



DOI: 10.17512/bozpe.2019.1.14

Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym
Construction of optimized energy potential

ISSN 2299-8535 e-ISSN 2544-963X



Recykling polimerów siarki pochodzących z procesu oczyszczania miedzi i innych metali nieżelaznych w kompozytach betonowych

Paweł Helbrych¹ (*orcid id: 0000-0001-6907-0363*)

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Budownictwa

Streszczenie: Przedstawiono możliwość recyklingu materiałowego siarkowych odpadów przemysłowych w kompozytach betonowych. Zaprezentowano wyniki badań wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie przy zginaniu oraz mrozoodporności dla betonów z zawartością 20, 30 oraz 40% polimerów siarkowych. Wyniki badań pozwoliły na określenie obszarów stosowania tego typu betonów siarkowych. Ponadto w artykule zwrócono szczególną uwagę na problem składowania oraz recyklingu materiałowego odpadów przemysłowych, wytworzonych przez branżę górniczą oraz wydobywcze, przetwórstwo przemysłowe oraz produkcji i dostarczania energii.

Słowa kluczowe: kompozyty betonowe, recykling materiałowy odpadów siarkowych, polimery siarki, mechaniczne właściwości betonów

Użytkowanie treści artykułu tylko w oparciu o licencję Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0

Proszę cytować ten artykuł w następujący sposób:

P. Helbrych, Recykling polimerów siarki pochodzących z procesu oczyszczania miedzi i innych metali nieżelaznych w kompozytach betonowych, *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym*, vol. 8, 1, 2019, 131-136, DOI: 10.17512/bozpe.2019.1.14

Wprowadzenie

W 2018 roku w Polsce wytworzono 115,3 mln Mg odpadów przemysłowych, co stanowi wzrost w stosunku do 2017 roku o 1,4% (Cholerzyński i in., 2000; Garbalińska i Marciniak, 2017; Goethals, 2006; Raport 2018). Gałęziami przemysłu, które produkują największą ilość odpadów przemysłowych, są przede wszystkim: górnictwo i przemysł wydobywczy (53,2%), przetwórstwo przemysłowe (22,6%) oraz sektor produkcji i dostarczania energii elektrycznej, gorącej wody czy gazu (15,9%). Z wyprodukowanych w 2018 roku 115,3 mln Mg odpadów przemysłowych

wych zagospodarowano 106,3 mln Mg, z czego 58,5 mln Mg poddano procesowi odzyskiwania, natomiast 49,1 mln Mg jest składowanych.

Szacuje się, że obecnie w Polsce składa się łącznie 1760 mln Mg odpadów przemysłowych na powierzchni 8,3 tys. ha, z czego aż 4,5 tys. ha stanowią hałdy, składowiska oraz obiekty unieszkodliwiania odpadów wydobywczych. W zeszłym roku zrehabilitowano takich obszarów jedynie 4,1 ha (Cholerzyński i in., 2000; Goethals, 2006; Raport 2018).

Znakomitą większość wśród odpadów przemysłowych wytworzonych w 2018 roku w Polsce stanowiły odpady powstające w wyniku poszukiwania, wydobycia oraz przeróbki fizycznej i chemicznej rud oraz innych kopalin (57%), a także powstające w wyniku procesów termicznych (23%) (Garbalińska i Marciniak, 2017; Goethals, 2006).

Część z wymienionych odpadów przemysłowych stanowią siarka, popioły lotne czy fosfogips, których wskutek zaostżenia przepisów dotyczących ochrony środowiska i rozwoju technologii produkcji oraz oczyszczania energii i paliw lub wydobycia miedzi jest coraz więcej. Odpady te mogą być z powodzeniem wykorzystane w budownictwie, np. w produkcji kompozytów betonowych.

Analizując pojęcie recyklingu materiałowego w budownictwie, należy zwrócić szczególną uwagę na tzw. ślad węglowy produktu budowlanego, czyli, upraszczając, energochłonność procesu produkcyjnego. Produkcja cementu, ze względu na technologię wytwarzania, jest bardzo energochłonna. Wypalanie w temperaturze 1450°C cementu wpływa negatywnie na bilans węglowy oraz środowisko. Alternatywą dla cementu lub lepszycy mogą być polimery siarkowe, w tym te uzyskane w procesach recyklingu materiałowego. Energochłonność procesu polimeryzacji siarki jest dużo mniejsza niż w przypadku cementu ze względu na temperaturę, w jakiej odbywa się ten proces (130°C) (Bahrami Adeh i in., 2008; Cholerzyński i in., 2000; Garbalińska i Marciniak, 2017; Goethals, 2006).

