

Karbonatyzacja betonu: trwałość vs sekwestracja CO₂

Streszczenie

Karbonatyzacja betonu – chemiczna interakcja dwutlenku węgla i hydratów cementu zagrażająca ochronie zbrojenia przed korozją – jako proces nieunikniony w konstrukcjach z betonu w większości środowisk eksploatacyjnych, jest jednym z kluczowych czynników determinujących trwałość i stanowi kryterium projektowania materiałowego betonu i projektowania konstrukcyjnego elementów. Jednocześnie reakcja CO₂ z wodorotlenkiem wapnia w betonie stanowi skuteczną formę sekwestracji dwutlenku węgla, korzystnie modyfikującą bilans CO₂ w przyrodzie oraz zmniejszającą ślad węglowy cementu i betonu. W artykule rozważono oba aspekty karbonatyzacji, w kontekście poszukiwania bezpiecznej równowagi pomiędzy zapewnieniem wymaganej trwałości konstrukcji i wykorzystaniem potencjału sekwestracyjnego betonu, z uwzględnieniem pełnego cyklu życia cementu/betonu, w tym okresu porozbiórkowego. Przedstawiono także przykład takiego bilansu dla fragmentu hipotetycznej konstrukcji – wiaduktu drogowego.

Słowa kluczowe:

karbonatyzacja betonu, trwałość, sekwestracja dwutlenku węgla, modele karbonatyzacji, ślad węglowy betonu

Abstract

Concrete carbonation – the chemical interaction of carbon dioxide and cement hydrates threatening the protection of the reinforcement against corrosion – as an inevitable process in concrete structures in most exploitation environments, is one of the key factors determining durability and is a criterion for concrete design and structural design of elements. At the same time, the reaction of CO₂ with calcium hydroxide in concrete is an effective form of carbon dioxide sequestration, favorably modifying the CO₂ balance in nature and reducing the carbon footprint of cement and concrete. The article considers both aspects of carbonation in the context of the search for a safe balance between ensuring the required durability of the structure and the use of the sequestration potential of concrete, taking into account the full life cycle of the cement/concrete, including the post-demolition period. An example of such a balance is also presented for a fragment of a hypothetical structure - a road viaduct.

Keywords:

concrete carbonation, durability, carbon dioxide sequestration, carbonation models, carbon footprint of concrete

Proces karbonatyzacji

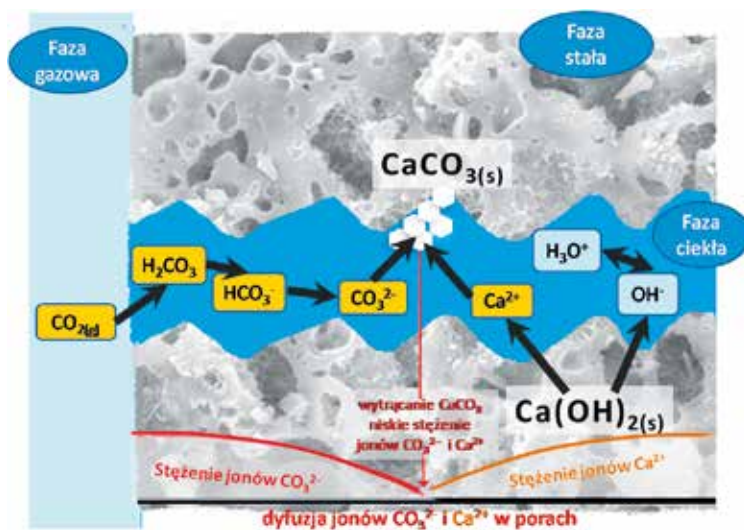
Proces karbonatyzacji betonu rozważany jest z reguły w kontekście jego negatywnego wpływu na trwałość konstrukcji.

Karbonatyzacja jest to zespół przemian fizykochemicznych betonu pod wpływem długotrwałego oddziaływania dwutlenku węgla. Dwutlenek węgla jest stale obecny w powietrzu atmosferycznym, przy czym objętościowa zawartość CO₂ w powietrzu wynosi około 0,03%, ale w rejonach przemysłowych bądź w ciągach komunikacyjnych może

wynosić 0,3%, a lokalnie nawet więcej, tak więc w betonie nieostonowanym powierzchniowo innym materiałem proces karbonatyzacji przebiega stale. Głównym mechanizmem sprawczym karbonatyzacji jest reakcja atmosferycznego dwutlenku węgla CO₂ z wodorotlenkiem wapniowym, stanowiącym jeden z produktów hydratacji cementu. Produktami tej reakcji są węglan wapnia i woda (rys. 1). Inne składniki betonu, takie jak wapno zawarte w uwodnionych glinokrzemianach i fazie CSH, w pewnym stopniu także mogą ulegać karbonatyzacji, ale proces ten jest powolny i w warunkach atmosferycznego stężenia CO₂ zachodzi w bardzo niewielkiej skali. Produkt podstawowy reakcji karbonatyzacji – węglan wapnia – krystalizuje w porach betonu i ma objętość o około 11% większą od objętości kryształów wodorotlenku wapnia (portlandytu), z których powstał w wyniku karbonatyzacji. W konsekwencji zwiększa się szczelność betonu, jego odporność na ługowanie, a także w pewnym stopniu wytrzymałość na ściskanie. Efekt ten jest wyraźny w betonach z cementem portlandzkim, natomiast w betonach zawierających dodatki mineralne – nie jest obserwowany. Zjawisku karbonatyzacji towarzyszy także niewielki skurcz karbonatyzacyjny.

Postęp karbonatyzacji powoduje stopniową neutralizację alkalicznego odczynu betonu, związaną z przechodzeniem zasadowego wodorotlenku wapnia w węglan wapnia – związek o odczynie obojętnym, przy czym przejściowo w trakcie procesu w cieczy porowej może występować także roztwór słabego kwasu węglowego, co dodatkowo obniża pH betonu. Powoduje to pogorszenie warunków ochrony zbrojenia przed korozją, przy czym przyjmuje się, że inicjacja korozji ma miejsce wtedy, kiedy front obniżonego pH dotrze do powierzchni zbrojenia. Po obniżeniu pH w otoczeniu zbrojenia do około 11,5 zaczyna się rozpuszczanie warstewki ochronnej (utrata stanu pasywacji) i zapoczątkowanie korozji elektrochemicznej zbrojenia, przy czym o intensywności korozji zbrojenia w skarbonatyzowanym betonie decyduje stan zawilgoceń w warstwie otuliny. W betonie suchym proces karbonatyzacji praktycznie ustaje, z uwagi na brak środowiska ciekłego, w którym mogłaby zachodzić reakcja. W betonie nasyconym wodą proces jest bardzo spowolniony z powodu znacznego utrudnienia dyfuzji dwutlenku węgla w wypełnionych wodą porach (szybkość dyfuzji CO₂ o cztery rzędy wielkości mniejsza w wodzie niż w powietrzu). Uszkodzenia korozyjne konstrukcji spowodowane karbonatyzacją otuliny betonowej zapoczątkowane są przy powierzchni zbrojenia, w wyniku naprężeń powodowanych przez rosnącą objętość produktów korozji stali. Propagacja tych uszkodzeń ku powierzchni elementu w skrajnym przypadku prowadzi do odprysków betonowej otuliny, odstonięcia powierzchni pręta i w efekcie – znacznej intensyfikacji szybkości korozji zbrojenia.

