Jak i czym usuwać WYKWITY WAPIENNE?

Niniejszy artykuł powstał w reakcji na coraz częściej oferowane na rynku polskim środki chemiczne służące usuwaniu wykwitów. Dział Badań i Rozwoju firmy ZPB Kaczmarek podjął się próby oceny skuteczności dziesięciu z nich

dr inż. Grzegorz Śmiertka,
Dyrektor ds. produkcji
ZPB Kaczmarek

Problem białych nalotów na świeżych wyrobach betonowych, najczęściej wytwarzanych w technologii wibroprasowania, znany jest od dawna. Odpowiednio ukierunkowana technologia betonu potrafi do minimum ograniczyć poziom ich występowania, lecz minimum nie oznacza zera. Klienci rozczarowani możliwym efektem końcowym, tj. białymi nalotami na ułożonej nawierzchni z betonowego bruku, po uzyskaniu od Producenta informacji, zgodnie z aktualnymi zharmonizowanymi normami, iż to naturalne zachowanie betonu „nie podlega reklamacji", zaopatrują się w środki, które zgodnie z reklamą całkowicie usuwają wykwity.
Prostotę ich działania zrozumie każdy, kto zaliczył podstawowy kurs chemii. Wykwit wapienny to zasada o wysokim odczynie pH w granicach 13-14. Aby go usunąć, poprzez neutralizację, należy zastosować substancję o skrajnie niskim pH w granicach od 1 do 3, tj. kwas, tak aby wyjściowo uzyskać powierzchnię betonową bez białych nalotów o odczynie pH od 6 do 8. Można więc stwierdzić, iż oferowane środki to roztwory kwasów, które w zależności od ich rodzaju, stopnia stężenia, ilości i czasu dozowania mogą: nie zadziałać, skutecznie usunąć wykwit lub w skrajnych sytuacjach zniszczyć strukturę betonu – fot. 1. A wszystko to na wyłączną odpowiedzialność końcowych Użytkowników – fot. 2.

ZAPISY NORMOWE

Normatywy z rodziny prefabrykatów betonowej galanterii drogowej [1, 2, 3] w punkcie

FOT. G. ŚMIERTKA

Fot. 1. Różnica w „sile reagowania" dwóch środków do usuwania wykwitów

5.4.1. Wygląd podają, iż „ewentualne wykwity nie mają szkodliwego wpływu na właściwości użytkowe betonowych […] (prefabrykatów) brukowych i nie są uważane za istotne". Z punktu widzenia technologii betonu stwierdzenie to jest oczywiste, jednakże dla Inwestora nie zawsze zrozumiałe. Przyczynę powstawania wykwitów, ich budowę oraz konsekwencje pojawienia się na wyrobach betonowych szeroko opisano i zobrazowano, między innymi w tym piśmie [4, 5]. W niniejszym artykule podjęto próbę oceny bezpieczeństwa aplikacji dostępnych na rynku środków do usuwania wykwitów, tak dla ludzi, jak i przyszłej eksploatacji betonowych bruków.

SKŁAD CHEMICZNY ŚRODKÓW

Dział Badań i Rozwoju firmy ZPB Kaczmarek podjął się próby oceny skuteczności dziesięciu dostępnych na rynku polskim środków. W tabeli nr 1 zestawiono je pod symbolicznymi nazwami A, B, C..., podając jednakże ich rzeczywiste składy chemiczne – główne reagenty deklarowane przez Producentów oraz ich stężenie. Dodatkowo podano jedną z ważniejszych dla betonu cech dotyczących obciążenia chemicznego, a mianowicie odczyn pH. Z uwagi na cząstkowe informacje Producentów na temat ilości, jakości i stężenia tzw. środków pomocniczych danych nie zamieszczono.

O mocy działania części analizowanych środków mogą świadczyć przykładowe informacje zawarte w kilku kartach technicznych, a mianowicie:

- działanie na układ oddechowy: może działać drażniąco,
- działanie na układ pokarmowy: ostra toksyczność,
- działanie na skórę: ostra toksyczność,
- działanie na oczy: ryzyko uszkodzenia oczu.

