

dr inż. Elżbieta Haustein*
dr hab. inż. PG Bernard Quant*

Wpływ mikrosfer – frakcji odpadów paleniskowych na mikrostrukturę i wybrane właściwości betonu

The effect of microspheres – fraction of the combustion waste on the microstructure and selected properties of the concrete

Opadły paleniskowe stanowią wartościowy produkt uboczny przemysłu energetycznego i są powszechnie wykorzystywane w produkcji cementu i betonu. Rozwój technologii w energetyce, a także podjęte działania proekologiczne powodują powstawanie nowych rodzajów odpadów oraz sprzyjają zmianie składu i właściwości odpadów już znanych. Zwiększenie bazy dodatków mineralnych wykorzystywanych w budownictwie mogą stworzyć mikrosfery. Ten rodzaj odpadu mineralnego, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. nr 112, poz. 1206), został ujęty w katalogu krajowym jako odpad paleniskowy (kod 10 01 81).

Mikrosfery zalicza się do lekkiej frakcji ziarnowej odpadów paleniskowych, powstających podczas konwencjonalnego spalania węgla kamiennego. Ich skład chemiczny zbliżony jest do składu popiołu lotnego [1–2]. W Polsce nieliczne elektrownie, np. Opole, Dolna Odra, Stalowa Wola oraz Kozienice, pozyskują mikrosfery z popiołów lotnych, żużli paleniskowych oraz z ich mieszanek. Zawartość mikrosfer w odpadach może się zmieniać od 0,01 do 4,8% wag. [3, 4].

Mikrosfery posiadają szczególne właściwości, o dużym znaczeniu dla ochrony środowiska. Różnica w gęstości cząsteczek sferycznych od pozostałych cząstek składników odpadów paleniskowych wykorzystywana jest w procesie ich separacji. Mikrosfery wykazują mniejszą gęstość objętościową w stosunku do wody ($< 1,0 \text{ g/cm}^3$). Na tej podstawie mogą być skutecznie oddzielane przez flotację w środowisku wodnym, z powierzchni lagun lub

bezpośrednio z basenów osadniczych, do których odpady paleniskowe zrzucają się hydraulicznie [4]. Ich wyjątkowe właściwości, takie jak mała gęstość ($0,2 \div 0,8 \text{ g/cm}^3$), duża wytrzymałość mechaniczna ($210 \div 350 \text{ kg/cm}^2$), mały współczynnik przewodzenia ciepła ($0,1 \div 0,2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), dobra tolerancja na środki chemiczne, a także wysoka stabilność termiczna ($1000 \div 1450 \text{ }^\circ\text{C}$) powodują wzrost zainteresowania mikrosferami różnych gałęzi przemysłu [1, 5, 7]. Obecnie, mikrosfery są wykorzystywane w materiałach termoizolacyjnych, pełnią rolę dodatku lub wypełniacza do ciepłochronnych zapraw murarskich i tynkarskich, mas szpachlowych i kitów uszczelniających, a także elementów budowlanych o polepszonych właściwościach cieplnych [6].

W artykule przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych przez autorów, ukierunkowanych na określenie wpływu mikrosfer na wybrane cechy użytkowe betonu. Przedstawiono również wyniki obserwacji mikroskopowej mikrostruktury betonu z ich udziałem.

Materiał do badań

Do sporządzenia betonu wykorzystano następujące składniki: cement portlandzki CEM I 32,5 R z cementowni „Ożarów” zgodny z PN-EN 197-1:2002 Cement. Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cemen-

tów powszechnego użytku, kruszywo w postaci piasku 0/2 mm oraz żwiru frakcji: 2/8 i 8/16 mm ze żwirowni „Borowiec”, mikrosfery wytracone z mieszanek popiołowo-żużlowych z elektrowni „Dolna Odra” oraz wodę wodociągową spełniającą wymagania normy PN-EN 1008:2001. Woda zarobowa do betonu. Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z produkcji betonu. Skład betonu projektowano przy założeniu zmiennej ilości cementu. Mikrosfery stosowano jako dodatek typu II w ilości 15, 25 i 40% w stosunku do masy cementu. Ich zróżnicowany udział w betonie uwzględniano w recepturach jako spoiwo. W badaniach wykorzystano mikrosfery w stanie powietrzno-suchym. Proporcje poszczególnych ilości składników betonu podano w tabeli 1.