Rys. 1 Przebieg karbonatyzacji betonu [1]



Skutki i ochrona

Zagrożenie trwałości budowli w wyniku karbonatyzacji betonu jest ujęte w klasach ekspozycji według PN-EN 206, jako klasy XC1-XC4. Jest to najczęściej występująca w projektach i specyfikacjach grupa klas ekspozycji, ponieważ dotyczy praktycznie wszystkich powierzchni betonowych, za wyjątkiem powierzchni stale zanurzonych w wodzie oraz powierzchni stale chronionych innym materiałem uniemożliwiającym przenikanie CO₂ do betonu. Zapewnienie trwałości, jak w każdym innym przypadku, tak i w odniesieniu do zagrożenia karbonatyzacją, obejmuje, oprócz ewentualnej ochrony powierzchniowej, przede wszystkim działania materiałowe i strukturalne. Ochrona materiałowa wynika z regulacji normy PN-EN 206: 2014 oraz jej krajowego uzupełnienia PN-B-06265: 2018 i dotyczy granicznych w danej klasie ekspozycji wartości w/c, klasy wytrzymałości oraz zawartości cementu (tab. 1), a także doboru rodzaju cementu. Ochrona strukturalna obejmuje dobór odpowiedniej grubości otuliny, zapewniającej wymagany okres trwałości (związany z klasą konstrukcji), z uwagi na przewidywaną szybkość postępu karbonatyzacji w danej klasie ekspozycji (tab. 2).

Karbonatyzacja – proekologicznie

Karbonatyzacja betonu to jednak nie tylko zagrożenie trwałości konstrukcji ze zbrojonego betonu i obawy o korozję zbrojenia, ale także proces pochłaniania i trwałego chemicznego wiązania atmosferycznego dwutlenku węgla, czyli tzw. sekwestracja.

Problem ograniczenia antropogenicznych źródeł emisji dwutlenku węgla, stanowiącego główny składnik gazów cieplarnianych, jest jednym z kluczowych wyzwań cywilizacyjnych zrównoważonego rozwoju [2]. Pierwzoplanowe cele zrównoważenia bilansu dwutlenku węgla w tym zakresie dotyczą przede wszystkim zmniejszenia emisji pochodzącej z działalności człowieka. Zmniejszenie emisji to przede wszystkim stosowanie rozwiązań niskiemisyjnych w zakresie pozyskiwania surowców, procesów produkcji, eksploatacji i scenariuszy poeksploatacyjnych. Zmniejszenie emisji to również w pewnym sensie działania na rzecz zwiększania

Tab. 1. Wymagania odnośnie składu i właściwości betonu w klasach ekspozycji XC

Wymaganie		Klasa ekspozycji			
		XC1	XC2	XC3	XC4
Według PN-EN 206	Maksymalne w/c	0,65	0,60	0,55	0,50
	Minimalna klasa wytrzymałości	C 20/25	C25/30	C30/37	C30/37
	Minimalna zawartość cementu, kg/m ³	260	280	280	300
Według PN-B-06265	Maksymalne w/c	0,70	0,65	0,60	0,55
	Minimalna klasa wytrzymałości	C 16/20	C 16/20	C 20/25	C 25/30
	Minimalna zawartość cementu, kg/m ³	260	280	280	300
	Minimalna zawartość CEM I lub CEM II/A przy stosowaniu dodatku mineralnego, kg/m ³	250	260	260	280

Tab. 2. Minimalna grubość otuliny według Eurokodu EC2

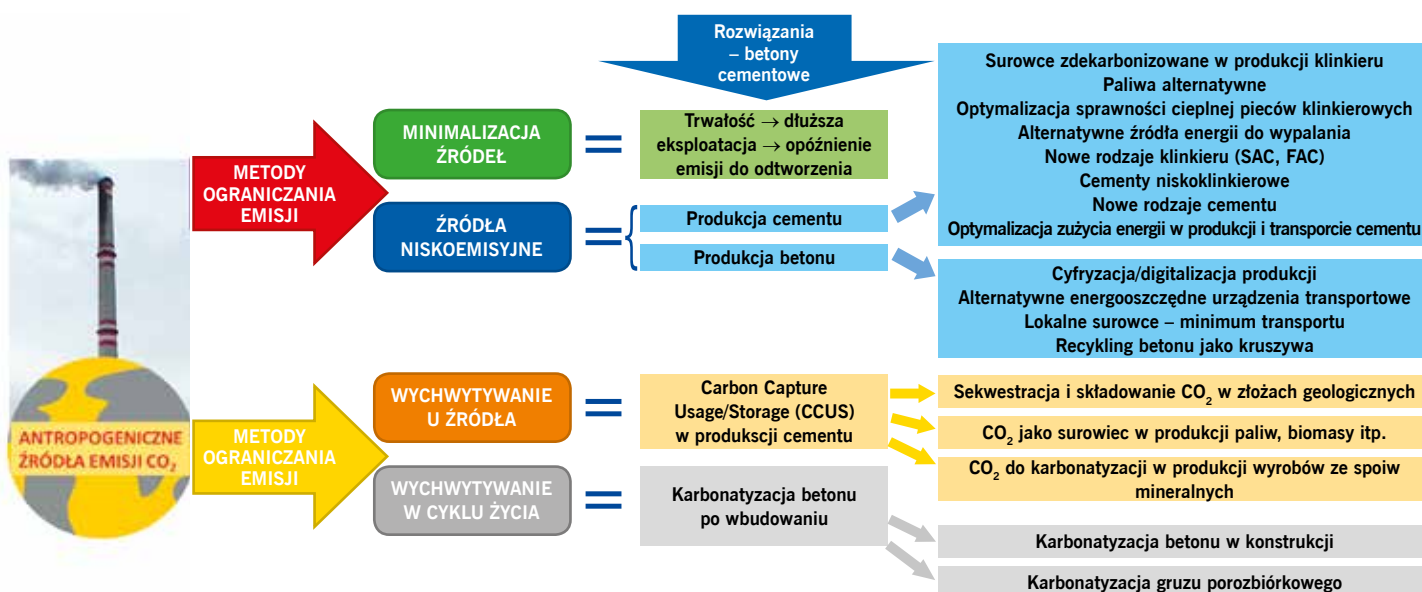
	Minimalna grubość otuliny $c_{min,dur}$ [mm], w klasie ekspozycji					
	XC1		XC2 i XC3		XC4	
	Rodzaj konstrukcji					
	żelbetowa	sprężona	żelbetowa	sprężona	żelbetowa	sprężona
S1	10	15	10	20	15	25
S2	10	15	15	25	20	30
S3	10	20	20	30	25	35
S4	15	25	25	35	30	40
S5	20	30	30	40	35	45
S6	25	35	35	45	40	50

