Próbki przechowywane w komorze	42 (14)	K-1.1	0	0	0	0
		K-1.2	0	0	0	0
		K-1.3	0	0	0	0
	56 (28)	K-2.1	5,2	5,4	3,8	4,8
		K-2.2	2,6	3,0	2,2	2,6
		K-2.3	3,0	2,0	2,0	2,3
	70 (42)	K-3.1	12,8	8,6	9,8	10,4
		K-3.2	9,0	11,0	8,0	9,3
		K-3.3	12,4	15,0	13,6	13,7
	84 (56)	K-4.1	12,4	10,6	16,4	13,1
		K-4.2	19,0	15,4	17,6	17,3
		K-4.3	23,0	22,4	21,6	22,3

Tabela 3. Zestawienie mas kruszywa organicznego niezmineralizowanego i zmineralizowanego

Wypełniacz organiczny na 3 próbki:	Masa przed włożeniem do komory CO ₂ [kg]	Masa po wyjęciu z komory CO ₂ [kg]
Kruszywo niezmineralizowane: trociny 0÷2 mm (176,1 g) trzcina 2÷10 mm (176,1 g) trzcina 10÷20 mm (39,3 g)	0,391	0,403
Kruszywo zmineralizowane mokre: trociny 0÷2 mm (176,1 g) trzcina 2÷10 mm (176,1 g) trzcina 10÷20 mm (39,3 g)	0,818	1,563

PODSUMOWANIE, WNIOSKI

W oparciu o wyniki badań można stwierdzić, że próbki kompozytów cementowych na bazie wypełniaczy organicznych mają większą masę po wyjęciu z komory niż przed włożeniem do niej, a także większą masę niż próbki kontrolne przechowywane w warunkach laboratoryjnych. Spowodowane jest to faktem, że podczas karbonatyzacji CO₂ reaguje z wodorotlenkiem wapnia, dając w wyniku węglan wapnia i wodę wg uproszczonego równania:



Pod działaniem roztworu fenoloftaleiny cała badana powierzchnia betonu po 28 dniach dojrzewania w warunkach laboratoryjnych oraz po pierwszych 10 dniach przechowywania w komorze CO₂ zabarwiła się na różowo, co oznacza, że beton miał odczyn wysokoalkaliczny (pH powyżej 9,5), jednak nie musiało to świadczyć o całkowitym braku karbonatyzacji (zobojętnieniu betonu). Natomiast po dłuższym okresie przechowywania próbek w warunkach przyspieszonej karbonatyzacji (po 20, 30 i 40 dniach) zaczęły być widoczne efekty tego zjawiska w postaci bezbarwnych obszarów przy krawędziach próbek.

Powodem początkowego szybkiego pochłaniania CO₂ przez kompozyty cementowe mogła być jego mała wilgotność. Dwutlenek węgla mógł szybko dostać się do porów wypełnionych powietrzem, gdzie w procesie karbonatyzacji powstaje pewna ilość wilgoci, która umożliwia dalszy przebieg procesu karbonatyzacji. Wzrost wilgoci był sygnalizowany rosnącą wilgotnością względną w komorze oraz przyrostem masy próbek. Po osiągnięciu w komorze wilgotności 92% nie zaobserwowano dużych zmian w temperaturze i wilgotności, pochłanianie dwutlenku węgla również było znacznie wolniejsze. Duży wzrost głębokości zobojętnienia próbek przez ostatnie 2 tygodnie przechowywania w komorze przy wilgotności około 92% jest zjawiskiem dostrzeżonym już wcześniej przez wielu naukowców [11], jednak powody tego nieprawidłowego zachowania przy wysokim poziomie wilgotności nie są obecnie znane. Natomiast szybki spadek stężenia CO₂ podczas poddawania zmineralizowanego kruszywa roślinnego działaniu gazu można argumentować faktem, iż do mineralizacji trzciny i trocin użyto wapna hydratyzowanego, który reaguje z CO₂. Pewnym jest jednak, że dwutlenek węgla szybko zobojętnia mineralizatory, ponieważ po dwóch cyklach poddawania zmineralizowanego kruszywa działaniu 5% CO₂ trzcina i trociny po spryskaniu roztworem fenoloftaleiny nie wykazywały żadnego zabarwienia, a więc miały pH < 9,5.

Lekki kompozyt cementowy na wypełniaczu roślinnym okazał się materiałem bardzo dobrze wchłaniającym dwutlenek węgla z atmosfery. Jest to spowodowane obecnością zmineralizowanej trzciny i trocin w kompozycie, a także produktów hydratacji cementu, którego maksymalny pobór CO₂ z atmosfery szacuje się w taki sposób, że przy 100% efektywności karbonatyzacji 1 tona cementu może pochłoniąć 0,5 tony CO₂ i utworzyć 1,5 tony osadów węglanów wapnia i silikażeli. W praktyce materiały na bazie kruszyw organicznych mogą znaleźć zastosowanie

na osłony akustyczne wzdłuż arterii komunikacyjnych, jak również na ściany zewnętrzne budynków, przyczyniając się tym samym do zmniejszenia stężenia dwutlenku węgla w atmosferze.

LITERATURA

- [1] Johannesson B., Utgenannt P., Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar, *Cement and Concrete Research* 2001, 31, 6, 925-931.
- [2] Lawrence R.M.H., Mays T.J., Walker P., D'Ayala D., Determination of carbonation profiles in non-hydraulic lime mortars using termogravimetric analysis, *Termochimica Acta* 2006, 444, 179-189.
- [3] Suchan M., Ściślewski Z., Ocena postępu karbonatyzacji betonu, III Konferencja Naukowo-Techniczna, Zagadnienia Materiałowe Inżynierii Lądowej MATBUD'2000, Kraków-Mogilany 2000.
- [4] Chang Jiang Jhy, Yeih Weichung, Huang Ran, Chen Chun Tao, Sustainability of several current used concrete durability indices on evaluating the corrosion hazard for carbonated concrete, *Materials Chemistry and Physics* 2004, 84, 71-78.
- [5] Houst Y.F., Wittman F.H., Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation, *Cement and Concrete Research* 2002, 32, 1923-1930.
- [6] Xiao J., Li J., Zhu B., Fan Z., Experimental study on strength and ductility of carbonated concrete elements, *Construction and Building Materials* 2002, 16, 187-192.
- [7] Richardson M., *Fundamentals of durable reinforced concrete*, Taylor & Francis 2002.
- [8] PN-EN 13295:2005 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych - Metody badań - Oznaczanie odporności na karbonatyzację
- [9] PN-EN 14630:2007 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych - Metody badań - Oznaczanie głębokości karbonatyzacji w stwardniałym betonie metodą fenoloftaleinową
- [10] Gonen T., Yazicioglu S., The influence of compaction pores on sorptivity and carbonation of concrete, *Construction and Building Materials* 2007, 21, 1040-1045.
- [11] Roy S.K., Poh K.B., Northwood D.O., Durability of concrete- accelerated carbonation and weathering studies, *Building and Environment* 1997, 34, 597-606.

VULNERABILITY ASSESSMENT CEMENT COMPOSITES WITH ORGANIC FILLERS TO THE INFLUENCE ON CO₂

The results concerning the determination of properties of lightweight cement composites with organic fillers, such as common reed (*Phragmites australis*) and conifer sawdust which are waste product that appears during the mechanical processing of wood are presented in this paper. Determined susceptibility of organic aggregates and composite to the impact on carbon dioxide.

Keywords: common reed, conifer sawdust, mineralization, carbonation