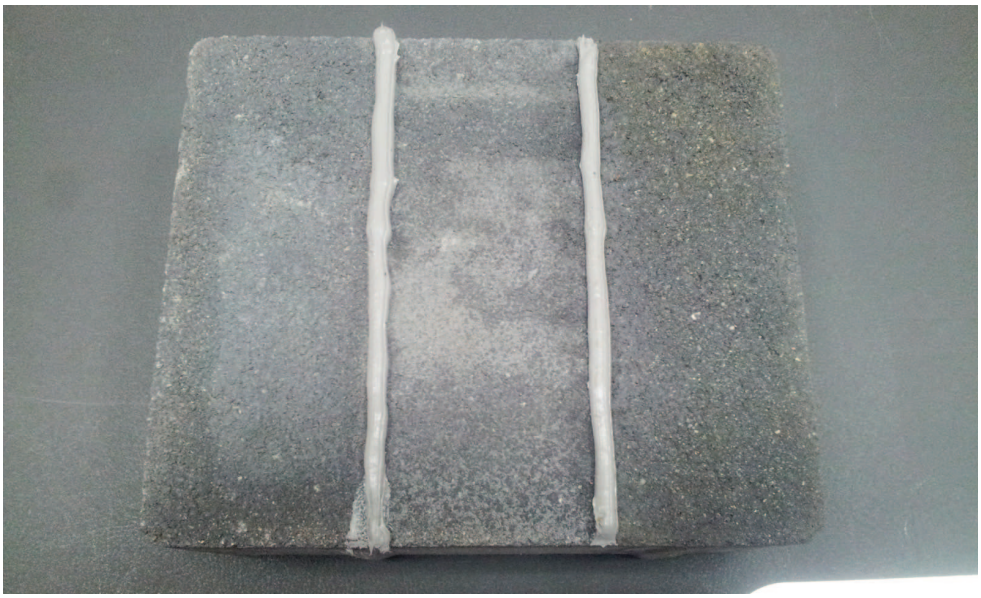
Należy więc stwierdzić, iż powyższe roztwory podczas aplikacji na powierzchnie betonowe wymagają zachowania szczególnych środków bezpieczeństwa.

AGRESJA CHEMICZNA W STOSUNKU DO BETONU

Aktualna od roku 2003 norma PN-EN 206-1:2003 „Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność" wprowadziła tzw. klasy ekspozycji X..., którym w przypadku obciążenia chemicznego, przypisano indeks ...A... Wśród tej klasy dodatkowo wyróżniono trzy podklasy, a mianowicie:

- XA1 – środowisko chemicznie mało agresywne,
- XA2 – środowisko chemicznie średnio agresywne,
- XA3 – środowisko chemicznie silnie agresywne.

Dla ułatwienia procesu projektowania betonu, w tabeli 2 normatywu [6], autorzy zapisali brzegowe stężenia związków chemicznych, mogących negatywnie wpływać na trwałość spoiw cementowych. Podano również graniczne zakresy wartości odczynu pH dla wszystkich podklas. Dla klasy ekspozycji XA3,