trwałości użytkowanych obiektów czy urządzeń, ponieważ wydłużenie czasu bezawaryjnego użytkowania pozwala opóźnić wystąpienie nowej emisji związanej z odtworzeniem potrzebnej użyteczności. Istotnym elementem bilansu mogą być także działania zmierzające do wychwytywania wyemitowanego dwutlenku węgla, możliwe zarówno u źródła emisji, jak i w całym cyklu życia danego rozwiązania technicznego. Wszystkie wymienione działania są intensywnie rozwijane w obszarze technologii betonu [3], a zagadnienie karbonatyzacji zajmuje w tym zakresie istotne miejsce (rys. 2).

Potencjał sekwestracji CO₂ w betonie

Zgodnie z ISO 14067:2018 „Ślad węglowy produktów – wymagania i wytyczne dotyczące kwantyfikacji”, ślad węglowy produktu to suma

Rys. 2. Sposoby ograniczenia antropogenicznej emisji CO₂ i ich realizacja w technologii betonu



emisji i pochłaniania gazów cieplarnianych w systemie produktu, wyrażona jako ekwiwalent CO_2 i oparta na ocenie cyklu życia. Ślad węglowy produktu obejmuje zatem emisje z surowców górniczych, z których jest on wytwarzany, z produkcji, użytkowania i unieszkodliwiania lub recyklingu po użyciu. Oszacowanie śladu węglowego betonu cementowego jest procesem złożonym, który wymaga uwzględnienia fazy życia pierwotnego, w tym składników i procesów produkcji betonu, transportu, prac budowlanych, konserwacji konstrukcji betonowych, a także życia wtórnego, w tym rozbiórki i recyklingu. Pełna analiza śladu węglowego betonu w cyklu życia produktu musi również uwzględniać potencjał sekwestracji CO_2 w betonie, związany z karbonatyzacją betonu w trakcie jego eksploatacji oraz w okresie życia wtórnego.

Potencjał sekwestracyjny betonu, definiowany jako maksymalna ilość dwutlenku węgla, którą beton może związać chemicznie w wyniku całkowitej karbonatyzacji, stanowi istotną wartość zmniejszającą ślad węglowy analizowany w cyklu życia cementu lub betonu [4].

Najprostsze oszacowanie potencjału polega na ustaleniu zawartości wodorotlenku wapnia w stwardniałym betonie, co w dalszej kolejności – z bilansu mas molowych reagentów i produktów reakcji karbonatyzacji, pozwala wyznaczyć ilość dwutlenku węgla, który może zostać związany w betonie.

Wartość potencjału sekwestracyjnego betonu z cementem portlandzkim i niezawierającego dodatków mineralnych zależy od: składu fazowego klinkieru w cemencie (cementy belitowe mają potencjał nawet 10-15% mniejszy niż alitowe), udziału klinkieru w cemencie (w cemencie portlandzkim zwykle ok. 95%) oraz stopnia hydratacji cementu w betonie (zwykle max. 93%).

Źródła literaturowe, np. dane PCA, podają, że 1 kg cementu portlandzkiego po pełnej hydratacji, zależnie od proporcji alitu i belitu w klinkierze, tworzy 0,27-0,31 kg wodorotlenku wapnia [5]. Przyjmując do obliczeń wyższą z tych wartości i zakładając stopień hydratacji cementu w betonie równy 0,93 oraz korzystając z reguł stechiometrii reakcji karbonatyzacji, można obliczyć, że 1 kg cementu w betonie, po hydratacji, może w wyniku karbonatyzacji portlandytu związać maksymalnie 0,173 kg CO_2 .

Porównując tę wartość z wartością emisji dwutlenku węgla w procesie produkcji cementu, wynoszącą obecnie około 0,7 kg CO_2 /kg cementu [3], można przyjąć, że jest to ok. 25% redukcja emisji w cyklu życia cementu.

Powyższe obliczenia dotyczą cementu portlandzkiego, a więc spoiwa, które jest źródłem powstawania w betonie większej ilości wodorotlenku wapnia niż inne rodzaje cementu. Rozważania literaturowe, zarówno teoretyczne, jak i doświadczalne, podają bardzo różne wnioski dotyczące sekwestracji dwutlenku węgla przez betony z innym cementem niż portlandzki, w tym także sugestie, że wielkość sekwestracji w betonach zawierających niektóre cementy wieloskładnikowe i dodatki jest większa niż w betonach z cementem portlandzkim. Wnioski takie wynikają z ana-

lizy przebiegu karbonatyzacji i różnego zasięgu strefy skarbonatyzowanej w różnych, nie zawsze porównywalnych, betonach badanych zarówno in situ, jak i laboratoryjnie, oraz odnoszenia efektu sekwestracji do mniejszej emisji początkowej charakteryzującej takie betony, z uwagi na mniejszy w nich udział klinkieru. Jednak porównanie potencjału sekwestracyjnego (czyli maksymalnej zdolności związania CO_2) cementu portlandzkiego i cementów nieczystoklinkierowych, przy założeniu, że karbonatyzacja dotyczy wyłącznie wodorotlenku wapnia, musi prowadzić do wniosku, że cement portlandzki charakteryzuje się największym potencjałem sekwestracyjnym [6, 7]. Zależnie od składu cementu i betonu zawierających dodatki mineralne, po hydratacji i reakcji pucolanowej zawartość wodorotlenku wapnia dostępnego do karbonatyzacji będzie relatywnie mniejsza, a zatem proporcjonalnie obniży się potencjał sekwestracyjny takiego betonu w porównaniu do betonu zawierającego taką samą ilość cementu portlandzkiego.