Badania wybranych właściwości cech użytkowych betonu przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w normach PN-EN 206-1:2003 Beton. Część 1. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność oraz PN-EN 480-11:2008 Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Metody badań. Część 11. Oznaczanie charakterystyki porów powietrznych w stwardniałym betonie. Wykonano je na Wydziale Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej.

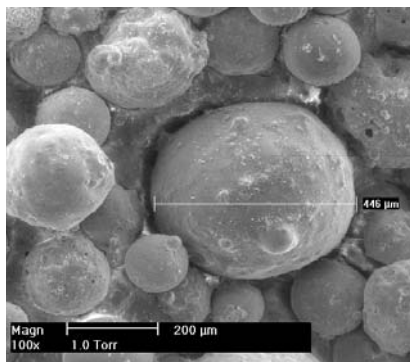
Tabela 1. Skład betonu z udziałem (15%, 25%, 40%) mikrosfer w spoiwie

Udział mikrosfer w betonie [%]	Składniki						
	CEM I 32,5 R	mikrosfera	woda	piasek 0/2 mm	żwir 2/8 mm	żwir 8/16 mm	w/s
	[kg/m ³]						
15	339,8	51,0	182	637,9	592,1	522,4	0,52
25	333,3	83,3		416,3	386,4	341,0	
40	328,5	131,4		624,4	579,7	511,4	

* Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska

Omówienie wyników

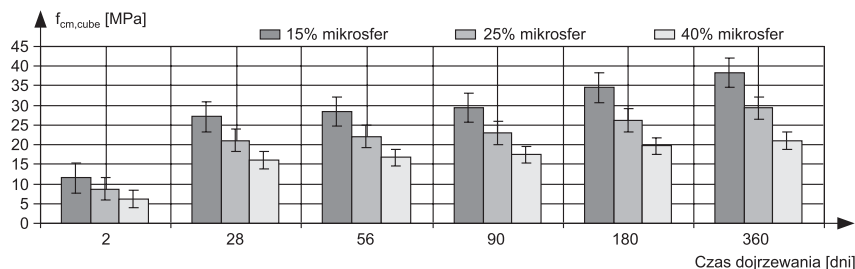
Na fotografii 1 przedstawiono mikrostrukturę (SEM) ziaren mikrosfer wykorzystanych w betonie. Do badań stosowano mikroskop skaningowy Philips XL30 (SEM), wyposażony w system analizy składu chemicznego – EDS.



Fot. 1 Widok ogólny struktury ziaren mikrosfer. Materiał badawczy: elektrownia „Dolna Odra”, powiększenie 100x (aut. E. Haustein)

Zmiany wytrzymałości w funkcji czasu dojrzewania betonu z udziałem mikrosfer przedstawiono na rysunku 1. Prezentowane wyniki ($f_{cm,2}^*$, $f_{cm,28}^*$, $f_{cm,56}^*$, $f_{cm,90}^*$, $f_{cm,180}^*$ oraz $f_{cm,360}^*$) stanowią średnią z trzech pojedynczych wyników wytrzymałości na ściskanie ($f_{ci,cube}$), określonych odpowiednio po 2, 28, 56, 90, 180 i 360 dniach dojrzewania.

W tabeli 2 podano ogólną zawartość powietrza oraz parametry charakteryzujące układ porów powietrznych w analizowanym betonie, tj. wskaźnik rozstawu porów (\bar{L}), powierzchnię właściwą (α) oraz zawartość mikroporów (A_{300}) – wyznaczone wg normy PN-EN 480-11:2008 *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Metody badań. Część 11. Oznaczanie charakterystyki porów powietrznych w stwardniałym betonie*. Realizacja badań dotyczyła betonu charakteryzującego się stopniem trwałości osiągniętym po okresie normowym (28 dni).



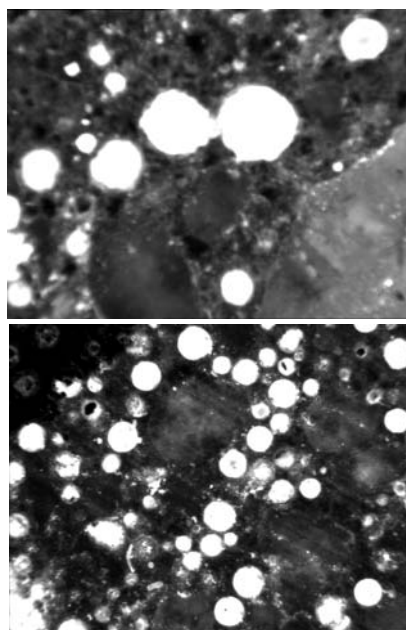
Rys. 1. Wpływ udziału (15%, 25%, 40%) mikrosfer na średnią wytrzymałość ($f_{cm,cube}$) w funkcji czasu dojrzewania betonu, w/s = 0,52

