



dr inż. Mariusz Książek<sup>1)</sup> **Zastosowanie w budownictwie kompozytów cementowych impregnowanych odpadem spolimeryzowanej siarki**

*The use in the building cement composites impregnated the waste polymerized sulfur*

DOI: 10.15199/33.2015.10.13

(Oryginalny artykuł naukowy)

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono rezultaty badań doświadczalnych odpadu specjalnie spolimeryzowanej siarki, jako odpadu przemysłowego, do impregnacji betonów i zapraw. Proces przygotowania specjalnie spolimeryzowanej siarki jest procesem cieplnym, przebiegającym w temperaturze 150 – 155 °C, którego efektem jest przejście siarki w stan płynny. W artykule dokonano przeglądu literatury, m.in. dotyczącej wybranego zastosowania specjalnie spolimeryzowanej siarki w budownictwie i metod powierzchniowej ochrony oraz zabezpieczenia powierzchni kompozytów cementowych przed korozją. Badaniami objęto skład i warunki wytwarzania materiałów. Oceniono fizyczne i mechaniczne właściwości kompozytu spolimeryzowanej siarki.

**Słowa kluczowe:** impregnacja kompozytów cementowych, impregnacja spolimeryzowaną siarką, zastosowanie odpadu siarki, polimeryzacja siarki, zastosowanie w budownictwie.

**Abstract.** This paper presents experimental investigation results of waste polymerized sulfur impregnated concretes and mortars. The special polymerized sulfur applied as the industrial waste material. The process of special polymerized sulfur composite as the industrial waste material production is a thermal treatment process in the temperature of about 150 – 155 °C. The result of such treatment is special sulfur composite in a liquid state. In this paper the review of the literature have been done, among other things about select using special polymerized sulfur composite in buildings, about the methods of the surface protection against corrosion of cement composites. The research have comprised the compositions and the conditions for the formation of materials. The physical and mechanical properties of special polymerized sulfur composite have been evaluated.

**Keywords:** impregnation cement composites, impregnation polymerized sulfur, use of the waste of sulfur, polymerization of sulfur, use in the building.

Odpady przemysłowe, stanowiące ponad 90% całkowitej ilości odpadów powstających w Polsce, to uboczne produkty działalności człowieka, powstające na terenie zakładów przemysłowych i niepożądane w miejscu ich powstawania. Są szkodliwe lub uciążliwe dla środowiska. Do odpadów przemysłowych zalicza się: oleje; opakowania; żużle i popioły; odpady mineralne; odpady metaliczne, a także siarkę. Najwięcej odpadów siarki wytwarzają: energetyka; górnictwo i przemysł metalurgiczny [2, 3].

### Stan gospodarki odpadami

W 2007 r. wykorzystano na świecie prawie 80 mln t odpadów przemysłowych, z tego ok. 60% przede wszystkim w budownictwie i robotach inżynieryjno-drogowych. W największym

stopniu zagospodarowano żużle hutnicze, popioły lotne z procesów spalania węgla kamiennego, wapno pokarbidowe oraz odpady górnicze. Po 1985 r. wskaźnik wykorzystania odpadów przemysłowych na świecie uległ zwiększeniu z 50,2% w 1985 r. do 64,4% w 2007 r. [3].

Niski poziom technologiczny niektórych krajowych zakładów przemysłowych, brak środków finansowych na zagospodarowanie odpadów siarki, nieśpójna polityka ekologiczna państwa oraz słaba świadomość społeczeństwa, to dotychczasowe przyczyny powstawania i zalegania znacznych ilości odpadów siarki. Największa ilość odpadów siarki powstaje z odsiarczania spalin, gazów i paliw. Jest to specyficzna grupa odpadów zaliczana do tzw. niebezpiecznych. W Polsce odpady siarki stanowią ok. 3,5% masy wszystkich odpadów przemysłowych [2, 3].