Teoretyczne obliczenia wskazują, że finalne zmniejszenie zawartości portlandytu w wyniku reakcji pucolanowej w betonach popiołowych w porównaniu z takimi samymi betonami z cementem portlandzkim może odpowiadać 2-2,5-krotności stopnia zastąpienia klinkieru popiołem (tzn. np. 10-procentowe zastąpienie klinkieru popiołem spowoduje 20-25% spadek końcowej zawartości wodorotlenku wapnia w betonie z cementem popiołowym w stosunku do betonu z cementem portlandzkim). Ten deficyt wodorotlenku wapnia stanowi o znacząco mniejszym potencjale sekwestracji dwutlenku węgla w przypadku cementów z popiołami. W przypadku cementów żuźlowych deficyt ten jest jeszcze większy. Oczywiście powyższe oszacowania mają charakter teoretyczny i nie uwzględniają szeregu czynników zmieniających tę relację, w tym m.in. stopnia hydratacji cementu, stopnia zaawansowania reakcji pucolanowej, zmienności składu fazowego klinkieru i składu popiołu, i szeregu innych okoliczności. Mimo to można przyjąć, że potencjał sekwestracyjny betonów z dodatkami mineralnymi jest znacząco mniejszy niż betonów z cementami czystoklinkierowymi.

Deficyt wodorotlenku wapnia w betonie poddanym oddziaływaniu dwutlenku węgla powoduje szybszy postęp frontu karbonatyzacji, z uwagi na utrzymujący się w przestrzeni porów lokalny gradient stężeń CO_2 , który jest w mniejszym stopniu zużywany do karbonatyzacji z powodu niedoboru reagentu. Jednocześnie jednak wprowadzenie do układu drobno uziarnionych składników mineralnych powoduje uszczelnienie mikrostruktury, utrudniając przebieg dyfuzji CO_2 , z czasem utrudniane jeszcze bardziej z uwagi na zarastanie porów produktami karbonatyzacji. Fenomen tych dwóch przeciwstawnych efektów tłumaczy rozbieżności publikowanych poglądów co do wpływu dodatków mineralnych na przebieg karbonatyzacji. W literaturze przeważa jednak pogląd o większej podatności na karbonatyzację (mierzonej jej zasięgiem i szybkością postępu frontu) betonów z większością dodatków mineralnych stosowanych jako zamienniki klinkieru/cementu [6,7], przy jednocześnie mniej-

szym ich potencjałe sekwestracynj [4]. Bilans łącznj śladu węglowego w przypadku betonów zawierających dodatki mineralne jako zamienniki cementu jest jednak korzystnie mniejszy w porównaniu z betonami z cementami portlandzkimi, ponieważ pozytywny efekt małej emisji początkowej związanej z małą ilością klinkieru w cemencie przeważa nad efektem negatywnym mniejszego potencjału sekwestracynego.

Bezpieczna sekwestracja

Pełne wykorzystanie potencjału sekwestracynego betonu w okresie eksploatacji konstrukcji z betonu nie jest możliwe z dwóch powodów:

- ryzyka korozji zbrojenia po dotarciu frontu karbonatyzacji na głębokość zbrojenia
- ograniczenia postępu frontu karbonatyzacji w czasie.

Pierwszy z tych powodów sprawia, że konstrukcję projektuje się tak, aby w przewidywanym okresie eksploatacji front karbonatyzacji (front obniżonego pH) nie mógł dotrzeć do powierzchni zbrojenia i pozostawał w obszarze otuliny. Tak więc kwestia bezpiecznej sekwestracji pozostaje aktualna w odniesieniu do objętości betonu odpowiadającej sumarycznej objętości otuliny elementu/konstrukcji. Drugi z powodów dotyczy natury procesu karbonatyzacji i charakteru jego przebiegu w czasie.

W literaturze przedmiotu ścierają się dwa główne poglądy na ten temat. Ujęcie tradycyjne, oparte na prawach dyfuzji Ficka (1), wskazuje, że głębokość karbonatyzacji x po czasie t jest funkcją pierwiastka z tego czasu, a współczynnik proporcjonalności tej funkcji A zależy od współczynnika dyfuzji, ciśnienia cząstkowego CO_2 i charakterystyki zdolności betonu do wiązania CO_2 [1,8].

$$x = At^{1/2} \quad (1)$$

Jeszcze większe uproszczenie stanowią często stosowane w praktyce modele, w których podawane są stałe współczynniki szybkości postępu karbonatyzacji (mm/rok^{-1}) dla betonów o określonej wytrzymałości [1]. Modele te nie uwzględniają faktu, że wraz z przebiegiem karbonatyzacji następują znaczące zmiany mikrostruktury betonu, powodujące zmniejszanie się współczynnika dyfuzji dwutlenku węgla. Badania własne autora wskazują (przykład: rys. 3), że charakter zmian współczynnika dyfuzji D z upływem czasu jest hiperboliczny, dążąc asymptotycznie do 0.

Rozważania przedstawione pokrótce powyżej doprowadziły autora tego artykułu do sformułowania odmiennego – empirycznego – modelu matematycznego postępu głębokości karbonatyzacji x w czasie t , traktującego proces jako nieskończony w czasie, ale ograniczony w przestrzeni betonu do określonej głębokości [1, 9]. Postać ogólna modelu jest następująca:

$$x = B - At^{-1/2} \quad (2)$$

gdzie A , B – współczynniki zależne od czynników materiałowych i technologicznych. Równanie (2) jest równaniem hiperboli, co oznacza, że posiada ono asymptotę poziomą, tj. równoległą do osi czasu:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = B \quad (3)$$

której rzędna B wyznacza maksymalny możliwy zasięg karbonatyzacji danego betonu, w warunkach

