

mgr inż. Paweł Woliński<sup>1\*)</sup>  
 dr inż. Grzegorz Adamczewski<sup>1)</sup>  
 dr hab. inż. Piotr Woyciechowski, prof. PW<sup>1)</sup>

# Wpływ zawartości wapiennego popiołu lotnego na przebieg karbonatyzacji betonu

*Influence of calcareous fly ash content on concrete carbonation progress*

DOI: 10.15199/33.2015.12.06

**Streszczenie.** Idea zrównoważonego rozwoju w technologii betonu realizowana jest m.in. przez zmniejszanie w nim zawartości cementu i zastępowanie go dodatkami mineralnymi, np. popiołem lotnym. Szczególnie wyzwaniem stanowi ocena możliwości wykorzystywania popiołów, których charakterystyki przekraczają wymagania normowe wg PN EN 450-1 *Popiół lotny do betonu*. W tej grupie są popioły o dużej zawartości CaO (wapienne). W wielu ośrodkach naukowych w Polsce prowadzone są badania nad przydatnością tego typu popiołów do betonu, a ich publikowane wyniki są optymistyczne. Jednym z dyskusyjnych aspektów jest wpływ popiołów wapiennych na przebieg karbonatyzacji betonu, stanowiącej jedno z głównych zagrożeń trwałości konstrukcji żelbetowej. W artykule przedstawiono wyniki przyspieszonych badań przebiegu karbonatyzacji, prowadzonych w warunkach normowego wysokiego stężenia dwutlenku węgla (4%). Badania objęły betony o różnej zawartości popiołu wapiennego (20 ÷ 50% masy cementu), przy stałej wartości w/c = 0,45. Przebieg karbonatyzacji monitorowano do 90 dni ekspozycji w komorze normowej.

**Słowa kluczowe:** karbonatyzacja; popiół lotny wapienny, trwałość.

**Abstract.** The idea of sustainable development in concrete technology is implemented, among others, by reducing the cement content in concrete due to replacing it by the mineral additives, for example fly ash. A particular challenge is the assessment of the possibilities of using fly ash, the characteristics of which exceed the standard requirements according to PN-EN 450-1 *Fly ash for concrete*. In this group are also ashes with high CaO content (calcareous). In many research centers in Poland researches on the usefulness of this type of fly ash in concrete were done. Its reported results are optimistic. One of the aspects which are still under discussion is their impact on the carbonation of concrete, which is one of the main threats to the durability of the reinforced concrete structure. The article presents the results of accelerated carbonation investigation conducted under high concentrations of carbon dioxide (4%). The study included concretes of different calcareous ash content (20 to 50% by weight of cement), at a constant value w/c = 0,45. Carbonation was tested up to 90 days of exposure in the standardized chamber.

**Keywords:** carbonation, calcareous fly ash, durability.

Każda konstrukcja żelbetowa, już od chwili wykonania, ulega stopniowo degradacji, a jedną z częstych przyczyn jej zniszczenia jest korozja zbrojenia spowodowana karbonatyzacją. Przebieg tego procesu jest wieloetapowy i zależy od charakterystyki składu betonu, w tym m.in. rodzaju cementu, rodzaju i zawartości dodatków mineralnych, a także wskaźnika wodno-cementowego. W środowisku alkalicznym stal pokryta jest warstwą ochronną z tlenków żelaza, w pierwszym etapie karbonatyzacji nie obserwuje się negatywnych skutków tego procesu. W drugim etapie po obniżeniu pH w pobliżu zbrojenia do ok. 11,5 rozpoczyna się rozpuszczanie warstewki ochronnej, co prowadzi do korozji elektrochemicznej zbrojenia [1, 2]. Karbonatyzacja nie występuje w środowisku bardzo suchym oraz bardzo wilgotnym (podwodnym). Choć proces ten ma negatywny wpływ na trwałość elementów zbrojenia w żelbecie, to w odniesieniu do sa-

mego betonu może przynieść także pozytywne efekty. Dzięki wypełnianiu porów węglanem wapnia zmniejsza się porowatość betonu (objętość CaCO<sub>3</sub> jest większa niż objętość Ca(OH)<sub>2</sub>, z którego węglan powstał [3]), zaś woda wydzielona w wyniku karbonatyzacji może wspomóc uwadnianie jeszcze niehydratowanego cementu. Zwiększa to trwałość i wytrzymałość warstwy powierzchniowej dzięki jej uszczelnieniu [2, 4].