Tabela 2. Struktura porów powietrznych betonu z udziałem (15%, 25%, 40%) mikrosfer w spoiwie, po 28 dniach dojrzewania, w/s = 0,52

Struktura porów powietrznych betonu	Udział mikrosfer w betonie [%]		
	15	25	40
Całkowita zawartość powietrza A [%]	9,7	15,5	24,3
Zawartość mikroporów o średnicy do 300 μm, A ₃₀₀ [%]	4,6	7,5	13,2
Stosunek zawartości mikroporów/powietrza, A ₃₀₀ /A	0,47	0,48	0,54
Powierzchnia właściwa porów powietrznych, α [mm ⁻¹]	23,2	25,6	39,3
Wskaźnik rozmieszczenia, \bar{L} [mm]	0,063	0,055	0,037

Przykładowy widok rozmieszczenia porów powietrznych na powierzchni próbek betonu z udziałem mikrosfer po 28 dniach dojrzewania przedstawiono na fotografii 2.

Na fotografii 3 oraz 4 przedstawiono przykładowe zdjęcia mikrostruktury betonu z dodatkiem mikrosfer. Przełamy odnoszą się do próbek betonu po 28 i 360 dniach przechowywania w środowisku wody. Mikrofotografie wzbo-

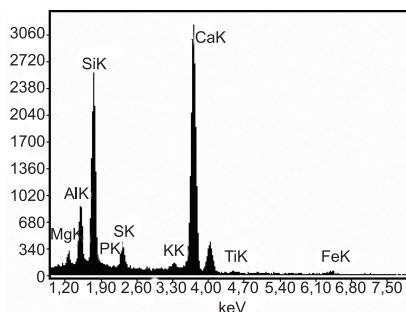
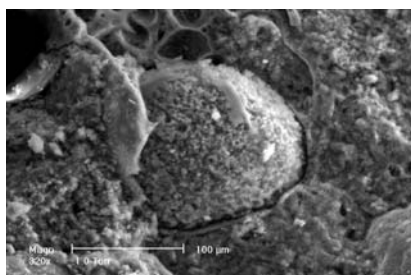


Fot. 2. Ogólny widok rozmieszczenia porów powietrznych (kolor biały, kształt kulisty) w mikrostrukturze betonu z udziałem 15% oraz 40% mikrosfer w spoiwie, po 28 dniach dojrzewania, w/s = 0,52 (aut. E. Haustein)

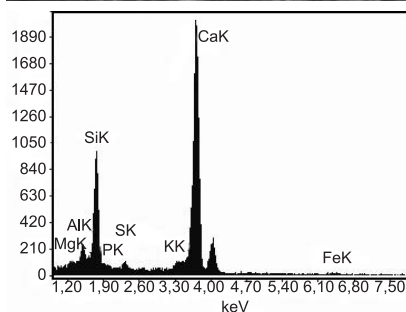
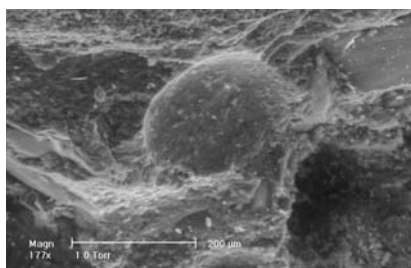
gano analizą składu pierwiastkowego (EDS) w wyznaczonych mikroobszarach. Zdjęcia mikroskopowe (SEM) mikrosfer ujawniły zróżnicowaną morfologię ich cząstek (fotografia 1). Ich zewnętrzna powierzchnia ma postać form gąbczastych lub szorstkich. Pojedyncze ziarna o mniejszych rozmiarach mają zwartą gładką powierzchnię ścianek i zamknięte pory. Z kolei duże cząstki charakteryzują się nieregularnym kształtem oraz strukturą powierzchniowo zdeformowaną. Widoczny jest zróżnicowany stopień ich rozdrobnienia.