CERTBUD

CERTYFIKACJA
BETON TOWAROWY
PODBUDOWA STABILIZACJE
PREFABRYKATY BETONOWE

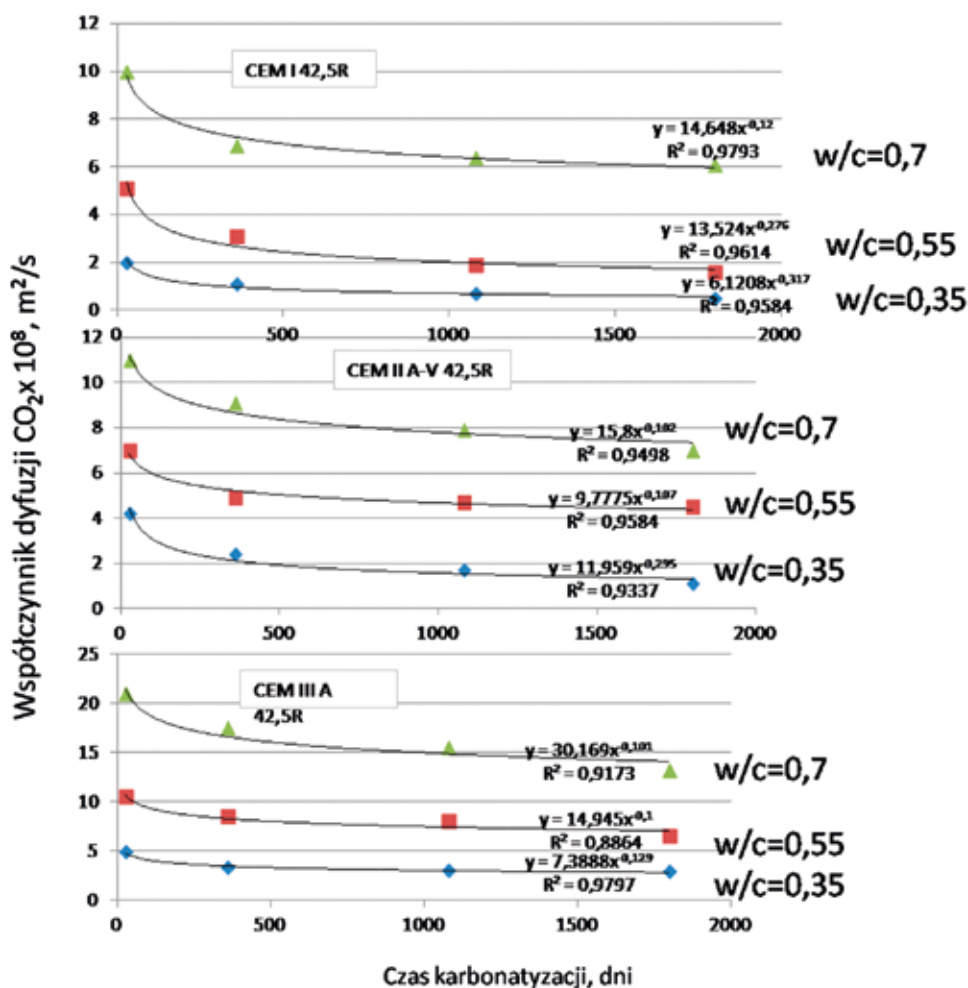
✓ akredytacja PCA
 ✓ wydane ponad 2000 certyfikatów

CERTYFIKACJA 100% POTWIERDZONE 100% CERTYFIKACJA

+48 881 616 887
 +48 535 733 933

@ biuro@certyfikacja-certbud.pl certyfikacja-certbud.pl

Rys. 3. Zmiany współczynnika dyfuzji CO₂ betonów o różnym w/c i z różnymi cementami, w czasie do 5 lat ekspozycji w warunkach atmosferycznych [1]



kach ekspozycji, dla których wyznaczono równanie. Równania tego typu „sprawdzają się” w warunkach naturalnej karbonatyzacji [9] jak i w warunkach karbonatyzacji przyspieszonej [1], tzn. prowadzonej w podwyższonym stężeniu dwutlenku węgla, jak to ma miejsce w przypadku procedur normowych (wg PN-EN 13295, PN-EN 12390-12 czy też ISO 1920-12). Relacja pomiędzy równaniami wyznaczonymi dla tego samego składu betonu w warunkach naturalnej i przyspieszonej karbonatyzacji (stężenia CO₂ w komorze badawczej do 4%) wykazuje proporcjonalność szybkości karbonatyzacji względem pierwiastka ze stosunku stężeń CO₂ w obu przypadkach, i podobnie rzecz się ma z wartościami asymptot równań.

Takie podejście do matematycznego modelowania przebiegu karbonatyzacji było publikowane wielokrotnie w artykułach autorstwa prof. Lecha Czarneckiego i autora niniejszego artykułu oraz osób pozostających pod naszą opieką naukową, a w efekcie są one obecnie cytowane przez wielu autorów w licznych pracach, dotyczących zarówno modelowania karbonatyzacji, jak i prognozowania trwałości oraz szacowania sekwestracji dwutlenku węgla.

Przyjęcie modelu hiperbolicznego karbonatyzacji prowadzi do wniosku, że bezpieczne projektowanie konstrukcji w warunkach klas ekspozycji XC może – alternatywnie w stosunku do uregulowań EC2 – obejmować określenie doświadczalne mak-

symalnej możliwej głębokości karbonatyzacji (tzn. asymptoty równania) i projektowanie otuliny zbrojenia o grubości odpowiadającej rzędnej tej asymptoty powiększonej o współczynnik bezpieczeństwa. Takie postępowanie tworzy właściwą równowagę pomiędzy zapewnieniem trwałości elementu i maksymalnym wykorzystaniem potencjału sekwestracji dwutlenku węgla w okresie eksploatacji elementu.

Sekwestracja eksploatacyjna i porozbiórka

W okresie eksploatacji elementu/konstrukcji z betonu, który z reguły trwa nie mniej niż 50 lat wg wymagań Eurokodu ECO, ale może sięgać 100, a nawet 200 lat, potencjał sekwestracji wbudowanego w obiekt betonu wykorzystany może być jedynie częściowo. Badania dobrej jakości betonów wykonywanych w latach 30. XX wieku wskazują, że głębokość karbonatyzacji nie przekracza w nich kilku centymetrów, a więc nawet gdyby stosować hipotezę o nieskończonym postępie karbonatyzacji w głąb betonu, nie można zakładać całkowitego wyczerpania potencjału sekwestracji dwutlenku węgla. W rzeczywistej konstrukcji dodatkowo ogranicza te możliwości fakt pokrywania powierzchni betonowych innymi materiałami, które jeśli nawet nie blokują całkowicie dostępu CO₂ do betonu, to mogą skutecznie spowalniać proces dyfuzji.

Znaczące zwiększenie wykorzystania potencjału sekwestracji betonu jest możliwe w okresie poeksploatacyjnym, jeśli po rozbiórce obiektu beton

zostanie rozdrobniony i będzie mógł podlegać karbonatacji przez odsłonięte w czasie rozdrabniania powierzchnie betonowych okruszków. Przy odpowiednio drobnym rozkruszeniu betonu i odpowiednio długim czasie ekspozycji okruszków betonu na działanie dwutlenku węgla możliwe jest teoretycznie osiągnięcie całkowitego skarbonatyzowania betonu, a więc wykorzystanie całego potencjału sekwestracyjnego. Liczne publikacje wskazują, że udział obu faz sekwestracji – eksploatacyjnej (pierwotnej) i poroziórkowej (wtórnej) w wykorzystaniu potencjału sekwestracji jest bardzo różny, z 3-4-krotną przewagą fazy wtórnej [1, 4, 5]. Zależy to od wielu czynników, w tym od charakterystyki geometrycznej obiektu wyrażanej modułem powierzchniowym karbonatacji (stosunek powierzchni elementu narażonej na karbonatację do objętości tego elementu).

Scenariusz sekwestracji – studium przypadku

Przedmiotem analizy jest przebieg sekwestracji węgla w wiadukcie żelbetonowym (płyta i podpory o dużej powierzchni karbonatacji – rys. 4) podczas eksploatacji konstrukcji i recyklingu gruzu po rozbiórce. Przewidywany okres użytkowania wiaduktu to 100 lat, a następnie po rozbiórce zakłada się składowanie rozdrobnionego gruzu w warunkach umożliwiających dalszą karbonatację.