W latach 2007 – 2008 w przemyśle polskim wytworzono ok. 4,0 mln t odpa-

du siarki, co stanowi ok. 103 kg na mieszkańca. Wskaźnik obciążenia jednostki produktu krajowego brutto wynosił ok. 0,034 kg/USD PKB Polski. Z danych Głównego Urzędu Statystycznego (GUS) wynika, że na wszystkich składowiskach zalega przeszło 40 mln t odpadów siarki (stan na koniec 2008 r.). W największym stopniu (ponad 97%) wykorzystywane są odpady siarki pochodzące z odsiarczania spalin, gazów i paliw. Niewykorzystane gospodarczo tego typu odpady są kierowane na składowiska zakładowe, międzyzakładowe i komunalne oraz przejściowo gromadzone. Ogółem zarejestrowano w Polsce ok. 126 składowisk odpadów siarki o powierzchni ok. 10 245,2 ha (stan na koniec 2008 r.). Ich przetwarzanie i wykorzystanie prowadzone jest obecnie na stosunkowo małą skalę i odbywa się przede wszystkim w instalacjach przemysłowych pracujących na potrzeby właścicieli tych instalacji. Z ogólnej masy odpadów siarkowych wytworzonych

<sup>1)</sup> Politechnika Wrocławska, Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego; e-mail: ksiazekmariusz@wp.pl

w latach 2007 – 2008 zagospodarowano jedynie ok. 0,3 mln t, co stanowi 0,2%. Wskaźnik ten utrzymywał się na podobnym poziomie kilka lat (lata 2000 – 2008). Od ponad 10 lat zarówno bezwzględna ilość składowanych odpadów, jak ich udział w ogólnej masie wytworzonych odpadów przemysłowych corocznie maleje. W 1985 r. składowano 49,6% odpadów siarki, a w latach 2007 – 2008 już tylko 35,4% [3].

Zarówno w Polsce, jak i na świecie nie prowadzi się prac badawczych dotyczących wykorzystania odpadów siarki (fotografia 1) w budownictwie. W związku z tym podjęto badania doświadczalne w celu sprawdzenia przydatności i możliwość zastosowania w budownictwie odpadu specjalnie spolimeryzowanej siarki do impregnacji kompozytów cementowych. Wybrany do badań odpad przemysłowy siarki elementarnej  $S_8$  pochodził z odsiarczania paliwa płynnego (oleju napędowego – diesla) z zakładu „Siarkopol” Sp. z o.o. w Tarnobrzegu.



**Fot. 1. Widok ogólny siarki elementarnej stosowanej jako odpad przemysłowy w Polsce [2]**

*Photo 1. General view of the sulfur binder applied as the industrial waste material in Poland [2]*

Skład kompozytów cementowych stosowanych w środowisku silnie i bardzo silnie agresywnym musi być tak dobrany, aby kompozyt charakteryzował się szczelną strukturą [2]. Dzięki swoim właściwościom kompozyty cementowe impregnowane odpadem specjalnie spolimeryzowanej siarki mogą być stosowane w wielu obszarach budownictwa [2, 5].

## Opis badań doświadczalnych

Warunki przygotowania i wytwarzania specjalnie spolimeryzowanej siarki (tabela 1, fotografia 2) do impregnacji

**Tabela 1. Badanie składu odpadu siarki elementarnej  $S_8$**

*Table 1. Investigation of the type-matter of the waste of sulfur elementary  $S_8$*

L.p.	Badany składnik	Wyniki badań [%]
1	Siarka $S_8$	97,86
2	Olej	2,13
3	Popiół	0,01
4	Kwasowość jako $H_2SO_4$	0,001
5	Części lotne	0,02
6	Pozostałość na sicie 0,063 mm	0,1
7	Pozostałość na sicie 0,15 mm	0,0



**Fot. 2. Siarka elementarna zastosowana do badań laboratoryjnych**

*Photo 2. The view of sulfur binder used for investigations applied*

kompozytów cementowych polegały na powolnym stopieniu odpadu siarki elementarnej  $S_8$ , a następnie doprowadzeniu jej do temperatury polimeryzacji 150 – 155 °C. Stopioną siarkę mieszano, utrzymując temperaturę na ściśle ustalonym poziomie, przez odpowiedni czas, podany w tabeli 2. Dodatkowo, w celu porównania, wykonano składy specjalnie spolimeryzowanej siarki, do których dodawano odpad sadzy technicznej o granulacji 0,330 – 0,990  $\mu m$ , w ilości 2 – 4%. Do spolimeryzowanej płynnej siarki (polimeru siarki) stopniowo wprowadzano uprzednio ogrzany dodatek odpadu sadzy technicznej. Całość mieszano, utrzymując temperaturę na poziomie 150 – 155 °C, przez odpowiedni czas (tabela 2). Skład polimerowego kompozytu siarkowego podano w tabeli 3, natomiast w tabeli 4 wyniki

