

Wpływ kwasów organicznych na strukturę betonów w budownictwie rolniczym

The influence of organic acids on the structure of concrete in agricultural construction

dr inż. Joanna Witkowska-Dobrev (ORCID: 000-0001-6613-5037), dr hab. inż. Barbara Francke (ORCID: 0000-0001-9525-5468), Instytut Inżynierii Lądowej, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska SGGW

DOI: 10.5604/01.3001.0054.1330

Streszczenie: W artykule omówiono nowatorską metodę wstępnej oceny trwałości konstrukcji betonowych narażonych podczas eksploatacji na działanie agresywnych kwasów organicznych, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu 10% kwasu octowego. Przedstawiono założenia ww. metodyki badawczej oraz omówiono wyniki badań próbek betonów o różnych wyjściowych klasach wytrzymałości, poddanych działaniu wspomnianych czynników agresywnych przez okres 210 dni. Szczegółowo zaprezentowano podstawowe narzędzie wykorzystywane w proponowanej metodzie badawczej, tzn. ocenę mikrostruktury powierzchni poddanej ekspozycji kwasu organicznego, z wykorzystaniem mikroskopu optycznego. Wyniki tych badań uzupełniono o ocenę zmian wytrzymałości i masy badanych próbek powstałych w efekcie ww. agresywnych oddziaływań chemicznych.

Słowa kluczowe: beton w budynkach inwentarskich, odporność na korozję kwasową, ocena zmian mikrostruktury powierzchni.

Abstract: The paper discusses an innovative method for the preliminary assessment of the durability of concrete structures exposed during operation to aggressive organic acids, with particular reference to 10% acetic acid. The assumptions of the above-mentioned research methodology are presented, and the results of testing concrete samples of different initial strength classes, exposed to the above-mentioned aggressive agents for a period of 210 days, are discussed. The basic tool used in the proposed research methodology, i.e. the assessment of the microstructure of the surface exposed to organic acid, using an optical microscope, is presented in detail. The results of these tests are supplemented by an evaluation of changes in the strength and mass of the tested samples resulting from the above-mentioned aggressive chemical interactions.

Keywords: Concrete in livestock buildings, resistance to acid corrosion, assessment of surface microstructure changes.

1. Wprowadzenie

Konstrukcje budowlane pracujące w obszarach produkcji rolnej są szczególnie narażone na starzenie w efekcie działania środowiska kwaśnego [1]. W gospodarstwach rolnych rozkład pasz i produktów rolnych w obecności wody prowadzi do powstawania takich kwasów, jak: mlekowy, octowy, mrówkowy, o wartościach pH kształtujących się poniżej 4,5 [2, 3], stanowiących główną przyczynę korozji kwasowej betonu. Proces ten dodatkowo przyspieszają wycieki związków biogenych z gnojowicy. Zakłada się, że pH ścieków kiszonki kształtuje się na poziomie pH 4, a pH gnojowicy i obornika w granicach od 6 do 8, czyli jest znacznie niższe od pH pełnowartościowego betonu przyjmowanego na poziomie 11–12. Wspomniane oddziaływania wpływają w istotny sposób na stabilność struktury betonu [4], przyczyniając się do obniżania odczynu pH i zainicjowania szkodliwego procesu karbonatyzacji.

Tempo korozji zależy zarówno od właściwości betonu narażonego na działanie czynników agresywnych, jak też składu chemicznego odcieków. Przy prognozowaniu szybkości

starzenia konstrukcji betonowych pracujących w budowlach narażonych na działanie kwaśnych odcieków pochodzących z produkcji rolnej należy brać pod uwagę następujące elementy: skład chemiczny kwasu, jego stężenie i tym samym odczyn pH roztworu działającego na beton oraz warunki jego działania ze szczególnym uwzględnieniem temperatury i ciśnienia, wpływających na tempo wnikania czynnika korozyjnego. Z drugiej zaś strony należy uwzględnić podatność konstrukcji betonowej na ww. oddziaływania czyli rodzaj spoiwa cementowego, porowatość betonu i jego wytrzymałość. Działanie korozyjne różnych kwasów różni się w zależności od ich zdolności do dysocjacji i rozpuszczalności soli wapnia powstałych po reakcji kwasu ze spoiwem cementowym [5, 6]. Kwasy organiczne reagują z uwodnionymi i bezwodnymi związkami w zawiesinie, neutralizując wodorotlenek wapnia [6], co prowadzi do powstawania soli wapnia.