## Rola popiołów lotnych w przebiegu karbonatyzacji

Popioły lotne stosuje się zarówno w produkcji cementu (CEM II-V i CEM II-W), jak i mieszanki betonowej, jako dodatek typu II wg normy PN-EN 206:2014-4 [5]. W praktyce popiołem zastępuje się część cementu, aczkolwiek można również zastąpić nim część kruszywa. Najczęściej stosowane są popioły krzemionkowe i wapienne. Wpływ popiołów lotnych na proces karbonatyzacji jest dwójaki – pozytywny oraz negatywny, zależnie czy zastępujemy popiołem część cementu czy część kruszywa. Dwutlenek węgla reaguje z fazami zaczynu cementowego, przy czym karbonatyzacji najszybciej ulega

portlandyt. Ziarna popiołu lotnego uszczelniają pierwotną strukturę betonu i sprawiają, że produkt karbonatyzacji (węglan wapnia) zamyka pory. Spowalnia to proces karbonatyzacji, ale z drugiej strony pucolanowa reakcja popiołu z Ca(OH)<sub>2</sub> sprawia, że po pewnym czasie brak wodorotlenku do reagowania z dwutlenkiem węgla. Z tego powodu utrzymuje się duże stężenie CO<sub>2</sub> w głęboko zlokalizowanych porach, sprawiając, że jego dyfuzja jest szybka. Ten efekt przyspiesza postęp karbonatyzacji. Większość badaczy uważa, że w przypadku zastąpienia części kruszywa popiołem dominuje pierwszy z opisanych efektów. Jednak istotne są także proporcje ilościowe cementu i popiołu. Uważamy, że dla danego zestawu materiałowego można wyznaczyć eksperymentalnie optymalny udział popiołu, przy którym bilansuje się efekt pozytywny i negatywny. Celem badań przedstawionych w artykule jest rozszerzenie wiedzy o przebiegu karbonatyzacji betonu z popiołem wapiennym, w stosunku do podstaw wypracowanych w efekcie projektu Politechniki Śląskiej pt. Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego [8].

<sup>1)</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Lądowej

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji:

e-mail: p.wolinski@il.pw.edu.pl

## Badania

Badaniu poddano betony zawierające popiół lotny wapienny w ilości 20 ÷ 50% masy cementu, przy stałej wartości  $w/c = 0,45$  i masie cementu 322 ÷ 355  $\text{kg/m}^3$ . Popiół wapienny użyty do badań (tabela 1) pochodził z elektrociepłowni Bełchatów. Stosowano go jako zamiennik części kruszywa przy założeniu stałej krzywej uziarnienia. Wykorzystano cement portlandzki CEM I 32,5R (zgodny z normą PN-EN 197-1:2012), wodę wodociągową (zgodną z normą PN-EN 1008:2004), kruszywo frakcji 0/2 mm (piasek rzeczny) oraz żwirowe 2/8 mm, 8/16 mm (zgodne z normą PN-EN 12620+A1:2010). Składy mieszanek betonowych podano w tabeli 2.

**Metody badań.** Badanie przyspieszone odporności na karbonatyzację betonu prowadzi się zgodnie z procedurą podaną w [6]. Karbonatyzacji poddawane są próbki wysuszone do stałej masy, po dojrzewaniu nie krótszym niż 42 dni od wykonania (w tym 1 doba w formie pod przykryciem folii, 27 dni w wodzie i min. 14 dni w warunkach laboratoryjnych ( $RH 50 \pm 65\%$ ,  $T = 18 \pm 25^\circ\text{C}$ )). Umieszcza się je w hermetycznej komorze karbonatyzacyjnej w środowisku, gdzie jest wymuszony obieg powietrza o stężeniu  $\text{CO}_2 = (4 \pm 0,5)\%$ , temperatura  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,

### Tabela 1. Wyniki badań własnych popiołu lotnego wapiennego

Table 1. Results of the own research on calcareous fly ash properties

Badana właściwość	Wynik badania [%]	Wymagania wg PN-EN 450-1:2012
Zawartość wolnego tlenku wapnia jako wolne CaO	1,9	$\leq 1,5$
Zawartość krzemionki jako $\text{SiO}_2$	47,06	–
Zawartość siarczanu jako $\text{SO}_3$	1,94	$\leq 3,0$
Zawartość tlenku wapnia jako CaO	15,2	–
Zawartość tlenku glinu jako $\text{Al}_2\text{O}_3$	18,4	–

### Tabela 2. Skład betonów

Table 2. Concrete compositions

Składniki	Oznaczenie betonu			
	a	b	c	
Cement (c)[ $\text{kg/m}^3$ ]	322	333	355	
Woda (w)[ $\text{kg/m}^3$ ]	145	150	160	
Popiół (p)[ $\text{kg/m}^3$ ]	64	117	178	
Kruszywo [ $\text{kg/m}^3$ ]	frakcja 0/2 mm	498	564	414
	frakcja 2/8 mm	702	731	661
	frakcja 8/16 mm	554	577	521,5
w/c	0,45	0,45	0,45	
p/c	0,2	0,35	0,5	

$RH = (55 \pm 5)\%$ . Podstawowy czas ekspozycji wynosi 70 dni. W przypadku naszych badań było to po 28, 56, 70 oraz 90 dniach. Do ustalenia głębokości karbonatyzacji stosuje się roztwór fenoloftaleinowy, który natrykuje się na świeży przełom próbki i ocenia zmianę zabarwienia na kolor fioletowy po ok. 60 min. Wynikiem jest średnia z 20 punktów pomiarowych. Wykonywanie i pielęgnację próbek betonowych do badania wytrzymałości po 28 i 90 dniach przeprowadzono zgodnie z PN-EN 12390-2 [7].