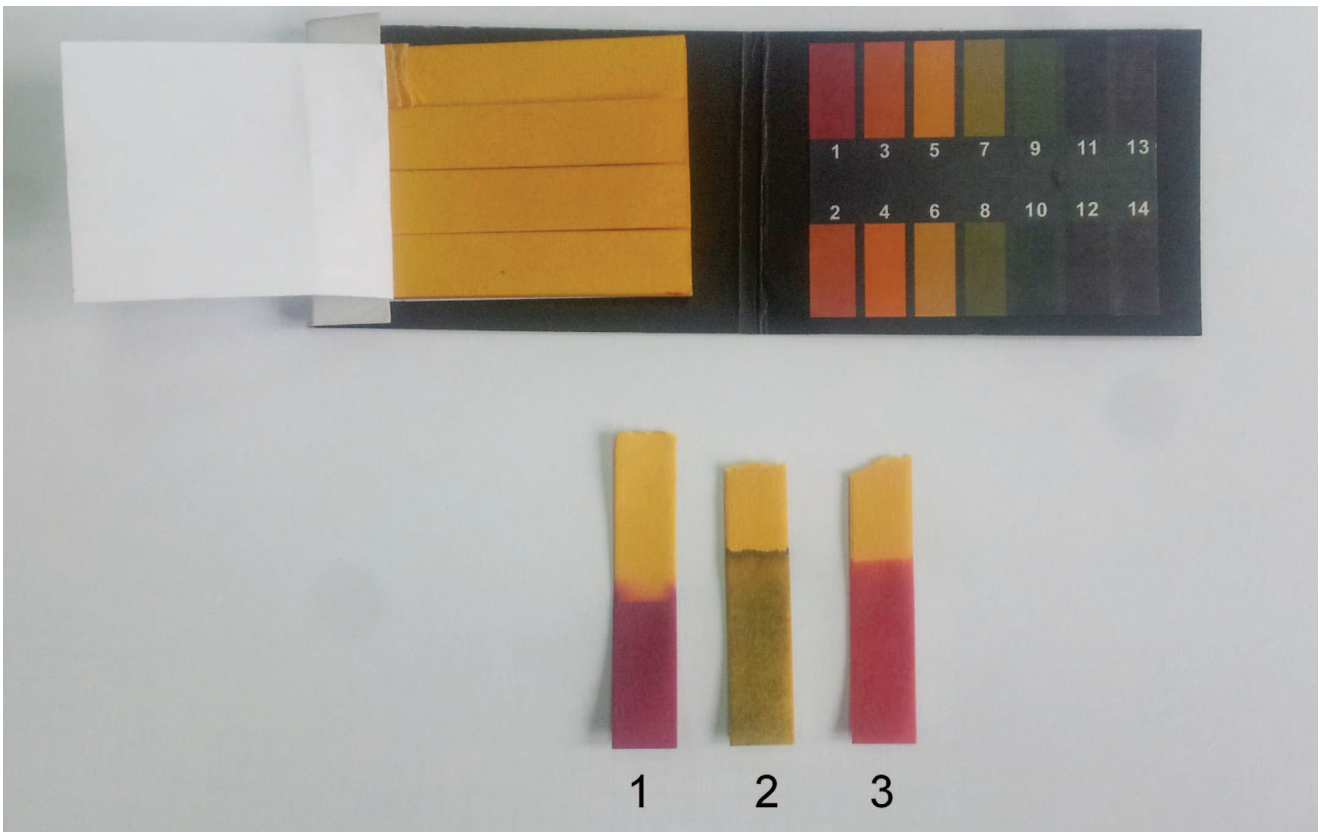


Fot. 2. Efekt stosowania trzech środków o różnej mocy na jednej kostce

How to remove lime efflorescence and what to use?

This article emerged as a response to the increased presence of chemicals for removal of efflorescence being offered on the Polish market. The problem of white tarnish on fresh concrete products, manufactured mostly under the regime of vibropressing technology, has been known for a long time. Properly targeted concrete engineering can minimize their occurrence, yet minimum is not equal to zero. Customers disappointed with the end result, i.e. the unattractive appearance of the finished concrete pavement, after having been informed by the manufacturer, that „it is a natural behaviour of concrete" in view of the current harmonized standards and „not subject to complaint," they purchase formulations, which according to the ad completely remove efflorescence.

Anyone who completed a basic course in chemistry can understand the simplicity of their action. Efflorescence lime is a base of high pH in the range of 13-14. To remove it by neutralization, substance of extremely low pH in the range of 1 to 3 shall be used, acid that is, so that initially, a concrete surface without white tarnish having pH of 6 to 8 shall be obtained. It could therefore be concluded that the available formulas are acidic solutions, which, depending on the type and degree of concentration, dosage and time of application, may result in any of the following: not working at all, effectively removing efflorescence, or in extreme cases, leading to devastation of the concrete structure. And all this under the sole responsibility of end user.



Fot. 3. Wynik badania pH dla dwóch roztworów i wody papierkiem lakmusowym

minimalną wartość pH określono jako 4,0. Oznacza to, iż jest to skrajne obciążenie chemiczne, jakie beton strukturalnie jest w stanie „przenieść", pod warunkiem zastosowania cementu siarczanoodpornego HSR – najczęściej CEM III. W przypadku „normalnych" warunków eksploatacji, tj. XA1, przy zastosowaniu cementów CEM I oraz CEM II (bez indeksu HSR), minimalna dopuszczalna wartość pH wynosi 5,5.

Tab. 1. Zestawienie środków do usuwania wykwitów

Nr	Środek	Główny reagent	Stężenie (%)	Odczyn pH
1	A	Kwas solny	5 - 15	< 1
2	B	Kwas azotowy	< 10	< 5
3	C	Kwas fosforowy	10 - 25	< 1
4	D	Kwas fosforowy	< 20	< 2
5	E	Kwas fosforowy	5 - 15	1
6	F	Kwas fosforowy	< 10	< 2
7	G	Kwas fosforowy	< 5	< 2
8	H	Kwas mrówkowy	b. d.	b. d.
9	I	Kwas amidosulfonowy	2,5 - 10	3,6
10	J	Kwas organiczny …	b. d.	1,13

SKALA pH

Porównując zamieszczone w tabeli 1 odczyny substancji chemicznych, a podane powyżej dopuszczalne wartości pH wg normy [6] dla betonu, można stwierdzić, iż usuwanie wykwitów polega na kontrolowanej agresji chemicznej na powierzchni betonu. Należy jednakże zauważyć, iż zmiana pH nie odbywa się liniowo, a logarytmicznie w stosunku do stężenia jonów odpowiedzialnych za kwasowość roztworu (H_3O^+), wg wzoru: pH = - log10 [H_3O^+]. Przykładowa wartość pH = 4, wyliczana jest ze wzoru pH = - log(10^{-4}), co oznacza różnicę jednego rzędu stężenia molowego jonów H_3O^+, pomiędzy wartościami pH zmieniającymi się o 1,0 (przy założeniu wartości współczynnika aktywności o wartości 1,0) [7].