W niniejszym artykule przeanalizowano szkodliwy wpływ na beton konstrukcyjny w budynkach inwentarskich jednego z kwasów organicznych tzn. działanie 10% roztworu kwasu octowego. Podczas oceny procesu starzenia zastosowano

analizę mikrostruktury powierzchni poddanej ekspozycji kwasu organicznego, z wykorzystaniem mikroskopu optycznego. Stężenie kwasu octowego na potrzeby omawianych badań zostało określone po przeanalizowaniu danych literaturowych dotyczących typowych stężeń występujących w warunkach rzeczywistych, ze szczególnym uwzględnieniem zapisów zamieszczonych w publikacji [7]. Przyjęto, że na ww. odcieki szczególnie narażone są posadzki budynków gospodarczych i z tego powodu do badań wytypowano kilka przykładowych klas betonów które stosowane są w takich obiektach budowlanych tzn. C 16/20, C 30/37, C 45/55.

2. Materiały i metody badawcze

2.1. Materiały badawcze

W omawianych badaniach zastosowano betony o składzie podanym w tabeli 1.

Tabela 1. Składniki mieszanek betonowych dla poszczególnych klas badanych betonów

Klasa betonu	Składniki mieszanki betonowej			
	Cement [kg]	Piasek [kg]	Żwir [kg]	Woda [dm ³]
C45/55	350	744	1194	158
C30/37		648	1236	175
C16/20		602	1199	210

Do produkcji próbek betonowych zastosowano następujące materiały:

- cement portlandzki CEM I 42,5R o następujących właściwościach: strata prażenia 2,95%, części nierozpuszczalne 1,36%, zawartość siarczanów 3,17%, zawartość chlorków 0,08%, zawartość alkaliów 0,78%, początek i koniec okresu wiązania odpowiednio: 210 min i 300 min, wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach 21MPa, po 28 dniach 45MPa;
- kruszywo według PN-EN 13043:2004, tzn. żwir otoczakowy do 16 mm i piasek płukany;
- woda zarobowa wg PN-EN 1008:2004.

Próbki betonowe, każda o wymiarach 100x100 mm, wykonano zgodnie z normą PN-EN 206+A1:2016-12 [9] i sezonowano w następujących warunkach:

- przez 24±4 godziny w laboratorium w temperaturze (20±2)°C i wilgotności względnej (50±5)%;
- po rozformowaniu – przez 28 dni w łaźni wodnej, w temperaturze (20±2)°C.

2.2. Warunki realizacji narażeń na działanie 10% kwasu octowego

Po zakończonym okresie wiązania próbki betonowe wyjęto z wody, powierzchnię ich osuszono z pozostających kropeł wody i poddano działaniu roztworu 10% kwasu octowego przez okres 210 dni, w warunkach całkowitego zanurzenia,

w temperaturze (20±2)°C. W tym czasie próbki przechowywano w szczelnych pojemnikach wypełnionych roztworem, co pozwoliło na zminimalizowanie parowania cieczy i ograniczenie dostępu światła.

Zastosowane stężenie kwasu przyjęto zgodnie z zasadami tzw. metody przyspieszonej [8, 10], czyli proporcjonalnie wyższe od występującego w warunkach naturalnych w budynkach inwentarskich. Pozwala to na szybszą ocenę skutków korozji kwasowej betonu w warunkach laboratoryjnych. Równolegle próbki kontrolne (stosowane do badań wytrzymałości i zmiany masy) przechowywano w stanie powietrzno-suchym w laboratorium w temperaturze (20±2)°C i wilgotności (50±5)%.

2.3. Badania laboratoryjne

Analiza mikroskopowa powierzchni próbek

Analizę zmian chropowatości powierzchni próbek betonu po działaniu 10% kwasu octowego wykonano za pomocą cyfrowego mikroskopu obrazowego Keyence serii VHX-6000, z uniwersalnym obiektywem zmiennoogniskowym VH-Z20R/Z20T oraz szerokokątnym systemem pomiarowym 3D Keyence serii VR-5000. Cyfrowy mikroskop obrazowy umożliwił obserwację i ocenę wielkości mikrouszkodzeń oraz topografii powierzchni powstałych w efekcie działania cieczy badawczej w stosunku do obrazu powierzchni ocenionego przed działaniem środowiska agresywnego. Obrazy z wielkoobszarowego systemu pomiarowego 3D pozwoliły na ocenę pomiaru chropowatości linii i powierzchni wg proponowanej modyfikacji metodyk badawczych opisanych w normach ISO 4287 [12] i ISO 25178 [13], tradycyjnie stosowanych dla metali.

