

dr inż. inż. Małgorzata Lenart^{1)*}

ORCID: 0000-0002-0698-4835

dr inż. Maciej Gruszczyński¹⁾

ORCID: 0000-0002-0445-5745

Kompozyty cementowe modyfikowane węglem aktywnym

Cement composites modified with activated carbon

DOI: 10.15199/33.2021.11.01

Streszczenie. Współczesny rozwój cywilizacyjny ma negatywny wpływ na otaczające nas środowisko. Jest to szczególnie zauważalne na terenach zurbanizowanych, gdzie występuje intensywne zanieczyszczenie nie tylko gleby, wody, ale przede wszystkim powietrza. Wśród zanieczyszczeń gazowych należy zwrócić szczególną uwagę na tlenki azotu (popularnie oznaczane jako NO_x). W artykule przedstawiono wyniki wstępnych badań laboratoryjnych nad zastosowaniem dodatku węgla aktywnego do modyfikacji kompozytów cementowych. Potwierdziły one korzystne efekty zastosowania tego dodatku w celu zwiększenia efektywności pochłaniania tlenków azotu. Proponowana technologia ma tę przewagę nad cementami z dodatkiem TiO_2 , że nie wymaga aktywacji promieniowaniem UV. Z tego powodu kompozyty cementowe modyfikowane węglem aktywnym mogą być zastosowane w garażach, przejściach podziemnych czy tunelach.

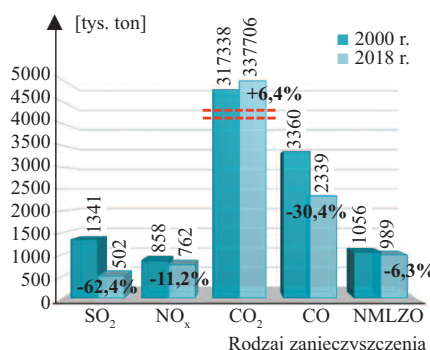
Słowa kluczowe: zanieczyszczenie powietrza; tlenki azotu; NO_x ; węgiel aktywny; kompozyty cementowe.

Abstract. Contemporary civilization development has a negative impact on the surrounding environment. It is especially noticeable in urbanized areas where there is intense pollution not only of soil and water, but most of all air. Among the gaseous pollutants, particular attention should be paid to nitrogen oxides (commonly written as NO_x). The results of preliminary research on the use of the addition of activated carbon for the modification of cement composites are presented in the article. The obtained results of laboratory tests confirmed the beneficial aspects of using this additive in order to increase the efficiency of nitrogen oxide adsorption by cement composites. The proposed technology complements the hitherto used cements with the addition of TiO_2 . However, it has the advantage that it does not require activation by UV radiation. Hence, cementitious composites modified with activated carbon can be used in garages, underground passages and tunnels.

Keywords: air pollution; nitrogen oxides; NO_x ; activated carbon; cement composites.

Jednym z aspektów ochrony środowiska naturalnego jest ograniczanie i unieszkodliwianie zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery [15] w ilości zagrażającej nie tylko środowisku, ale także ludziom. Jak podaje Statistics Poland 2018, do zanieczyszczeń gazowych należą: dwutlenek siarki (SO_2); tlenki azotu (NO_x); tlenek węgla (CO); dwutlenek węgla (CO_2); amoniak (NH_3) oraz niemetaliczne lotne związki organiczne (NMLZO).

Na rysunku 1 przedstawiono całkowitą emisję głównych zanieczyszczeń gazowych powietrza w Polsce w latach 2000 i 2018, wraz z procentowym spadkiem ich emisji. Sposobami ograniczenia emisji tych zanieczyszczeń jest odpowiednie projektowanie przemysłowych procesów technologicznych uwzględniające ograniczenie zanieczyszczeń (tzw. metody pierwotne lub czyste), oczyszczanie gazów odlotowych (tzw. metody wtórne lub oczyszczające, a wśród nich selektywna lub



Rys. 1. Całkowita emisja głównych gazowych zanieczyszczeń powietrza w Polsce w 2000 i 2018 r. (opracowanie własne na podstawie danych statystycznych zawartych w Statistics Poland 2021)

Fig. 1. The total emission of the main gaseous air pollutants in Poland in 2000 and 2018 (own study based on statistical data included in Statistics Poland 2021)

nieselektywna redukcja katalityczna, rozkład katalityczny, adsorpcja i absorpcja) oraz unieszkodliwianie zanieczyszczeń znajdujących się w atmosferze [13]. W tym ostatnim przypadku pomocne jest stosowanie tzw. betonów antysmogowych.