Beton siarkowy może być rodzajem betonu konstrukcyjnego stosowanego w drogownictwie oraz budownictwie kubaturowym.

1. Zastosowanie siarki odpadowej w budownictwie

Proces produkcyjny betonów siarkowych umożliwia wykorzystanie siarkowych materiałów odpadowych przechowywanych na polskich składowiskach. W procesie wiązania betonu siarkowego nie zachodzi żadna reakcja chemiczna. Jest to proces - w przeciwieństwie do procesu wiązania betonów hydraulicznych - fizyczny, a nie chemiczny. Aby wykonać beton siarkowy, należy wytworzyć środowisko umożliwiający urabialność mieszanki oraz zmiany w układzie krystalograficznym siarki.

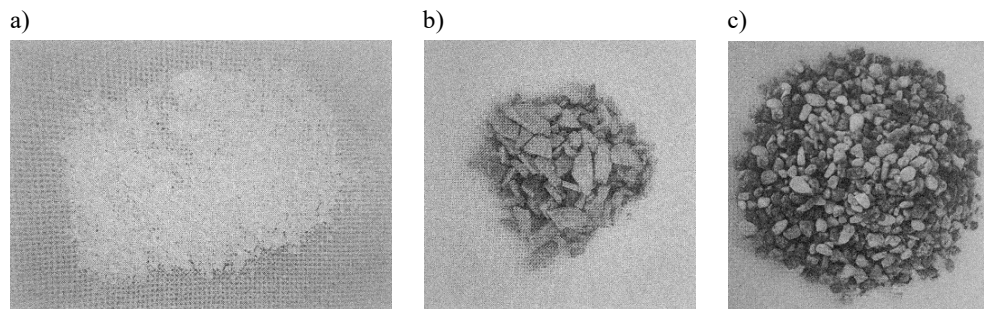
Analizując literaturę (Bahrami Adeh i in., 2008; Cholerzyński i in., 2000; Garbalińska i Marciniak, 2017; Goethals, 2006; Halbiniak i Blukacz, 2016; Mierczyk i in., 2019; Pietrzak, 2014; Suchoń i Bortel, 2013), głównym problemem

w procesie technologicznym wytwarzania betonów siarkowych jest uzyskanie temperatury lepszca siarkowego w zakresie od 130 do 140°C, w której polimer siarki jest urabialny - zmienia postać stałą w postać ciekłą. Ponadto polimery siarkowe w temperaturach wyższych niż 170°C są palne, co jest kolejnym ograniczeniem technologii wytwarzania takich betonów.

Siarkobeton mają właściwości termoplastyczne podobne do betonów asfaltowych, dzięki czemu można je wielokrotnie przetwarzać. Temperatura przetwarzania betonów siarkowych jest niższa niż betonów asfaltowych, dzięki czemu nie ulega on deformacjom temperaturowym w procesie eksploatacji obiektów drogowych w okresach wzmożonych temperatur zewnętrznych w okresie letnim. Obecnie można wyróżnić dwa podstawowe kierunki wykorzystywania odpadowych polimerów siarkowych - zastępowanie cementów hydraulicznych oraz lepszcy asfaltowych.

2. Badania własne

Głównym celem badań było określenie wpływu polimeru siarki pochodzącego z odpadów przemysłowych na wybrane cechy betonów oraz określenie odpowiedniej zawartości polimeru siarki w kompozytach betonowych. W badaniach własnych wykorzystano polimer siarkowy, który jest produktem odpadowym z procesu oczyszczania miedzi i innych metali nieżelaznych, modyfikowany styrenem w ilości 5% masy własnej. Ponadto do badań wykorzystano kruszywo kwarcowe o uziarnieniu kruszywa 2-8 mm oraz mączkę kwarcową o grubości ziaren 0,065 mm i gęstości 2,2-2,5 kg/dm³ w kolorze białym. Użyte do badań własnych materiały pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Materiały użyte do badań: a) mączka kwarcowa, b) polimer siarkowy, c) kruszywo kwarcowe (opracowanie własne)

W ramach prowadzonych badań zdecydowano się na wykonanie trzech rodzajów próbek betonów siarkowych o zawartościach 20% polimeru siarki, 30% polimeru siarki oraz 40% polimeru siarki. Zawartości procentowe poszczególnych składników mieszanki zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartości procentowe poszczególnych składników badanych mieszanek siarkobetonowych