Na potrzeby oceny wykonanych badań przyjęto następujące parametry:

- dla zgrubnych pomiarów określonych na podstawie analizy linii:
 - średnią arytmetyczną rzędnych profilu chropowatości (R_a) z dwunastu pomiarów jako średnią arytmetyczną wartości bezwzględnych rzędnych w przekroju elementarnym, w postaci linii pomiarowej,
 - najwyższą wysokość profilu chropowatości (R_z) z dwunastu pomiarów jako sumę wysokości najwyższego wzniesienia profilu i głębokości najniższego obniżenia profilu w przekroju elementarnym;
- dla pomiarów szczegółowych określonych na podstawie analizowanej powierzchni:
 - średnią arytmetyczną wysokości powierzchni S_a ,
 - maksymalną wysokość powierzchni S_z ,
 - średnią kwadratową wysokość powierzchni S_{qf} ,
 - gęstość szczytów S_{pdf} ,
 - objętość pustki rdzenia V_{vc} .

Badania wytrzymałości na ściskanie

Badania wytrzymałości na ściskanie próbek po działaniu 10% kwasu octowego i próbek kontrolnych, wykonano zgodnie

z normą PN-EN 206+A1:2016-12 i PN-EN 12390-3:2019-07 [9,11], stosując maszynę wytrzymałościową MATEST, z prędkością obciążania 0,6 MPa/s.

Wartość wytrzymałości na ściskanie określono z dokładnością do 0,1 MPa. Badaniom poddano próbki kontrolne po 28 dniach wiązania oraz próbki po 210 dniach działania 10% kwasu octowego.

Badanie zmiany masy

Przed przystąpieniem do poddania próbek działaniu procesu starzeniowego określano ich masę m_0 . Próbki po zakończonych procesach starzeniowych suszono w temperaturze $100 \pm 2^\circ\text{C}$, wyznaczając końcową suchą masę próbek m . Obliczono ubytki mas próbek U spowodowanych działaniem 10% roztworu kwasu octowego ze wzoru (1):

$$U = (m_0 - m) \times 100/m_0 \quad (1)$$

3. Wyniki badań wraz z ich analizą

3.1. Analiza zmian struktury powierzchni próbek betonów po działaniu 10% kwasu octowego

Chropowatość powierzchni jest definiowana jako mniejsza częstotliwość rzeczywistych powierzchni w odniesieniu do wgłębień. Na chropowatość powierzchni znaczący wpływ mają mikroskopijne różnice powierzchni każdej z części. Charakteryzuje się drobnymi, średnimi lub dużymi nierównościami tekstury, defektami i wżerami powierzchni rozmieszczonymi stosunkowo blisko siebie lub wysoce

Tabela 2. Zestawienie wyników badań geometrycznej struktury próbek betonowych określonej na podstawie linii pomiarowych przed i po działaniu 10% kwasu octowego

Klasa badanego betonu	Przed działaniem środowiska agresywnego, wartości średnie*) [μm]		Po 210 dniach działania kwasu octowego, wartości średnie*) [μm]	
	Ra	Rz	Ra	Rz
C16/20	2.420	14.520	23.372	94.936
C30/37	1.927	9.288	14.273	81.831
C45/55	1.850	4.360	7.245	16.323

*) średnia z dwunastu pomiarów

Tabela 3. Zestawienie wyników badań geometrycznej struktury próbek betonowych określonej na podstawie badania powierzchni przed i po działaniu 10% kwasu octowego