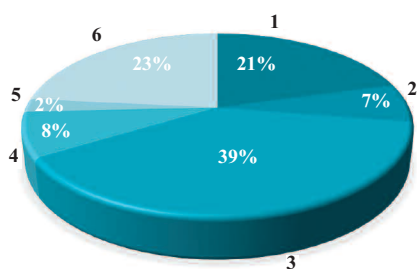
Na terenach miejskich i przemysłowych najczęściej występującymi zanieczyszczeniami są: dwutlenek węgla;

dwutlenek siarki; tlenki azotu oraz pyły zawieszone [15]. Tlenki azotu (NO_x) są poważnym zagrożeniem dla organizmów żywych. Przez pojęcie NO_x rozumie się wszelkie tlenki azotu, ale praktycznie tylko NO i NO_2 występują w produktach spalania. Szczególnie toksyczną substancją o szybkim działaniu zarówno na ludzi, jak i rośliny jest dwutlenek azotu. Jego szkodliwość jest kilkakrotnie większa od tlenku węgla i dwutlenku siarki. U ludzi powoduje uszkodzenie płuc, rozszerza naczynia krwionośne, obniżając ciśnienie krwi, działa drażniąco na oczy [10]. W przypadku roślin uszkodza chloroplasty, a reagując z węglowodorami znajdującymi się w atmosferze, tworzy nadtleńek acetylenu (peroxyacetyl nitrate), który działa hamująco na fotosyntezę [2]. Głównym źródłem zanieczyszczeń powietrza tlenkami azotu (NO_x) jest transport. Na rysunku 2 przedstawiono procentowy udział poszczególnych źródeł emisji NO_x do atmosfery w Polsce w 2018 r.

Jak już wspomniano, odpowiednie modyfikowane kompozyty cementowe mogą pochłaniać szkodliwe zanieczysz-

¹⁾ Politechnika Krakowska; Wydział Inżynierii Łądowej

* Adres do korespondencji: małgorzata.lenart@pk.edu.pl



1 – przemysł energetyczny; 2 – spalanie paliw w przemyśle; 3 – transport; 4 – gospodarstwa domowe; 5 – procesy przemysłowe; 6 – pozostałe źródła

Rys. 2. Źródła emisji zanieczyszczenia powietrza tlenkami azotu (wyrażone w NO₂) w Polsce w 2018 r. (opracowanie własne na podstawie danych statystycznych zawartych w Statistics Poland 2021).

Fig. 2. Sources of air pollution with nitrogen oxides (expressed in NO₂) in Poland in 2018 (own study based on statistical data included in Statistics Poland 2021)

czenia tlenkami azotu [5, 7, 8]. **Dwa główne kierunki modyfikacji polegają na zastosowaniu w kompozycie dwutlenku tytanu IV (TiO₂) [3, 6], który powoduje fotorozkład (wykorzystując zjawisko fotokatalizy) zanieczyszczeń NO_x, ponieważ charakteryzuje się dużą absorpcją promieniowania UV [3, 12]. Wadą tego rozwiązania jest konieczność wystawienia kompozytów cementowych na działanie promieniowania słonecznego w celu aktywacji reakcji fotorozkładu zanieczyszczeń. Drugim kierunkiem modyfikacji kompozytów cementowych jest stosowanie dodatku węgla aktywnego, którego udział w pochłanianiu NO_x nie jest związany z koniecznością ekspozycji materiału na promieniowanie słoneczne. Stąd kompozyty tak modyfikowane mogą być stosowane w tunelach i przejściach podziemnych [7].**

Węgiel aktywny jest substancją organiczną, najczęściej otrzymywaną z miazgi drzewnej, ale także z torfu, węgla czy skorup orzechów i może być aktywowany fizycznie lub chemicznie [1]. Charakteryzuje się mocno rozwiniętą powierzchnią właściwą (ponad 3300 m²/g) i silnymi właściwościami adsorpcyjnymi [11]. Jest powszechnie stosowany m.in. w przemyśle chemicznym jako katalizator [16], w uzdatnianiu wody [5], w technice jako składnik filtrów pochłaniających zanieczyszczenia lub zapachy [14] oraz w medycynie [17]. Jest również tani w produkcji i łatwo dostępny.