Seria betonu	Zawartość, %		
	Polimer siarki	Kruszywo kwarcowe	Mączka kwarcowa
A	20	68	12
B	30	58	12
C	40	48	12

W przypadku wykonywania każdego rodzaju mieszanki kruszywo kwarcowe było dodawane do pojemnika jako pierwsze w kilku bądź kilkunastu porcjach o równej masie, następnie podgrzewano kruszywo do temperatury ok. 150°C. W osobnym pojemniku mieszano mączkę kwarcową z polimerem siarki, a następnie dodawano do pierwszego pojemnika. W chwili dodawania mieszanina mączki kwarcowej i polimeru siarki do kruszywa kwarcowego miała temperaturę ok. 23°C. Następnie mieszano z równoczesnym powolnym podgrzewaniem tak utworzoną mieszankę siarkobetonową przez 30 minut. Temperatura mieszanki w momencie wylewania do form wynosiła 138°C.

Dla każdego rodzaju betonu wykonano 12 próbek sześciennych o wymiarach 150x150x150 mm i 12 próbek sześciennych o wymiarach 100x100x100 mm oraz 12 próbek prostopadłościennych o wymiarach 150x150x600 mm. Próbki sześciennie o wymiarach 150x150x150 mm poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie po 2 i 28 dniach oraz badaniom na mrozoodporność (próbki o wymiarach 100x100x100 mm), natomiast próbki prostopadłościenne (150x150x600 mm) poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu po 2 dniach oraz po 28 dniach. Badanie wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono zgodnie z (PN-EN 12390-3:2011+AC:2012), badanie mrozoodporności betonu wykonano zgodnie z (PN-B-06250:1988), natomiast badanie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu zgodnie z (PN-EN 206+A1:2016:12).

3. Wyniki badań i analiza

Badania własne potwierdziły słuszność wykorzystania polimeru siarki uzyskanego z odpadów przemysłowych. Otrzymano wysoką wczesną wytrzymałość na ściskanie. Wyniki wytrzymałości na zginanie uzyskane po 2 dniach oraz po 28 dniach nieznacznie się różniły i były znacząco mniejsze niż w przypadku badania wytrzymałości na ściskanie. Podczas badania mrozoodporności próbki nie wykazywały pęknięć, łączna masa ubytków betonu w postaci zniszczonych narożników i krawędzi nie przekroczyła 5% masy próbek przed rozpoczęciem cykli zamrażania i rozmrażania, obniżenie wytrzymałości na ściskanie w stosunku do wytrzymałości próbek kontrolnych - niezamrażanych - nie przekroczyło 20%, natomiast bardzo zbliżyło się do tej granicy.

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie oraz na zginanie, a w tabeli 3 wyniki badań mrozoodporności.

Tabela 2. Wartości mechaniczne badanych betonów siarkowych

Seria betonu	Wytrzymałość na ściskanie, MPa		Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu, MPa	
	po 2 dniach	po 28 dniach	po 2 dniach	po 28 dniach
A	28,31 (1,31)	30,97 (2,23)	4,23 (0,50)	4,23 (0,41)
B	34,34 (1,56)	38,87 (1,89)	4,49 (0,43)	4,86 (0,98)
C	31,35 (2,11)	34,10 (1,45)	3,85 (0,45)	3,97 (0,76)

* wartości w nawiasach () określają odchylenie standardowe

Tabela 3. Wyniki badań mrozoodporności - stopień F150

Seria betonu	Wytrzymałość na ściskanie po cyklach zamrażania i rozmrażania, MPa		
	próbka kontrolna	próbka badana	spadek wytrzymałości, %
A	29,89 (1,75)	24,32 (1,23)	18,6
B	39,56 (2,32)	31,94 (1,18)	19,2
C	34,65 (2,76)	27,80 (2,72)	19,5

* wartości w nawiasach () określają odchylenie standardowe

Wnioski

Według danych zawartych w tabeli 2, wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania przy 30% udziale polimeru siarki jest o prawie 8 MPa wyższa w porównaniu do próbek o 20% zawartości tego polimeru. Najlepszą wytrzymałość na ściskanie osiągnęły próbki z 30% zawartością dodawanego polimeru. Najgorszą wytrzymałość na ściskanie osiągnęły próbki z 20% zawartością polimeru siarki poodpadkowej, przyczyną jest zbyt mała jego ilość, co nie pozwoliło na dokładne połączenie się wszystkich składników mieszanki. Próbki serii C osiągnęły lepszą wytrzymałość na ściskanie niż próbki z serii A, jednak gorszą niż próbki z serii B, co może być spowodowane zbyt małą ilością kruszywa w mieszance w stosunku do pozostałych składników.