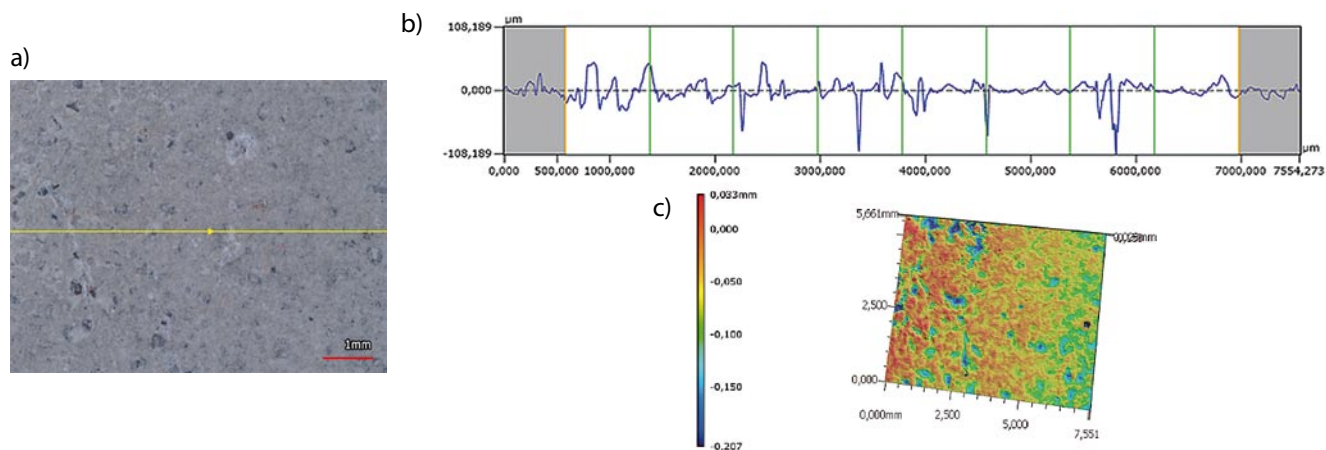
Badany parametr	Beton C16/20		Beton C30/37		Beton C45/55	
	wyjściowe	po starzeniu	wyjściowe	po starzeniu	wyjściowe	po starzeniu
Średnia arytmetyczna wysokość powierzchni S_a^* [μm]	3,921	42,035	2,75	27,022	1,641	6,984
Maksymalna wysokość powierzchni S_z [μm]	22,220	593,723	16,890	363,023	15,680	347,825
Średnia kwadratowa wysokość powierzchni S_q [μm]	16,029	53,861	4,230	92,994	3,950	15,53
Gęstość szczytów S_{pd} [1/mm]	0,386	302,948	0,120	168,058	0,250	63,487
Objętość pustki rdzenia V_{vc} [ml/m ²]	10,713	56,210	2,220	25,329	2,011	19,886

*) średnia z dwunastu pomiarów

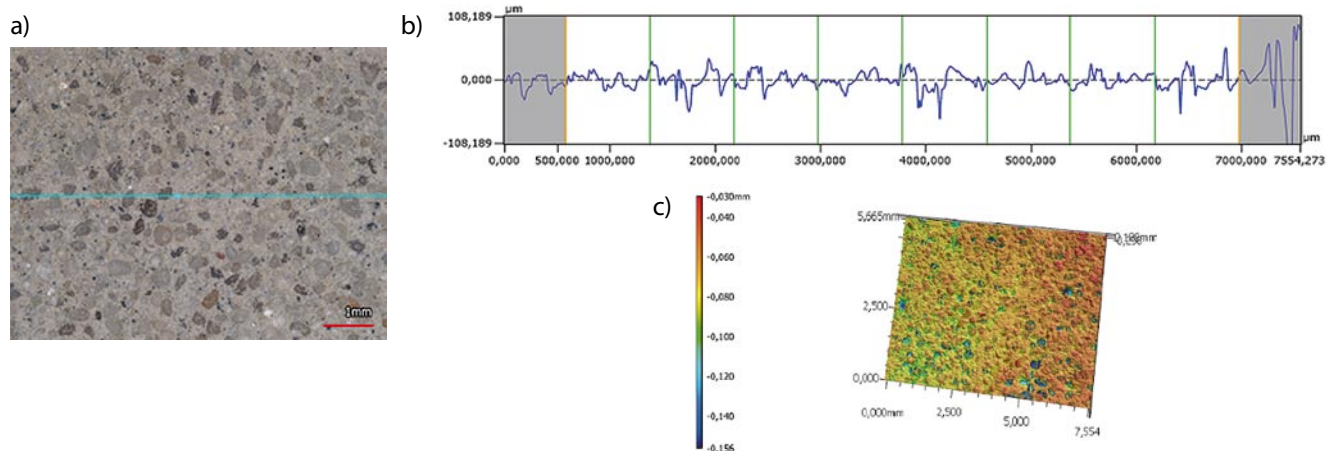
przypadkowym rozrzucie. Różnice w chropowatości powierzchni powodują zmianę wyglądu. Mają również wpływ na szereg innych właściwości. Obejmują one oczekiwany stopień zużycia, zdolność do tworzenia uszczelnienia itp. Istnieje wiele metod pomiarowych, które można zastosować w tym celu. Pomiaru takie dedykowane są głównie do powierzchni metalowych z powłokami lub bez i badania tego typu wyrobów usankcjonowane są w normie ISO 4287:1999 [12]. W niniejszym artykule przedstawiono możliwość adaptacji ww. metody badań do oceny chropowatości innych materiałów budowlanych, ze szczególnym uwzględnieniem oceny uszkodzeń powierzchniowych betonu spowodowanych działaniem agresywnych roztworów chemicznych. Taka wstępna ocena procesów starzeniowych może być wykorzystywana jako sygnał do dalszej, szczegółowej oceny zmian właściwości badanych materiałów.