Mając to na uwadze, podczas analizy składów chemicznych środków do usuwania wykwitów, zamieszczonych w tabeli 1, można stwierdzić, iż roztwory związków chemicznych o odczynie pH zbliżonym do 1,0 mają około 10 razy większe stężenie jonów H_3O^+ od substancji o pH równym 2 i dalej około 100 razy większe od substancji o pH = 3,0 oraz około 1 000 razy

większe od substancji o odczynie pH = 4,0, granicznie dopuszczalnym przez normę [6]. Powoduje to znaczne przyspieszenie reakcji na powierzchni betonu dla roztworów o niższym pH, co zwiększa prawdopodobieństwo szybszego i większego uszkodzenia jego powierzchniowej struktury. Wyniki oszacowania wartości dwóch przykładowych roztworów do usuwania wykwitów (z tabeli 1: 1 – B, 3 – E) oraz wody (2), przedstawiono na fot. 3.

APLIKACJA ŚRODKÓW

Niezwykle ważna, bo wpływająca na efekt końcowy prac „oczyszczających", jest ilość nałożonego środka chemicznego oraz czas jego aplikacji. Nakładanie tak agresywnych substancji pędzlem nie gwarantuje równomierności powłoki i tym samym jednolitości „oczyszczenia" całej powierzchni. Dodatkowo pokrywanie zbyt dużych przestrzeni może doprowadzić do nadmiernego „spalenia" powierzchni betonu w miejscu, gdzie prace rozpoczęto.

Analizując wytyczne Producentów, dotyczące stosowania omawianych substancji, można stwierdzić, iż w części dokumentów (karty techniczne) nie zawarto jakichkolwiek informacji na temat konieczności spłukania powierzchni bruków wodą po aplikacji środków chemicznych, w celu usunięcia nieprzereagowanych pozostałości roztworów. Omawiane zabiegi dotyczą w zasadzie nieodwracalnych reakcji chemicznych, tak więc przedozowanie bądź opóźnione neutralizowanie, poprzez spłukiwanie wodą, może doprowadzić do zniszczenia betonowych nawierzchni i konieczności ich wymiany w przyszłości. Wobec powyższego, najbardziej efektywną pod względem prędkości i jakości aplikacji środków wydaje się metoda powierzchniowego natrysku, gwarantująca równomierność dozowania w możliwie najkrótszym czasie.

BADANIA LABORATORYJNE

Chcąc przeanalizować skuteczność działania kilku roztworów z tabeli 1, Dział Badań i Rozwoju w zakładowym laboratorium ZPB Kaczmarek przeprowadził pod koniec 2012 r. próby usunięcia wykwitów wapiennych z powierzchni kilku losowych kostek o wieku betonu ponad 28 dni [8]. Przygotowano próbki 3 środków, oznaczonych zgodnie z tabelą 1 odpowiednio B, E, H. Roztwór B naniesiono, zgodnie z zaleceniem Producenta, na powierzchnię czarnej kostki typu HOLLAND. Po jej spłuka-

Fot. 4. Wygląd powierzchni kostki czarny HOLLAND po „katalogowym" zastosowaniu środka B

Fot. 5. Wygląd struktury betonu powierzchni kostki czarny HOLLAND pod powiększeniem dziesięciokrotnym

Fot. 6. Wygląd powierzchni kostki świadka czarny HOLLAND

Fot. 7. Wygląd powierzchni kostki czerwony HOLLAND po „katalogowym" zastosowaniu środka E oraz kostki świadka czerwony BEHATON

Fot. 8. Wygląd powierzchni kostki szary HOLLAND przed „katalogowym" zastosowaniem środka H

Fot. 9. Wygląd powierzchni kostki szary HOLLAND po „katalogowym" zastosowaniu środka H

niu, wyrób poddano suszeniu. Uzyskany efekt stosowania środka przedstawia fot. 4 i 5, a powierzchnię kostki świadka z tego samego cyklu produkcyjnego – fot. 6.