Dodatek węgla aktywnego w produkcji kompozytów cementowych zwiększa naturalną pochłaniałość NO_x przez beton [4, 9]. Stwardniały kompozyt cementowy jest silnie zasadowym porowatym materiałem zawierającym wodorotlenki wapnia Ca(OH)₂ oraz fazę C-S-H. Jak wykazały badania spektrograficzne [13] chemiczna neutralizacja zachodzi pomiędzy NO₂ a powierzchniowymi formami alkalicznymi, np. wodorotlenkiem wapnia. Z kolei badania chromatograficzne [9] wykazały, że zaadsorbowany NO₂ jest zamieniany w jony azotanowe i azotynowe. Zgodnie z [4], w obecności nadmiaru tlenu więcej będzie się tworzyć azotanów niż azotynów. Co więcej, nawet dwunastoletni beton wykazuje się zdolnością do adsorpcji NO₂ z otaczającego powietrza. Jest ona oczywiście mniejsza niż w przypadku betonu młodego z powodu jego karbonatyzacji, czyli przekształcenia silnie zasadowych hydratów w obojętny węgiel wapnia [9, 13]. Szybkość adsorpcji NO₂ jest również silnie uzależniona od temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury od 20 do 50°C, szybkość pochłaniania NO₂ zwiększyła się dwukrotnie [4].

Jak wykazały badania, dodatek wysoko porowatego materiału, jakim jest węgiel aktywny, do kompozytu cementowego, zwiększa i stabilizuje wchłanianie NO₂ i innych szkodliwych zanieczyszczeń powietrza, wskutek wzrostu wewnętrznej powierzchni matrycy [4, 9, 13]. W badaniach opisywanych w [4], w warunkach prototypowego garażu, tempo adsorpcji NO₂ betonu referencyjnego (bez dodatku węgla aktywnego) było mniejsze niż 3%, podczas gdy betonu z dodatkiem aktywnego węgla w ilości 0,5% masy cementu (m.c.) osiągnęło 20 ÷ 26% (poziom określono na podstawie pomiaru koncentracji NO₂ na wejściu oraz wyjściu) i było niezależne od wieku betonu (3, 9, 12 miesięcy). Na tej podstawie wywnioskowano, że dodatek węgla aktywnego (AC) powoduje, że karbonatyzacja zaczynu cementowego nie wpływa istotnie na poziom adsorpcji NO₂, co potwierdziły inne badania [4, 9, 10]). Ponadto dodatek węgla aktywnego do kompozytu cementowego zmniejsza zależność tempa adsorpcji

NO_x od temperatury (w zakresie temperatury 20 ÷ 50°C pochłaniałość praktycznie się nie zmieniała) [4, 9]. Mała ilość węgla aktywnego 1,5 i 2% m.c. nie wpływa istotnie na porowatość kompozytu cementowego, jego konsystencję oraz wytrzymałość mechaniczną.

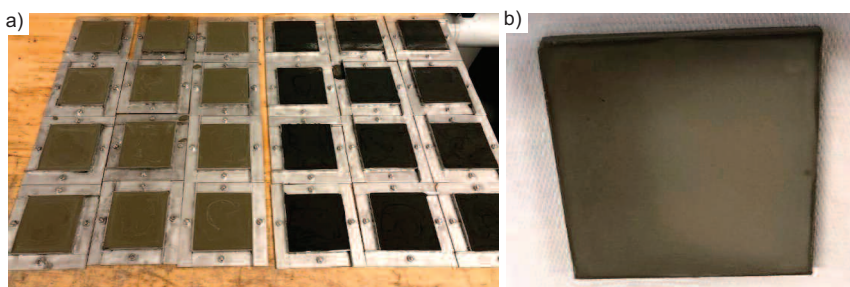
Prezentowany w artykule program badań jest przygotowany w celu określenia pochłaniałości NO_x w warunkach rzeczywistych ruchliwego tunelu drogowego zlokalizowanego w centrum Krakowa. W związku z tym przeprowadzono wstępne badania własne obejmujące opracowanie technologii przygotowania próbek, poddanie ich karbonatyzacji oraz określenie stopnia pochłaniania NO_x przez kompozyt cementowy bez dodatku węgla aktywnego (AC) i z jego dodatkiem w ilości 4% m.c.