Sumaryczna objętość betonu wbudowanego w analizowaną część wiaduktu wynosi $V_B = 62 \text{ m}^3$, zaś powierzchnia konstrukcji dostępna do karbonatacji wynosi $P = 212 \text{ m}^2$ (założono, że beton nie jest niczym osłonięty powierzchniowo). Konstrukcję wykonano z betonu C35/45 z cementem portlandzkim CEM I 42,5 w ilości 410 kg/m^3 .

Zostało wykazane wcześniej, że każdy kilogram klinkieru portlandzkiego może po hydratacji związać na drodze karbonatacji $0,17 \text{ kg}$ of CO_2 . Biorąc pod uwagę zawartość klinkieru w cemencie portlandzkim (zwykle ok. 95%) oraz zawartość cementu w betonie, potencjał sekwestracyjny betonu $S_{\text{CO}_2}^{\text{bet}}$ można obliczyć w następujący sposób:

$$S_{\text{CO}_2}^{\text{bet}} = S_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{cl}} \cdot C, \quad [\text{kg/m}^3] \quad (4)$$

gdzie:

S_{CO_2} – potencjał sekwestracyjny klinkieru, kg/kg ,

p_{cl} – udział klinkieru w cemencie

C – zawartość cementu w betonie, kg/m^3 .

Zakładając, że w trakcie projektowanego okresu użytkowania (tu 100 lat) głębokość karbonatacji osiągnie wartość bardzo bliską B [wg równania

(3)], obliczenie ilości sekwestrowanego dwutlenku węgla $S_{\text{CO}_2}^{\text{konstr}}$ w objętości betonu V_B obiektu można przeprowadzić, znając wartość B modelu hiperbolicznej karbonatacji, według następującego wzoru:

$$S_{\text{CO}_2}^{\text{konstr}} = S_{\text{CO}_2}^{\text{bet}} \times B \times P \quad [\text{kg}] \quad (5)$$

gdzie:

$S_{\text{CO}_2}^{\text{bet}}$ – potencjał sekwestracyjny betonu, wg (4);

B – wg wzoru (3);

P – powierzchnia konstrukcji dostępna do karbonatacji.

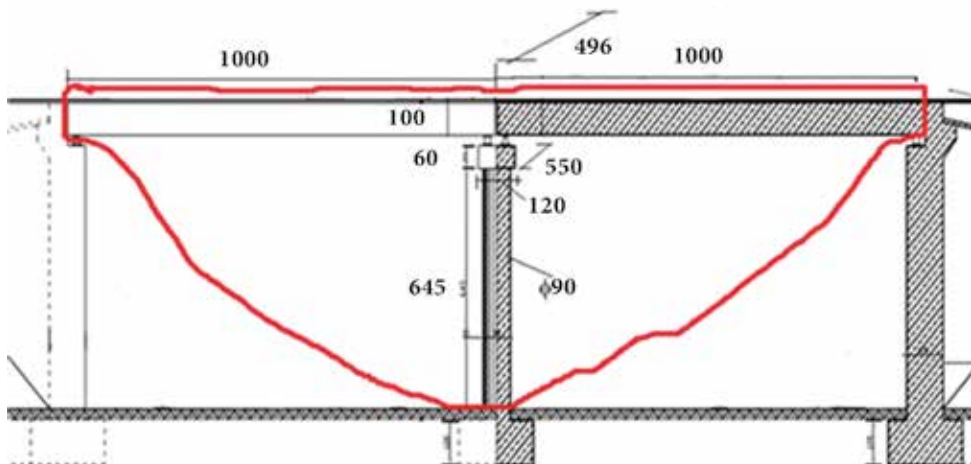
Ponadto, do pełnego bilansu sekwestracji można dodać efekt karbonatacji poroziórkowej, jeśli gruz po rozbiórce będzie składowany w postaci i warunkach umożliwiających dalszą karbonatację.

Dla wskazanego wyżej składu betonu zgodnego z wymaganiami dla „betonu mostowego” (zakładana zawartość cementu CEM I 42,5 = 410 kg/m^3) eksperymentalnie (w warunkach przyspieszonych: 4% CO_2 , RH = 60%, T = 20°C) opracowano model hiperbolicznej karbonatacji, w wyniku czego wyznaczono wartość asymptoty, czyli maksymalną możliwą głębokość karbonatacji $x_{t_1, c_1} = 18,5 \text{ mm}$.

Głębokość karbonatacji silnie zależy od stężenia CO_2 i nie jest łatwo opisać ten efekt wzorem matematycznym, ale można oszacować, że zmierzone głębokości karbonatacji x w dwóch różnych stężeniach (c_1, c_2) po dwóch różnych czasach ekspozycji (t_1, t_2) są funkcją pierwiastka kwadratowego z tego stosunku stężeń, jeżeli inne warunki badania są takie same.

$$\frac{x_{t_1, c_1}}{x_{t_2, c_2}} = \frac{t_1}{t_2} \times \sqrt{\frac{c_2}{c_1}} \quad (6)$$

Zależność ta jest prawdziwa tylko dla ograniczonego zakresu stężeń CO_2 , tj. w zakresie do kilku lub kilkunastu procent. Wraz ze wzrostem wartości stężenia CO_2 proces karbonatacji może zmieniać swój charakter, angażując silnie w reakcje chemiczne nie tylko wodorotlenek wapnia, ale także inne produkty hydratacji. W analizowanym przypadku mamy: $c_1 = 4\%$ (stężenie CO_2 podczas badań przyspieszonych wg PN EN 12390-12), $c_2 = 0,04\%$ (typowe stężenie CO_2 w atmosferze), $t_1 = 210$ dni (czas ekspozycji w warunkach przyspieszonych w przeprowadzonym badaniu), $t_2 = 100 \text{ lat} = 36500$ dni (oczekiwany czas użytkowania, czyli czas ekspozycji w warunkach na-



Rys. 4. Fragment wiaduktu wykorzystany do przykładowych obliczeń – charakterystyka geometryczna (czerwoną linią zaznaczono fragment wiaduktu uwzględniony w obliczeniach)

Tab. 3. Scenariusze sekwestracji CO₂ w betonie – studium przypadku – wiadukt z rys. 4