**Tabela 2. Podstawowe informacje dotyczące przygotowania specjalnie spolimeryzowanej siarki**

*Table 2. Basic information about the preparation special polymerized sulfur*

Odpad siarki elementarnej $S_8$	Temperatura polimeryzacji kompozytu [°C]	Czas polimeryzacji kompozytu [min]	Czas krzepnięcia kompozytu [min]
Siarka elementarna stosowana jako odpad przemysłowy pokazany na fotografii 2	150 – 155	40 – 60	15 – 30

**Tabela 3. Skład polimerowego kompozytu siarkowego**

*Table 3. Composition of the sulfur composite*

Zawartość [%] w całkowitej masie kompozytu		
spoiwo	wypełniacz	dodatek
odpad siarki $S_8$ [%]	mineralny kwarcowy [%]	sadza techniczna [%]
96 – 100	0	0 – 4

badan niektórych właściwości specjalnie spolimeryzowanej siarki, z dodatkiem odpadu sadzy technicznej w ilości 4% masy kompozytu.

W ramach analizy wpływu impregnacji specjalnie spolimeryzowanej siarki na kompozyty cementowe, poddano obserwacjom powierzchnie ich przełomów po badaniu wytrzymałości na zginanie. Użyto do tego celu skaningowego mikroskopu elektronowego, o powiększeniu 50 i 100 razy. Chodziło m.in. o ujawnienie występowania ewentualnych defektów, powstałych w procesie impregnacji. Uzyskane rezultaty obserwacji przedstawiono na fotografii 3. Obrazy pokazane na fotografii 3a i 3b odnoszą się do impregnowanego kompozytu cementowego, w którym do specjalnie spolimeryzowanej siarki dodano odpad sadzy technicznej w ilości 4% masy kompozytu, natomiast na fotografii 3c i 3d do specjalnie spolimeryzowanej siarki, do której nie dodano żadnych dodatków. Z rysunku 2 wynika, że impregnowana powierzchnia kompozytów cementowych ma bardzo szczelną strukturę, pozbawioną otwartych porów (kapilar), mikrorys, pustek powietrznych oraz innych defektów, bez względu na to, czy do specjalnie spolimeryzowanej siarki dodano dodatek odpadu sadzy technicznej czy nie.

**Istota i cel impregnacji.** Oprócz aspektu ochrony środowiska, impregnacja kompozytów cementowych za pomocą specjalnie spolimeryzowanej siarki zwiększa trwałość kompozytów. Na rysunku 1 pokazano złożony mechanizm powstawania rys grupowych w elemencie żelbetowym i odspajanie się otuliny betonowej [1]. W wyniku wnikiwania różnych agresywnych substancji chemicznych, ze środowiska zewnętrznego w element żelbetowy, następuje skażenie betonu. Agresywne substancje mogą reagować ze składnikami betonu, powodując jego korozję lub obniżając właściwości ochronne betonu wobec stali zbrojeniowej. Środowiska,

**Tabela 4. Rezultaty badanych wybranych właściwości specjalnie spolimeryzowanej siarki**  
*Table 4. Experimentally determined properties of special polymerized sulfur*

Gęstość pozorna średnia $\rho_{pm}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Nasiąkliwość wagowa średnia $n_{wm}$ [%]	Wytrzymałość średnia na zginanie $f_{dm}$ [MPa]	Wytrzymałość średnia na rozciąganie podczas rozluźniania $f_{ct,sp}$ [MPa]	Wytrzymałość średnia na ściskanie $f_{cmc}$ [MPa]	Współczynnik kruchości $k$ [-]	Współczynnik sprężystości podłużnej $E_{dm}$ przy zginaniu [GPa]	Współczynnik sprężystości podłużnej $E_{cm}$ przy ściskaniu [GPa]
2,00	0,01 – 0,02	$\frac{10,0}{5,8\%}$	$\frac{3,0}{7,2\%}$	$\frac{50,0}{8,5\%}$	0,90	55 – 60	60 – 65

Uwaga: pod kreską podano wartość współczynnika zmienności.

z którymi styka się element żelbetowy i w których zachodzi korozja, to atmosfera, woda (roztwory wodne) i gleba. Na rysunku 2 przedstawiono wnikiwanie korozyjnych reagentów w głąb elemen-