## Wyniki i ich analiza

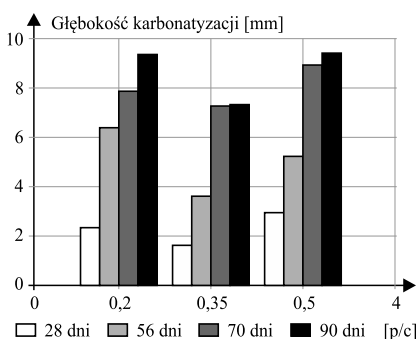
Wytrzymałość betonów na ściskanie po 28 dniach wynosiła ok. 61,4 ÷ 66,5 MPa. Po 90 dniach zaobserwowano nieznaczny wzrost tym większy, im większy był udział popiołu w betonie (tabela 3).

### Tabela 3. Wytrzymałość betonów na ściskanie po 28 i 90 dniach

Table 3. Concrete compressive strength determined after 28 and 90 days

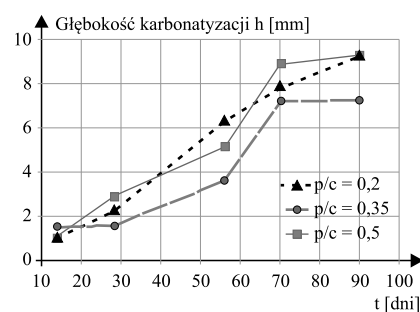
Parametr [MPa]	Beton		
	a (w/c = 0,45; p/c = 0,2)	b (w/c = 0,45; p/c = 0,35)	c (w/c = 0,45; p/c = 0,50)
$f_c$ po 28 dniach	62,4	66,5	61,4
$f_c$ po 90 dniach	65,8	70,6	73,4

Na rysunku 1 przedstawiono średnią głębokość karbonatyzacji badanych betonów po różnym okresie ekspozycji. Wyniki te wskazują na optymalny stosunek p/c, przy którym karbonatyzacja jest najmniejsza. Zmiany głębokości karbonatyzacji w czasie, betonów o różnej zawartości popiołów przedstawiono na rysunku 2. Można zaobserwować różną dynamikę zwiększenia głębokości karbonatyzacji. W przypadku betonu o najniższym stosunku popiołu do cementu ( $p/c = 0,2$ ) następował najszybszy przyrost głębokości karbonatyzacji w okresie



### Rys. 1. Wyniki badań głębokości karbonatyzacji po różnym czasie ekspozycji; p/c – stosunek masowy popiołu i cementu

Fig. 1. Results of testing the carbonation depth after various exposure time; p/c fly ash to cement mass ratio



### Rys. 2. Głębokość karbonatyzacji betonów o różnej zawartości popiołów w czasie

Fig. 2. Progress of concrete carbonation depth in time; p/c – fly ash to cement mass ratio

do 56 dni, natomiast betonów o dużej zawartości popiołów w spoiwie ( $p/c = 0,35$  i  $p/c = 0,50$ ) skokowy wzrost głębokości karbonatyzacji stwierdzono między 56 a 70 dniem.

## Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają sformułować następujące wnioski: popiół wapienny użyty jako zamiennik kruszywa w ilości 20 ÷ 50% masy cementu pozwala uzyskać beton o bardzo małej głębokości karbonatyzacji (7 ÷ 9 mm po 70 dniach w 4% stężeniu  $\text{CO}_2$ ); przy stałej zawartości cementu i wartości w/c można określić optymalną zawartość popiołu i dzięki temu uzyskać beton o małej podatności na karbonatyzację; dynamika zwiększania się głębokości karbonatyzacji zmienia się w przypadku wzrostu zawartości popiołów, intensywny postęp procesu obserwuje się powyżej 56. dnia karbonatyzacji, jeśli zawartość popiołów jest wysoka.

## Literatura

- [1] Czarnecki L., Emmons P. H., Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych, Polski Cement, Kraków, 2002.
- [2] Woyciechowski P., Model karbonatyzacji betonu, Oficyna wydawnicza PW, z. 157, Warszawa 2013.
- [3] Neville A., Właściwości betonu, Polski Cement, Kraków, 2012.
- [4] Śliwiński J., Tracz T., Metody badania przepuszczalności betonu dla cieczy i gazów, materiały II Sympozjum nt. Trwałość betonu – metody badań właściwości determinujących trwałość materiału w różnych warunkach eksploatacji, Politechnika Krakowska, Góraźdże Cement 2008.
- [5] PN-EN 206:2014-4 Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [6] CEN/TS 12390-12 Testing hardened concrete – part 12: determination of the potential carbonation resistance of concrete: Accelerated carbonation method, listopad 2010.
- [7] PN-EN12390-2:2011 Badania betonu – Część 2: Wykonywanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych.
- [8] POIG 01.01.02.-24-005/09 Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego, www.smconcrete.polsl.pl

Przyjęto do druku: 24.10.2015 r.