Lp	Wielkość obliczana	Podstawa obliczeń	Wynik obliczenia		
1	V _B , m ³	Wg rysunku	62		
2	P, m ²	Wg rysunku	212		
3	Zawartość cementu w betonie, C, kg/m ³	Wg założonego składu	410		
4	Ilość cementu zużyta na wykonanie konstrukcji, kg	V _B x C	25420		
5	Emisja CO ₂ przy produkcji cementu, kg	V _B x C x 0,7 kg CO ₂ /kg cementu	17794		
6	Potencjał sekwestracyjny wiaduktu, kg	Wg wzoru 4	4321 tj. ~24,3% emisji		
7	Sekwestracja w fazie życia pierwotnego betonu, S _{CO₂} ^{konstr.} , kg	Wg wzoru (5)	S _{CO₂} ^{konstr.} , kg	procent emisji	
			450	450/17794=2,5%	
8	Sekwestracja w fazie życia wtórnego betonu, S _{CO₂} ^{rec.} , kg	Wariant 1	Ziarna gruzu 0,3 m	1869	10,5 %
		Wariant 2	Ziarna gruzu 0,1 m	3386	19,0 %
		Wariant 3	Ziarna gruzu 2x=0,064 m	3857	21,7 %
9	Sekwestracja całkowita, S _{CO₂} ^{calc.} , kg	Wariant 1	Ziarna gruzu 0,3 m	2319	13,0 %
		Wariant 2	Ziarna gruzu 0,1 m	3836	21,6 %
		Wariant 3	Ziarna gruzu 2x=0,064 m	4321	24,3 %

turalnych). Wstawiając do równania (6) wartość x_{t_1, c_1} , c_1 , $t_1 = 18,5$ mm (uzyskaną doświadczalnie) oraz inne wyżej wymienione dane, można obliczyć x_{t_2, c_2} w następujący sposób:

$$\frac{18,5}{x_{t_2, c_2}} = \frac{210}{36500} \times \sqrt{\frac{4}{0,04}} \quad (7)$$

stąd $x_{c_2, t_2} = 32$ mm.

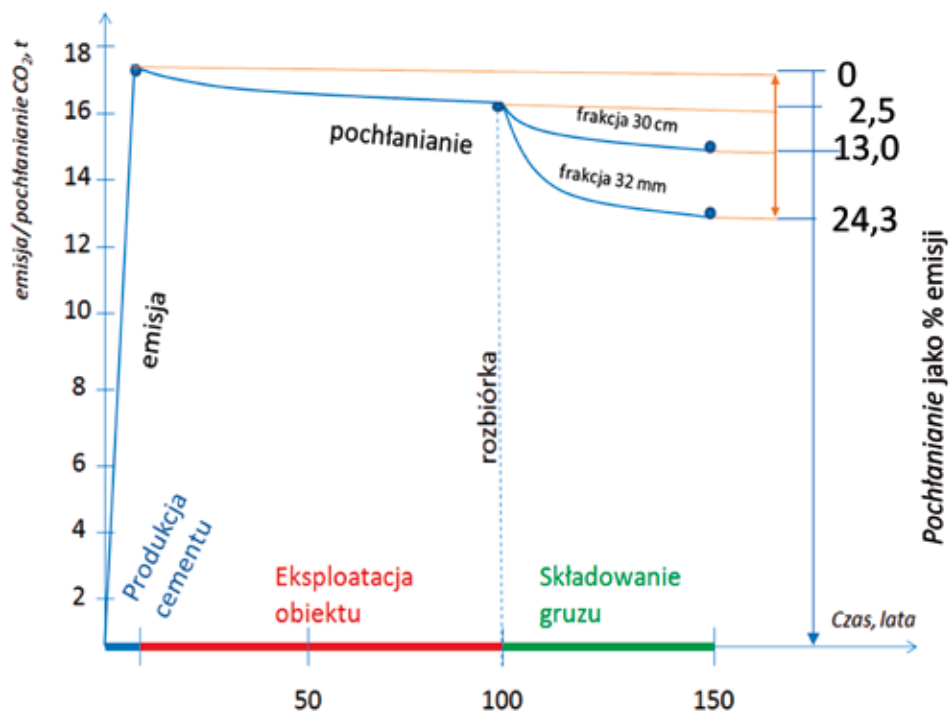
Wartość $x_{c_2, t_2} = 32$ mm to przewidywana maksymalna głębokość karbonatyzacji betonu zastosowanego w analizowanym przypadku, wyznaczona jako asymptota hiperbolicznego modelu. Przyjęto, że po 100 latach eksploatacji głębokość karbonatyzacji będzie na tyle bliska wartości asymptoty, że

można tę różnicę uznać za nieistotną inżyniersko. Dalsze wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 3. Założono wskaźnik emisji CO₂ przy produkcji cementu jako równy 0,7 kg CO₂/kg cementu i stwierdzono, że całkowity potencjał sekwestracyjny analizowanej części wiaduktu stanowi ok. 24,3% emisji CO₂ związanej z produkcją cementu (wiersz 6 tabeli). Analizę przebiegu sekwestracji przeprowadzono w odniesieniu do okresu eksploatacji konstrukcji (wiersz 7), a następnie przedstawiono scenariusze karbonatyzacji gruzu poroziórkowego o różnych wymiarach (wiersze 8-13), aż do wymiaru średnicy ziarna równej podwójnej wartości maksymalnej głębokości karbonatyzacji, który to wymiar teoretycznie umożliwia wykorzystanie całego potencjału sekwestracji, pod warunkiem kilkudziesięcioletniego okresu karbonatyzacji w warunkach atmosferycznego stężenia CO₂. Przedstawione rozumowanie zawiera szereg uproszczeń, inżynierskich oszacowań i ma charakter czysto teoretyczny, ale wszystkie te zabiegi prowadzono tak, aby otrzymane wartości liczbowe dotyczące postępu sekwestracji w czasie stanowiły obwiednię górną sytuacji możliwych w praktyce, oczywiście przy założeniu istnienia kresu postępu karbonatyzacji w głąb betonu. Warto zauważyć, że wyznaczony w analizowanym wiadukcie maksymalny zasięg karbonatyzacji – nieco ponad 3 cm, nie odbiega od obserwowanych w praktyce wartości stwierdzanych w diagnostyce obiektów inżynierskich z betonu tzw. „mostowego” wysokiej jakości.

Podsumowanie

Karbonatyzacja betonu to zagadnienie złożone zarówno z punktu widzenia przemian fizykochemicznych jakie zachodzą w betonie i wpływu tego procesu na właściwości betonu i trwałość konstrukcji, jak i z punktu widzenia użyteczności procesu, jako czynnika ograniczającego ilość dwutlenku węgla w atmosferze. Sekwestracja dwutlenku węgla przez karbonatyzujący beton jest istotnym elementem kalkulacji śladu węglowego cementu i betonu

Rys. 5. Sekwestracja (pochłanianie) CO₂ w cyklu życia betonu wiaduktu z rys. 4



w ich cyklu życia. Przedstawiony przykład – analiza fragmentu wiaduktu pokazuje, że znaczące wykorzystanie potencjału sekwestracyjnego betonu jest możliwe przede wszystkim w okresie poroziórkowym, a stopień wykorzystania potencjału zależy od stopnia rozdrobnienia gruzu (rys. 5).