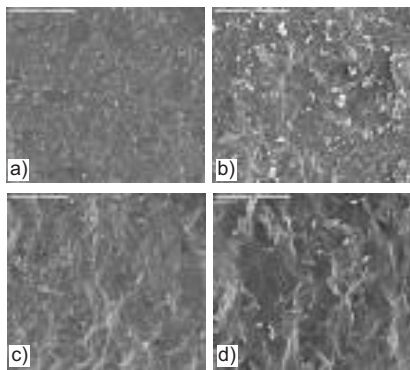

**Fot. 3. Przykładowe powiększenia powierzchni przelomu kompozytów cementowych impregnowanych specjalnie spolimeryzowaną siarką, po badaniu wytrzymałości na zginanie: a) i c) powiększenie 50x, b) i d) powiększenie 100x**

Photo 3. SEM images of bending strength test fracture surfaces of cement composites impregnated special polymerized sulfur: a) and c) 50x zoom; b) and d) 100x zoom

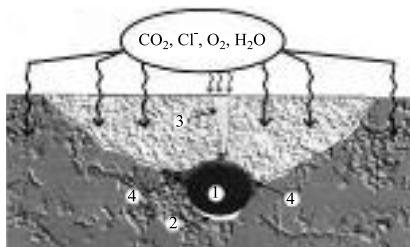

**Rys. 1. Wnikanie agresywnych substancji w głąb elementu żelbetowego [1]**

Fig. 1. The penetration of aggressive substances in the reinforced concrete element [1]

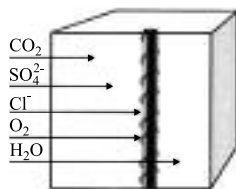

**Rys. 2. Widok wnikiwania agresywnych substancji w element żelbetowy [1]**

Fig. 2. A view of the penetration of aggressive substances in the reinforced concrete element [1]

tu żelbetowego i zaznaczono względne różnice przebytej drogi w tym samym czasie [2, 4]. Najszybciej penetrująca woda powoduje szybką korozję elementu, przede wszystkim korozję mrozową. Aby zapobiec korozji betonu, a przez to zwiększyć jego trwałość, można stosować różne zabezpieczenia powierzchniowe betonu, np. powłoki, laminaty, warstwy zabezpieczające lub wyprawy. Uważam, że dobrym zabezpieczeniem powierzchniowym betonu jest impregnacja powierzchni za pomocą specjalnie spolimeryzowanej (płynnej) siarki, stanowiącej odpad przemysłowy z odsiarczania paliw płynnych, spalin i gazów.

Na rysunku 3 przedstawiono poglądo istotę impregnacji za pomocą specjalnie spolimeryzowanej siarki, która dobrze zabezpiecza i uszczelnia (hydrofobizuje) powierzchnię kompozytów cementowych i dodatkowo ją wzmacnia [1].

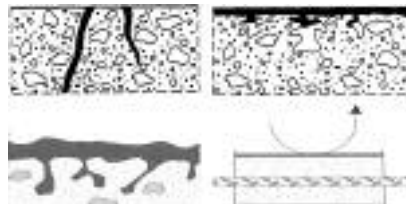

**Rys. 3. Naprawa i zabezpieczenie powierzchni kompozytów cementowych impregnowanych specjalnie spolimeryzowaną siarką [1]**

Fig. 3. Repair and protection of the surface cement composites impregnated with the special polymerized sulfur [1]

### Wyniki badań doświadczalnych

Charakterystyczne i ważne z punktu widzenia zastosowania odpadu siarki do impregnacji betonu jest jej zachowanie się w stanie płynnym (stopionym). Lepkość stopionej siarki zależy od temperatury (rysunek 4). W 115 – 120 °C spolimeryzowana siarka przybiera postać cieczy barwy żółtobrazowej, a w 150 – 155 °C wykazuje minimalną lepkość. Po przekrocze-

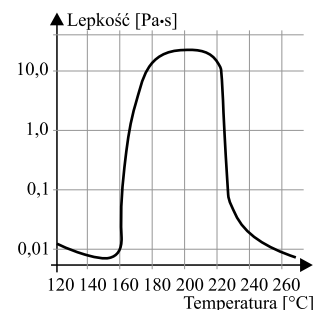

**Rys. 4. Wpływ temperatury na lepkość odpadu siarki**

Fig. 4. Influence of temperatures on the waste sulfur viscosity

niu temperatury 160 °C gwałtownie gęstnieje, w temperaturze 190 – 200 °C przechodzi w bardzo lepka (gęsta) masę, niewylewającą się z naczynia, a po przekroczeniu temperatury ok. 220 °C lepkość szybko się zmniejsza i w temperaturze 250 – 260 °C siarka staje się płynna, a w 444 – 445 °C zaczyna wrzeć.