Polimer siarki w wysokich temperaturach ulega uplastycznieniu, natomiast po wychłodzeniu charakteryzują się dobrą wytrzymałością. Skutkiem wychładzania jest skurcz, co może prowadzić do pojawienia się pęknięć wykonywanych elementów. W prowadzonych badaniach takiego stanu nie zaobserwowano dla wszystkich badanych próbek.

W badaniach mrozoodporności wszystkie próbki nie wykazywały widocznych pęknięć, łączna masa ubytków betonu dla serii B była najmniejsza, natomiast we wszystkich seriach masa ubytków nie przekroczyła 5% masy próbek przed rozpoczęciem badania. Obniżenie wytrzymałości na ściskanie w stosunku do wytrzymałości próbek kontrolnych dla wszystkich serii badanych próbek było podobne i zbliżone do 20%, co jest wynikiem granicznym dla uzyskania betonu mrozoodpornego.

Badania wykazały, iż recykling materiałowy polimerów siarki pochodzących z procesu oczyszczania miedzi i innych metali nieżelaznych w kompozytach beto-

nowych jest możliwy, a otrzymany beton siarkowy ze względu na bardzo szybki czas wiązania i uzyskane w badaniach właściwości mechaniczne mogłyby być dobrą alternatywą dla szybkich prac naprawczych lub konstrukcyjnych na budowie pod warunkiem zapewnienia na budowie warunków niezbędnych do przygotowania tego typu mieszanki.

Bibliografia

- Bahrami Adeh, N., Mohtadi Haghighi, M. & Mohammad Hosseini, N. (2008) *Preparation of sulfur mortar from modified sulfur*. Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering, 27, 123-127.
- Cholerzyński, A., Tomczak W. & Świtalski J. (2000) *Zastosowania betonów siarkowych do zastalania odpadów promieniotwórczych i budowy składowisk*. Otwock-Świerk: Instytut Energii Atomowej, Zakład Doświadczalny Unieszkodliwiania Odpadów Promieniotwórczych.
- Garbalińska, H. & Marciniak, B. (2017) *Ocena wytrzymałości na ściskanie betonów różnego rodzaju wyznaczonej na próbkach prostopadłościennych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej, seria Budownictwo, 23(1), 78-85.
- Goethals, E.J. (2006) *Sulfur-containing polymers*. Journal of Macromolecular Science 64, 73-144.
- Halbiniak, J. & Blukacz, A. (2016) *Recykling odpadów przemysłowych w kompozytach betonowych*. Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym, (2), 29-34.
- Mierczyk, Z., Nasiłowska, B., Szymczak, T., Skrzeczanowski, W., Świerczewski M. & Sierakowski, B. (2019) *Analiza strukturalna i badania wytrzymałości na ściskanie betonów z siarką polimeryczną*. Przegląd Mechaniczny nr 5, 34-37.
- Pietrzak, A. (2014) *Proekologiczne technologie w budownictwie na przykładzie „zielonego betonu”*. Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym, (1), 86-93
- PN-B-06250:1988 Beton zwykły.
- PN-EN 12390-3:2011+AC:2012. Badania betonu - Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań.
- PN-EN 12390-7:2011. Gęstość betonu.
- PN-EN 196-1:2006 - Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- PN-EN 206+A1:2016: 12. Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- Raport GUS Ochrona Środowiska 2018.
- Suchoń, K. & Bortel, K. (2013) *Kompozyty polimeru siarki: skuteczna metoda recyklingu materiałów odpadowych*. Przetwórstwo Tworzyw, 19, 6(156), 653-659.

Recycling of sulfur polymers derived from the purification process of copper and other non-ferrous metals in concrete composites

Abstract: The article presents the possibility of recycling industrial sulfur waste in concrete composites. The results of tests on compressive strength, bending tensile strength and frost resistance for concrete with 20, 30 and 40% sulfur polymers are presented. The research results allowed to determine the areas of application of this type of sulfur concrete. In addition, the article draws particular attention to the problem of storage and recycling of industrial waste generated by the mining and mining industries, industrial processing as well as energy production and supply.

Keywords: concrete composites, sulfur waste recycling, sulfur polymers, mechanical properties of concrete