Oczywiście wartość sekwestracji w okresie eksploatacji wynosząca w analizowanym przypadku 2,5% emisji związanej z produkcją cementu, jakkolwiek niewielka, także ma znaczenie w analizie śladu węglowego i nie może być pominięta. Wartość ta może być istotnie większa w przypadku betonów o większej podatności na karbonatyzację – np. betonów niższych klas wytrzymałości, w których maksymalna głębokość karbonatyzacji jest z zasady większa. Zastosowanie takich betonów wiązać się musi jednak z projektowaniem grubszej otuliny zbrojenia, aby zapewnić wymaganą trwałość, co może nieść ze sobą szereg problemów, m.in. skurczowych, ale to zagadnienie wykracza poza zakres tego artykułu.

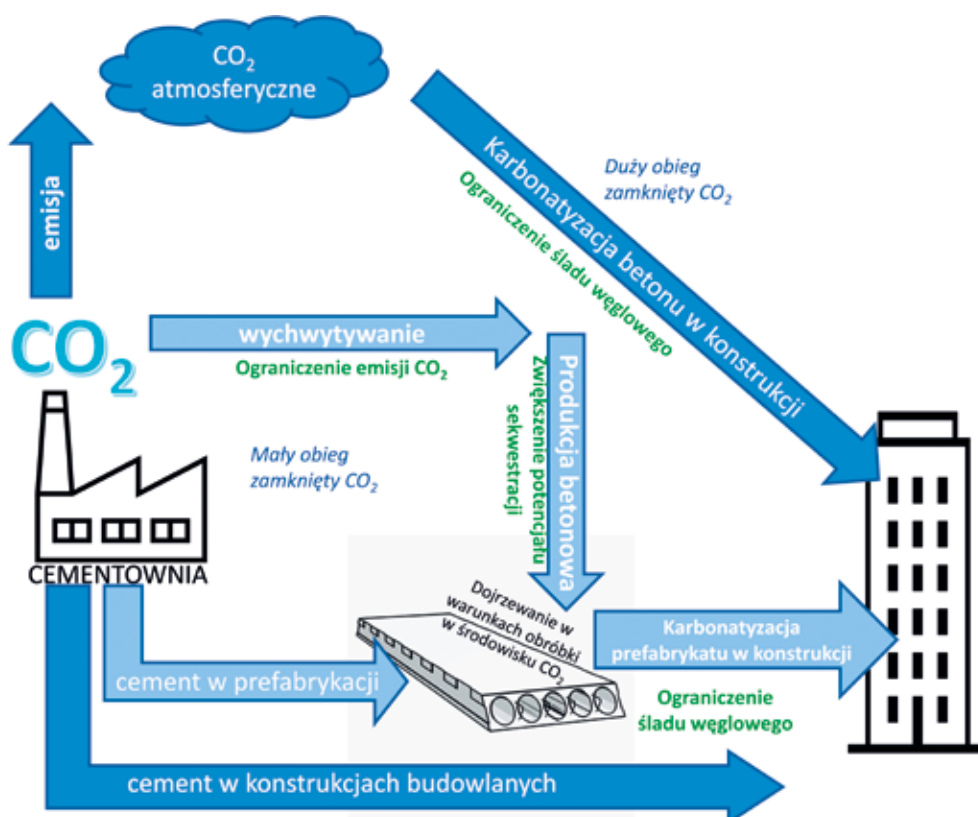
Osobne zagadnienie stanowią betony z cementami zawierającymi nieklinkierowe składniki mineralne, takie jak popioły i żużle, w których zwykle postęp karbonatyzacji jest szybszy, maksymalna głębokość karbonatyzacji – większa, ale potencjał sekwestracji – mniejszy niż w przypadku cementu portlandzkiego, z uwagi na deficyt wodorotlenku wapnia. Przyszłościowym i obiecującym rozwiązaniem jest wykorzystanie dwutlenku węgla do obróbki betonu cementowego w procesie dojrzewania podczas fabrycznego wytwarzania wyrobów [10]. Efektem może być nie tylko skuteczna sekwestracja ale także korzystny wpływ na właściwości betonu, w tym zwiększenie jego wytrzymałości. Ewentualne wykorzystanie do tego celu CO₂ wychwytywanego bezpośrednio w produkcji cementu, może efektywnie zmniejszać realną emisję CO₂ do otoczenia i równie efektywnie redukować ślad węglowy cementu, podczas gdy karbonatyzacja betonu w czasie eksploatacji i karbonatyzacja poroziórkowa gruzu zapewniają jedynie ten drugi efekt (rys. 6).

Potencjał sekwestracji dwutlenku węgla przez beton cementowy i możliwości jego efektywnego wykorzystania to zagadnienie istotne pośród wielu innych przedsięwzięć składających się na strategię zrównoważonego rozwoju spoiw cementowych, które jest i w kolejnych latach będzie jednym z wiodących kierunków badań w zakresie technologii betonu.

dr hab. inż. Piotr Woyciechowski, prof. PW
Wydział Inżynierii Lądowej
Politechnika Warszawska

Bibliografia

1. P. Woyciechowski, Model karbonatyzacji betonu, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2013
2. Fengming Xi, Steven J. Davis at al., Substantial global carbon uptake by cementcarbonation, *Nature Geoscience* 9, 2016, 880–883
3. B. Środa, Przemysł cementowy na drodze do Zielonego Ładu, *BTA* 3(91), 2020, 68-74
4. Liv Haselbach, Agathe Thomas, Carbon sequestration in concrete sidewalk samples, *Construction and Building Materials*, Volume 54, 2014, 47-52
5. P. Woyciechowski, Role of sequestration of CO₂ due to the carbonation in total CO₂ emission balance in concrete life, *Journal of Construction Materials* 2, 2021, 3-4
6. Joseph Mwiti Marangu, Joseph Karanja Thiong'o, Jackson Muthengia Wachira, Review of Carbonation Resistance in Hydrated Cement Based Materials, *Journal of Chemistry*, vol. 2019, 2019, Article ID 8489671
7. Itzel Nunez, Moncef L. Nehdi, Machine learning prediction of carbonation depth in recycled aggregate concrete incorporating SCMs, *Construction and Building Materials* 287, 2021, 123027
8. fib Model Code 2010, Lausanne 2013
9. D. Stańczak, J. Kuziak, P. Woyciechowski, L. Czarnecki, Experimental verification of carbonation models used for estimation of reinforced concrete structures durability, *Bulletin Of The Polish Academy Of Sciences. Technical Sciences*, Vol. 68, No. 5, 2020
10. D. Zhang, B. Jaworska, H. Zhu, K. Dahlquist, VC Li, Engineered Cementitious Composites (ECC) with limestone calcined clay cement (LC3), *Cement and Concrete Composites* 114, 2020, 103766



Rys.6. Rola karbonatyzacji w bilansie CO₂ w cyklu życia betonu