Wykonano badania nasiąkliwości masowej (wagowej) i wytrzymałości na ściskanie próbek betonowych ( $c/w = 2,58$ ), zapraw cementowych ( $w/c = 0,70$ ) impregnowanych odpadem specjalnie spolimeryzowanej siarki oraz próbek betonowych porównawczych – nieimpregnowanych. W tabeli 5 przedstawiono wyniki badań nasiąkliwości próbek betonowych impregno-

**Tabela 5. Wyniki badań nasiąkliwości masowej próbek betonowych**

Table 5. Results of investigations mass absorption for concrete samples

Numer próbki:	Masa próbek		Nasiąkliwość masowa (wagowa)		Uwagi
	suchych $m_{s,28}$ [g]	mokrych $m_{m,28}$ [g]	$n_{w,28}$ [%]	średnia $n_{w,cm,28}$ [%]	
1	2281,94	2391,48	4,80	4,75	próbki betonowe porównawcze, bez impregnacji
2	2319,50	2432,66	4,88		
3	2302,55	2408,73	4,61		
4	2291,80	2401,58	4,79		
5	2311,50	2417,88	4,60		
6	2286,90	2396,69	4,80		
7	2329,70	2442,89	4,86		
8	2301,00	2407,33	4,62		
9	2354,60	2400,43	1,95	2,05	próbki betonowe impregnowane specjalnie spolimeryzowaną siarką
10	2323,50	2371,34	2,06		
11	2357,28	2408,90	2,18		
12	2445,87	2493,11	1,93		
13	2325,32	2374,32	2,10		
14	2379,09	2428,21	2,06		
15	2326,26	2376,75	2,17		
16	2321,69	2367,46	1,97		

wanych i porównawczych, w tabeli 6 wyniki badań nasiąkliwości próbek zapraw cementowych impregnowanych i porównawczych, natomiast w tabelach 7 i 8 wyniki badań wytrzymałości na ściskanie, odpowiednio próbek betonów i zapraw cementowych.

**Tabela 6. Wyniki badań nasiąkliwości masowej próbek zapraw cementowych**

Table 6. Results of investigations mass absorption for cement mortars samples

Numer próbki:	Masa próbek		Nasiąkliwość masowa (wagowa)		Uwagi
	suchych $m_{s,28}$ [g]	mokrych $m_{m,28}$ [g]	$n_{w,28}$ [%]	średnia $n_{w,cm,28}$ [%]	
1	568,56	603,05	6,07	6,14	próbki zapraw cementowych impregnowane specjalnie spolimeryzowaną siarką
2	573,03	609,52	6,37		
3	576,39	612,39	6,25		
4	578,99	614,84	6,19		
5	577,61	611,80	5,92		
6	594,47	630,42	6,05		
7	590,70	627,25	6,19		
8	578,36	613,74	6,12		
9	558,56	613,05	9,76	9,76	próbki zapraw cementowych porównawcze bez impregnacji
10	563,03	619,52	10,03		
11	566,39	622,39	9,89		
12	568,99	624,84	9,82		
13	567,61	621,80	9,55		
14	584,47	640,42	9,57		
15	580,70	637,25	9,74		
16	568,36	623,74	9,74		

**Tabela 7. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie próbek betonowych**

Table 7. The results of the compressive strength tests for concrete samples

Numer próbki:	Wytrzymałość na ściskanie:		Uwagi
	$f_{c,28}$ [MPa]	średnia $f_{cm,28}$ [MPa]	
1	51,55	52,49	próbki betonowe porównawcze, bez impregnacji
2	53,52		
3	52,02		
4	53,88		
5	51,49		
6	63,11	63,11	próbki betonowe impregnowane specjalnie spolimeryzowaną siarką
7	61,09		
8	62,96		
9	64,66		
10	63,71		

**Tabela 8. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie próbek zapraw cementowych**

Table 8. The results of the compressive strength tests for cement mortars samples

Nr próbki:	Wytrzymałość na zginanie		Wytrzymałość na ściskanie		Uwagi
	$f_{zg,28}$ [MPa]	średnia $f_{zgm,28}$ [MPa]	$f_{c,28}$ [MPa]	średnia $f_{cm,28}$ [MPa]	
1	5,4	5,2	14,4	12,5	próbki zapraw cementowych porównawcze, bez impregnacji
2	5,2		15,6	14,4	
3	4,9		13,1	13,7	
4	7,7	7,7	24,4	25,0	próbki zapraw cementowych impregnowane specjalnie spolimeryzowaną siarką
5	7,5		23,1	21,9	
6	8,0		21,2	20,8	