Program badań

W ramach programu badań własnych wykonano zaprawy z dodatkiem 4% AC oraz bez tego dodatku. Do wykonania zarobów próbnych zastosowano:

- cement portlandzki CEM I 52,5 R z dodatkiem 4% węgla aktywnego;
- cement portlandzki CEM I 52,5 R,
- mielony piasek kwarcowy frakcji 0/0,3 mm;
- wodę destylowaną.

Wody destylowanej użyto ze względu na ograniczenie wpływu obcych mikroelementów, występujących standardowo w wodzie wodociągowej. Z tego samego powodu nie dodawano żadnych środków antyadhezyjnych do pokrycia stalowych form (fotografia). Próbkę bez dodatku AC (porównawcze) wykonano z zaprawy o składzie (proporcje masowe) C:W:P = 1 : 0,5 : 0,5, przygotowywanej w laboratoryjnej mieszarce do zapraw zgodnie z ustalonym doświadczeniem programem mieszania, bazującym na ogólnie przyjętej procedurze przedstawionej w PN-EN 197-1. Zmodyfikowana procedura mieszania obejmowała: automatyczne mieszanie zaczynu cementowego z prędkością 140 obr./min przez 180 sek., zadozowanie piasku i mieszanie przez 90 sek., również z prędkością 140 obr./min, a następnie ręczne mieszanie składników w ciągu 60 sek. oraz końcowe automatyczne mieszanie składników z prędkością 285 obr./min przez 180 sek. Z tak wykonanych zapraw



Widok próbek: a) próbki 100 x 100 x 10 mm w formach ze stali kwasoodpornej (z lewej strony porównawcze, z prawej z cementu z dodatkiem węgla aktywnego); b) próbka wyjęta z formy

View of the samples: a) samples 100 x 100 x 10 mm in molds made of acid-resistant steel (on the left – comparative samples, on the right – made of cement with the addition of activated carbon); b) sample taken out of the mold

(na bazie cementu standardowego i modyfikowanego dodatkiem 4% węgla aktywnego) przygotowywano próbki o wymiarach 100 x 100 x 10 mm po 12 sztuk z każdej serii (fotografia).

Próbki zapraw przechowywano w formach przez 24 h, a następnie przenoszono do komory, w której panowała wilgotność 95% i temperatura 20°C, gdzie dojrzewały 28 dni. Umieszczano je na 21 dni w komorze w temperaturze 20°C i wilgotności 90%, w atmosferze składającej się z 10% CO₂ oraz 90% azotu. Takie warunki miały zapewnić ich karbonatyzację w celu zredukowania adsorpcji NO_x przez silnie zasadowe minerały zaczynu cementowego CSH i Ca(OH)₂ [4, 9] i wykazać zdolność pochłaniania tlenków azotu przez dodatek węgla aktywnego. Przeprowadzone testy z wykorzystaniem fenoloftealiny potwierdziły uzyskanie odczynu pH poniżej 9 w przypadku wszystkich badanych próbek.

Po zakończonej karbonatyzacji próbki (seria z węglem aktywnym i próbki z zaprawy porównawczej) umieszczone zostały na 24 h w komorze wypełnionej mieszaną gazów: 1 ppm NO₂ i 2 ppm NO w azocie. Mieszanina gazów nawilżana była saturatorem do osiągnięcia wilgotności względnej 60%. Po tym czasie próbki były wyjmowane z komory i suszone do stałej masy.