W ramach omawianych badań pomiaru chropowatości próbek betonowych wykonywano dwutorowo, tzn. wzdłuż jednej lub kilku linii pomiarowych – co pozwoliło na uzyskanie wyników zgrubnych, oraz w obrębie konkretnej powierzchni pomiarowej, otrzymując wyniki szczegółowe. Próbki starzone w 10% kwasie octowym przez okres 210 dni poddano ocenie zmiany chropowatości w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla tych samych próbek przed realizacją ww. narażeń. Wyniki tych badań określonych na podstawie analizy linii dla trzech różnych klas badanych betonów przedstawiono w tabeli 2, a na podstawie analizy powierzchni w tabeli 3 i dodatkowo na rysunkach 1, 2 i 3.

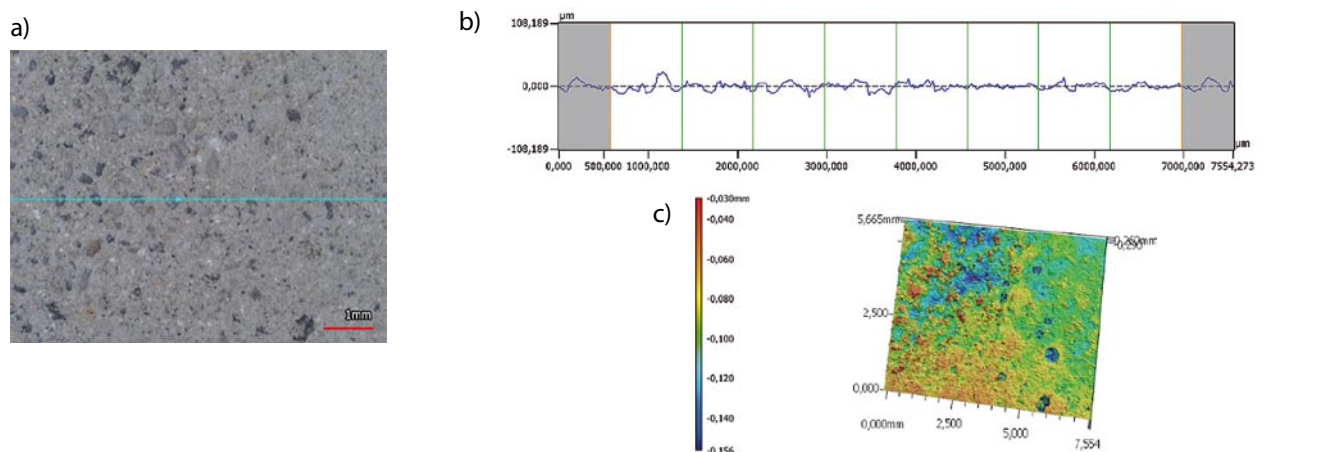
Rysunki 1, 2 i 3 przedstawiają fotografie próbek sezonowanych w środowisku kwasowym (a) wraz z modelami 3D obrazującymi strukturę geometryczną analizowanej powierzchni (c) oraz wykresami profili powierzchni wzdłuż wybranych linii (b). Współrzędna pozioma jest równoległa do krawędzi przecięcia płaszczyzny stykającej do powierzchni, a współrzędna pionowa jest prostopadła do tej płaszczyzny. Prezentowane wyniki badań uzyskano na powierzchniach o wielkości około 400 000 μm^2 . Analiza wyników badań przedstawionych w tabelach 2 i 3 oraz na rysunkach 1–3 pozwala na stwierdzenie, że działanie 10% kwasu octowego przyczynia się do wzrostu chropowatości powierzchni betonu, wskazując na wypłukiwanie związków podatnych na takie oddziaływanie. Oczywiście stopień uszkodzeń zależy od klasy