## Podsumowanie i wnioski

Celem badań była próba wykazania przydatności odpadu specjalnie spolimeryzowanej siarki do impregnacji kompozytów cementowych, w celu ich ochrony i zabezpieczenia przed korozją. Na podstawie obecnych i wcześniejszych wyników badań m.in. [2] stwierdzono, że kompozyty cementowe impregnowane specjalnie spolimeryzowaną siarką zabezpieczone są powierzchniowo przed korozją. Z punktu widzenia tego zastosowania ważna jest odpowiednia lepkość polimeru siarki, specjalne warunki wytwarzania (czas i temperatura), co warunkuje odpowiednie wnikanie płynnego stopu w głąb impregnowanego elementu, grubość powłoki oraz rodzaj otaczającego środowiska.

Z badań wynika, że polimer siarki wykazuje najniższą lepkość w temperaturze 150 – 155 °C. W takim przedziale temperatury powinna przebiegać impregnacja kompozytów cementowych w czasie 30 – 40 min, gdyż zapewnia najlepsze wyniki badań i maksymalne wnikanie spolimeryzowanej siarki, co zostało zbadane i stwierdzone m.in. w pracy [2]. Od lepkości stopionej siarki zależy głębokość wnikania polimeru siarki w element żelbetowy. Istotny jest także rodzaj środowiska agresywnego, co przedyskutowano w pracy m.in. [2].

Przedstawione w tabeli 5 wyniki badań nasiąkliwości próbek betonowych impregnowanych i porównawczych dowodzą, że impregnacja kompozytów cementowych specjalnie spolimeryzowa-

ną siarką zmniejszyła ich nasiąkliwość z 4,75% do 2,05%, czyli ponad połowę. Powoduje to niewątpliwie uszczelnienie powierzchni, hydrofobizację i zwiększenie trwałości kompozytów cementowych oraz zwiększenie czasu eksploatacji elementów impregnowanych. Natomiast wyniki badań wytrzymałości na ściskanie próbek betonowych przedstawione w tabeli 6 pokazują, że szczególnie w przypadku słabszych i zniszczonych betonów impregnacja powoduje scalenie i wzmocnienie uszkodzonych powierzchni. Specjalnie spolimeryzowana siarka, wnikając w strukturę kompozytu cementowego, wypełnia jego otwarte pory – kapilary, odcinając dostęp agresywnych substancji. Im kompozyt cementowy ma bardziej porowatą powierzchnię, tym głębiej wnika specjalnie spolimeryzowana siarka w kompozyt i większa jest szczelność oraz wzmocnienie powierzchni kompozytu. Impregnacja powoduje także znaczną hydrofobowość powierzchni kompozytów, spływanie agresywnych cieklitych roztworów wodnych po powierzchni, bez możliwości ich wnikania w strukturę kompozytów, znaczne zmniejszenie nasiąkliwości masowej (wagowej) i duży wzrost trwałości w różnych agresywnych roztworach wodnych. Uwzględniając zwiększenie ochrony środowiska naturalnego i zmniejszanie się składowisk zakładowych i przyzakładowych odpadu siarki, korzystne jest jego stosowanie do impregnacji wybranych elementów budowlanych. Moim zdaniem warto prowadzić dalsze prace badawcze nad wykorzystaniem i zastosowaniem odpadu siarki w budownictwie.

Wszystkie fotografie – Autor

## Literatura

- [1] Czarniecki L., Emmons P. H., Repair and protection of concrete structures [Naprawa i Ochrona Konstrukcji Betonowych] (in Polish), Wydawnictwo Polski Cement, Kraków, 2002.
- [2] Czarniecki L., Polymer Concretes, Cement-Wapno-Beton, Vol. XV/LXXVII, 2010, No. 2, pp. 63-85.
- [3] Główny Urząd Statystyczny (GUS), dane statystyczne o odpadach siarki za lata 1984 – 2009.
- [4] Książek M., The biocorrosion of city sewer collector impregnated special polymer sulfur binder – polymerized sulfur applied as the industrial waste material. Construction and Building Materials, 2014, Vol. 68, pp. 558-564. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.06.077
- [5] Materiały firmy: MARBET® WIL Sp. z o.o.

Przyjęto do druku: 26.08.2015 r.