Omówienie wyników

W celu określenia adsorpcji NO_x wykonano testy polegające na ocenie stężenia azotanów i azotynów w roztworach wylugowanych z przedmiotowych próbek (z dodatkiem oraz bez dodatku węgla aktywnego). W tym celu próbki

o stosunku wagowym 1 : 5, tj. 30 g próbki i 150 g wody, wytrząsano przez 2 h na wytrząsarce, następnie wirowano przez 5 min z prędkością 4000 RPM i mierzono przewodnictwo elektryczne (EC), a na końcu oznaczono chromatograficznie stężenie azotanów i azotynów. Wyniki tych oznaczeń przedstawiono w tabeli 1. Pokazują one bardzo wyraźnie, że zaprawy z dodatkiem węgla aktywnego mają znacznie większą zdolność adsorpcji azotynów w porównaniu z zaprawą referencyjną. W przypadku tej zaprawy stężenie NO₃⁻ było o rząd wielkości większe niż zaprawy referencyjnej. Uwzględniając dosyć dużą grubość próbek badawczych (10 mm) oraz to, że w procesie adsorpcji NO_x aktywnie uczestniczy tylko przypowierzchniowa warstwa kompozytu (do 1 mm), zdecydowano się na wykonanie kolejnego zestawu próbek z zapraw o takim samym składzie jak w pierwszym etapie, ale cieńszych, tj. grubości 2 mm (pole przekroju pozostało bez zmian, tj. 100 x 100 mm).

Dojrzewanie, karbonatyzacja oraz ekspozycja próbek zapraw grubości 2 mm przebiegała w dokładnie taki sam

Tabela 1. Stężenie azotanów i azotynów mierzone metodą chromatografii jonowej w roztworach lugujących pochodzących z próbek zaprawy (100 x 100 x 10 mm) referencyjnej i z węglem aktywnym

Table 1. Concentrations of nitrates and nitrites measured by ion chromatography in leaching solutions from mortar sample (100 x 100 x 10 mm) of the reference mortar and with activated carbon cement

Zaprawa	NO ₂ ⁻ [mg/dm ³]	NO ₃ ⁻ [mg/dm ³]
Referencyjna	0,05	0,02
Z dodatkiem węgla aktywnego	0,16	1,25

sposób, jak w przypadku próbek grubości 10 mm. Ze względu na delikatność i kruchość tak cienkich próbek zostały one umieszczone na podkładzie z blachy ze stali nierdzewnej grubości 1 mm. W tabeli 2 zestawiono wyniki badania stężenia azotanów i azotynów, które mierzone było metodą chromatografii jonowej w roztworach lugujących pochodzących z próbek zaprawy (100 x 100 x 2 mm) referencyjnej i z cementem z węglem aktywnym.

Tabela 2. Stężenie azotanów i azotynów mierzone metodą chromatografii jonowej w roztworach lugujących pochodzących z próbek zaprawy (100 x 100 x 2 mm) referencyjnej i z cementem z węglem aktywnym

Table 2. Concentrations of nitrates and nitrites measured by ion chromatography in leaching solutions from mortar samples (100 x 100 x 2 mm) of the reference mortar and with activated carbon cement

Zaprawa	NO ₂ ⁻ [mg/dm ³]	NO ₃ ⁻ [mg/dm ³]
Referencyjna	0,07	0,04
Z dodatkiem węgla aktywnego	0,47	13,5

Wyniki badania stężenia azotanów i azotynów w roztworach wylugowanych z próbek zarówno grubości 10 mm, jak i 2 mm, potwierdzają hipotezę o dużej reaktywności i zdolności do adsorpcji NO_x przez warstwę przypowierzchniową kompozytu cementowego, modyfikowanego dodatkiem węgla aktywnego. Stwierdzone stężenie (szczególnie NO₃⁻) jest o rząd wielkości większe w przypadku próbek zaprawy modyfikowanej węglem aktywnym w porównaniu z zaprawą referencyjną. Efektywność ta jest proporcjonalna do modułu powierzchniowego badanych elementów oraz zwinienia powierzchni próbek.

Wnioski

Przeprowadzone studium literaturowe oraz wykonane badania upoważniają do sformułowania następujących wniosków:

1) silnie zasadowe uwodnione fazy zaczynu cementowego (CSH i Ca(OH)₂) mogą adsorbować dużą ilość NO_x w szerokim zakresie temperatury;

2) karbonatyzacja, na skutek przekształcenia silnie zasadowych hydratów Ca do węglanu wapnia powoduje, że adsorpcja NO_x przez kompozyt cementowy ulega znacznemu ograniczeniu;