Rys. 1. Beton C16/20: a) widok próbki betonowej z zaznaczoną linią pomiarową, b) wykres chropowatości próbki wzdłuż linii pomiarowej, c) widok obrazu przedstawiającego chropowatość próbki w badaniu powierzchni



Rys. 2. Beton C30/37: a) widok próbki betonowej z zaznaczoną linią pomiarową, b) wykres chropowatości próbki wzdłuż linii pomiarowej, c) widok obrazu przedstawiającego chropowatość próbki w badaniu powierzchni



Rys. 3. Beton C45/55: a) widok próbki betonowej z zaznaczoną linią pomiarową, b) wykres chropowatości próbki wzdłuż linii pomiarowej, c) widok obrazu przedstawiającego chropowatość próbki w badaniu powierzchni

betonu. Zarówno parametry wysokości, jak i amplitudy są najwyższe dla próbek betonu klasy C16/20, a najniższe dla próbek betonu klasy C45/55, co wskazuje na największą podatność na uszkodzenie powierzchni betonów o niższych klasach wytrzymałości w efekcie narażenia na kwaśne odcieki. Próbka betonu C16/20 charakteryzuje się najwyższym

zróżnicowaniem topograficznym – na obrazie 3D widoczne są liczne ubytki masy gęsto rozmieszczone na powierzchni próbki (rys. 1c). Próbka betonu klasy C30/37 i C45/55 charakteryzują się najniższymi parametrami chropowatości (rys. 2c, 3c). Parametr S_a dla próbek betonu klasy C45/55 zwiększył się o 326%, o 883% dla betonu klasy C30/37 i o 972%

Tabela 4. Wyniki wytrzymałości na ściskanie i zmiany masy próbek betonowych przed i po działaniu 10% kwasu octowego przez okres 210 dni

Klasa betonu	Wartość średnia*)/Współczynnik zmienności (%)			
	Wytrzymałość na ściskanie (MPa)		Zmiana średniej wartości wytrzymałości na ściskanie,%	Zmiana masy po działaniu 10% kwasu octowego przez 210 dni, kg
	Po działaniu w 10% kwasu octowego przez 210 dni	próbki kontrolne		
C16/20	10.2/6.6	18.1/5.9	- 43,6	- 0.06/11.99
C30/37	22.5/2.5	37.0/1.8	- 39,2	- 0.04/13.41
C45/55	46.0/4.0	55.5/5.5	- 17,1	-0.02/6.22

„-” – oznacza obniżenie wartości, *) po trzy próbki w każdej serii

dla betonu klasy C16/20, w porównaniu do wartości określonych dla tych samych próbek przed poddaniem ich działaniu czynników starzeniowych. Z kolei parametr *R_a* zwiększył się odpowiednio: 292% – dla betonu klasy C45/55, 641% – dla betonu klasy C30/37 i o 865% dla betonu klasy C16/20, również liczonych w odniesieniu do wartości określonych na próbkach przed narażeniami.

Przedstawione wyniki badań znajdują potwierdzenie w wartościach uzyskanych w badaniach wytrzymałości na ściskanie i zmiany masy próbek po działaniu roztworów agresywnych. Również najwyższe ubytki masy (rzędu 0,06 kg) oraz największy spadek wytrzymałości na ściskanie (rzędu 43,6%) po działaniu kwasu octowego stwierdzono dla betonu klasy C16/20. Wraz ze wzrostem klasy betonu wartości te zmniejszały się, by dla betonu klasy C45/55 wynosić odpowiednio: -0,02 kg i -17,1%. Wyniki tych badań zestawiono w tabeli 4.