Drugie badanie porównawcze na bazie środka E przeprowadzono na powierzchni dwóch czerwonych kostek typu HOLLAND i BEHATON. Jak powyżej, po jego spłukaniu, wyroby poddano suszeniu. Uzyskany efekt usuwania wykwitów przedstawia fot. 7, obrazujące stan odpowiednio przed (kostka BEHATON z prawej) i po badaniu (kostka HOLLAND z lewej).

W trzecim i ostatnim badaniu porównawczym wykorzystano do aplikacji na powierzchni szarej kostki typu HOLLAND roztwór H. Analogicznie po jego spłukaniu, kostkę poddano suszeniu. Uzyskany efekt stosowania, obrazujący odpowiednio stan przed i po badaniu, przedstawiają fot. 8 oraz fot. 9.

PODSUMOWANIE

Porównując efekty stosowania trzech przykładowych środków do usuwania wykwitów, można stwierdzić na podstawie zamieszczonych fotografii, iż charakteryzują się one diametralnie różną mocą, a co z tego wynika – skutecznością. Wśród informacji zawartych w karcie technicznej środka do usuwania wykwitów, oznaczonego symbolicznie w tabeli 1 jako B, Producent podał wartość roztworu pH < 5. Jest to zgodne z prawdą, gdyż oszacowanie odczynu tego środka, wykonane miernikiem pH – metrycznym (fot. 10), wykazało wartość pH 1,02, co jak powyżej przedstawiono, oznacza możliwie 10 000 większe stężenie jonów H_3O^+ oraz dużo większą agresję od tej sugerowanej w dokumentach Producenta. Nie jest to wartość delikatnie, tj. rząd mniejsza od deklarowanej, lecz drastycznie od niej odbiegająca. Dokładniejsze i uczciwsze w stosunku do klientów byłoby opisanie wartości odczynu jako 0 > pH > 2.

Analizując powyższe rozważania, bezpieczniejszym wydaje się stosowanie słabszych roztworów o mniejszych stężeniach, które pomimo większej liczby aplikacji gwarantują bezpieczeństwo stosowania – dla bruku i oczywiście człowieka. Na podstawie wieloletnich doświadczeń laboratoriów zajmujących się badaniem betonów można stwierdzić, iż najczęściej stosowanym przez „profesjonalistów" środkiem do usuwania wykwitów jest 3% roztwór kwasu mrówkowego HCOOH. Jest to najprostszy kwas karboksylowy, będący substancją organiczną. Dodatkowym, niezwykle ważnym jest

Fot. 10. Pomiar odczynu środka do usuwania wykwitów z deklarowaną wartością pH < 5

aspekt ekonomiczny. Jeden litr tej substancji o stężeniu 80% można kupić na rynku polskim za około 15 PLN, co przy sporządzeniu 3% roztworu pozwala nam uzyskać około 25 litrów gotowego środka, o „bezpiecznym" dla kostki i ludzkiej skóry stężeniu. Zakładając dalej wydajność około 4 m^2 na litr, pozwala to wyliczyć koszt surowca na poziomie 15 PLN za 100 m^2 oczyszczanej powierzchni, czyli 0,15 PLN doliczone do każdego 1m^2 wydanego na zagospodarowanie terenu. Przy obecnych cenach za materiał, podbudowę oraz robociznę, oscyluje to w granicach do 0,002% (2 promili) całości inwestycji.

Należy jednakże zauważyć, iż wszystkie prace powinny być prowadzone z zachowaniem przepisów BHP oraz wytycznych i zaleceń zawartych w kartach technicznych Producentów omawianych środków chemicznych. ■

Serdeczne podziękowania dla Pana Macieja Dziaka za nieocenioną, specjalistyczną pomoc, podczas redagowania niniejszego tekstu.

LITERATURA

1. *PN-EN 1338:2005/AC:2007 „Betonowe kostki brukowe. Wymagania i metody badań".*
2. *PN-EN 1339:2005/AC:2007 „Betonowe płyty brukowe. Wymagania i metody badań".*
3. *PN-EN 1340:2004/AC:2007 „Krawężniki betonowe. Wymagania i metody badań".*
4. Kurpińska M.: *Korozja wibroprasowanych elementów betonowych.* „Brukbiznes", nr 2/2012.
5. Ignerowicz A.: *Rola domieszek hydrofobowych w produkcji wyrobów wibroprasowanych.* „Brukbiznes", nr 4/2012.
6. *PN-EN 206-1:2003 „Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność".*
7. Jabłoński A. i inni: *Obliczenia w chemii nieorganicznej*, Wrocław 2002.
8. Dział Badań i Rozwoju ZPB Kaczmarek: *Raport ze stosowania środków do usuwania wykwitów wapiennych, na powierzchniach betonowych kostek brukowych*, Rawicz 2012.