4. Podsumowanie

Badania omówione w artykule prezentują nowatorską metodę wstępnej oceny szkodliwego wpływu 10% roztworu kwasu octowego na konstrukcje betonowe użytkowane w budynkach inwentarskich. Proponowana metoda polega na badaniu zmian chropowatości powierzchni betonowej narażonej na działanie ww. odcieków z wykorzystaniem cyfrowego mikroskopu obrazowego Keyence serii VHX-6000, z uniwersalnym obiektywem zmiennoogniskowym VH-Z20R/Z20T oraz szerokokątnym systemem pomiarowym 3D Keyence serii VR-5000. Wykonane badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- działanie 10% kwasu octowego przyczynia się do powstawania dużej ilości defektów w strukturze badanej powierzchni betonowej. Tempo wzrostu uszkodzeń powierzchniowych rośnie wraz ze spadkiem klasy betonu i efekt takich oddziaływań jest widoczny we wzroście chropowatości badanej powierzchni;
- wyniki chropowatości powierzchni są zgodne z wartościami określonymi w uzupełniających badaniach wytrzymałości na ściskanie i zmianie masy. Wzrostowi chropowatości badanych powierzchni betonowych po działaniu kwaśnych odcieków towarzyszy spadek wytrzymałości na ściskanie i ubytek masy.

Badania mikroskopowe uzupełnione badaniami wytrzymałościowymi umożliwiły zdiagnozowanie procesu niszczenia betonu w wyniku postępującego procesu korozji kwasowej. Wnioski z przeprowadzonych badań mogą być wykorzystane przy wyborze technologii budowy betonowych obiektów inwentarskich.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Živica V., Deterioration of Cement-Based Materials Due to the Action of Organic Compounds, *Construction and Building Materials* 20(9)2006, str. 634–641, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.02.011>
- [2] Allahverdi A., Škvára F., Acidic Corrosion of Hydrated Cement Based Materials Part 2 – Kinetics of the Phenomenon and Mathematical Models. *Ceram. – Silikaty* 44(4)2000, str. 152–160
- [3] De Belie N., Verselder H. J., De Blaere B., Van Nieuwenburg D., Verschoore R., Influence of the Cement Type on the Resistance of Concrete to Feed Acids., *Cement Concrete Research* 26(11)1996, str. 1717–1725
- [4] Barbhuiya S., Kumala D., Behaviour of a Sustainable Concrete in Acidic Environment, *Sustain*, 9(9)2017, <https://doi.org/10.3390/su9091556>
- [5] Pavlík V., Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids Part I: Calculation of Corrosion Depth. *Cement Concrete Research* 24(3)1994, str. 551–562, [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90144-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90144-9)
- [6] Allahverdi A., Skvara F., Acidic Corrosion of Hydrated Cement Based Materials – Part 1. *Ceram. – Silikaty* 3(44)2000, str. 114–120
- [7] Bertron A., Duchesne J., Attack of Cementitious Materials by Organic Acids in Agricultural and Agrofood Effluents, *tom 10, 2013*, https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3_6
- [8] Wiśniewski K., Dohojda M., Witkowska-Dobrev J., Ochrona betonu zwykłego przed agresywnym środowiskiem w budownictwie rolniczym, *Acta Scientiarum Polonorum – Architektura Budownictwo* 18(4)2020, str. 83–93, <https://doi.org/10.22630/aspa.2019.18.4.48>
- [9] PN-EN 206+A1:2016-12: Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność
- [10] Oueslati O., Duchesne J., Impact of Acetic Acid Attack on the Chemical, Physical and Mineralogical Evolution of Cement Pastes, In *Proceedings of the 7th International Symposium on Cement Based Materials for a Sustainable Agriculture (CIGR International Symposium)*, Godbout S., Potvin L., Eds., Québec City, QC, Canada, 2015, str. 28–37
- [11] PN-EN 12390-3:2019-07: Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań
- [12] PN-EN ISO 4287:1999: Specyfikacje geometrii wyrobów – Struktura geometryczna powierzchni: metoda profilowa – Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni
- [13] PN-EN ISO 25178-600:2019-05: Geometryczne specyfikacje wyrobu (GPS) – Tekstura powierzchni: Powierzchnia – Część 600: Metrologiczne charakterystyki metod pomiarowych topografii powierzchniowej
- [14] Maraveas C., Durability Issues and Corrosion of Structural Materials and Systems in Farm Environment, *Appl. Sci.* 10(3)2020, <https://doi.org/10.3390/app10030990>
- [15] Xie Y., Lin X., Ji T., Liang Y., Pan W., Comparison of Corrosion Resistance Mechanism between Ordinary Portland Concrete and Alkali-Activated Concrete Subjected to Biogenic Sulfuric Acid Attack, *Construction and Building Materials* 228, 2019 (December 2019), str. 117071, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117071>