Analiza wyników badań (rysunek 1) pokazuje, że dodatek mikrosfer do betonu powoduje zmniejszenie wytrzymałości wczesnej (2 dni). Powstały efekt związany jest z powolnym przebiegiem reakcji pucolanowej w środowisku zaczynu cementowego, wywołanej obecnością mikrosfer. Przy ich zawartości w spoiwie od 15% do 40% widoczny jest liniowy spadek wytrzymałości wraz ze wzrostem ich ilości. Biorąc pod uwagę cały okres badawczy, najwyższą wytrzymałość na ściskanie osiąga beton z udziałem 15% mikrosfer w spoiwie. Po upływie 360 dni beton ten uzyskuje średnio o 35,3% wyższą wytrzymałość w stosunku do wytrzymałości 28-dniowej. Natomiast beton zawierający w składzie 40% mikrosfer zwiększa swoją wytrzymałość średnio tylko o 19,9%.

Odnotowany liniowy spadek wytrzymałości wynika ze wzrostu porowatości betonu, w tym struktury oraz wymiarów porów powietrznych, jakie są udziałem mikrosfer. Analizując wyniki badań, należy zwrócić uwagę na stopień rozdrobnienia mikrosfer. Im drobniejsze ziarna, tym większa powierzchnia styku z wodą, a więc i większa powierzchnia, na której zachodzą reakcje wpływające na wytrzymałość. W przypadku mikrosfer, ich powierzchnia właściwa (< 500 cm²/g) jest mniejsza od po-



Fot. 3. Widok ogólny i skład pierwiastkowy (SEM/EDS) mikrostruktury betonu z udziałem mikrosfer w spoiwie, po 28 dniach przechowywania w środowisku wody (aut. E. Haustein)



Fot. 4. Widok ogólny i skład pierwiastkowy (SEM/EDS) mikrostruktury betonu z udziałem mikrosfer w spoiwie, po 360 dniach przechowywania w środowisku wody (aut. E. Haustein)

wierzchni właściwej ($3,1 \text{ cm}^2/\text{g}$) cementu CEM I 32,5 R. Zmniejsza to ich aktywność pucolanową w środowisku zaczynu cementowego. Stały poziom wody, niezależnie od ilości mikrosfer w betonie, powoduje niski stopień hydratacji. Dysproporcje w rozmiarze ziaren mikrosfer i cementu prawdopodobnie skutkują obniżeniem poziomu wypełnienia pustek międzyziarnowych fazą C-S-H oraz C-AI-H w twardniejącym

betonie. Konsekwencją tego zjawiska może być powolny stopień ograniczenia porowatości ogólnej, który rzutuje na niski przyrost wytrzymałości w wydłużonym okresie dojrzewania.

Wprowadzenie mikrosfer w ilości 15%–25% ich wag. zawartości w spoiwie pozwala uzyskać po okresie normowym (28 dni) klasę betonu od C8/10 do C12/15. Odpowiada to wymaganiom normy PN-EN 206-1:2003 *Beton. Część 1. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność*, która zakłada, że beton o klasie co najmniej C8/10 można wykorzystać w konstrukcjach, pod warunkiem, że nie będzie narażony na agresję środowiska lub zagrożenie korozyjne (X0). Z kolei dodatek mikrosfer w ilości 40% ich udziału w spoiwie pozwala uzyskać (po 28 dniach) klasę betonu lekkiego LC8/10.

Wzrost udziału mikrosfer od 15% do 40% ich wag. zawartości w spoiwie zwiększa ogólną ilość powietrza (A) w betonie (tabela 2), a zmniejszeniu ulega rozstaw pęcherzyków powietrza. Analiza wyników wskazuje, że powierzchnia właściwa porów (α) jest powiązana z wielkością oraz liczbą porów w stwardniałym betonie. Z zaobserwowanego wzrostu powierzchni właściwej porów (α) wynika, że wzrost ilości mikrosfer w betonie implikuje powstawanie porów o zróżnicowanej średnicy. Największą zawartość ogólną powietrza (A), w tym powierzchnię właściwą (α) przy najniższym wskaźniku rozstawu porów (\bar{L}), uzyskano w przypadku betonu z udziałem 40% mikrosfer w spoiwie. Uzyskana wartość ulega obniżeniu o 41,3% w porównaniu ze średnią wartością uzyskaną w przypadku betonu z udziałem 15% mikrosfer – 0,063 mm (tabela 2). Wzrost ogólnej zawartości powietrza w betonie, w miarę wzrostu udziału mikrosfer, wynika z pustki wewnątrz ich ziaren. Na fotografii 2 przedstawiono wybrane przekroje struktury betonu z dodatkiem 15% i 40% mikrosfer, zanalizowane przez system RapidAir 457. W przeważającej większości obserwowane struktury są zgodne z przyjętym w modelu Powersa kulistym kształtem porów. Wraz ze wzrostem udziału mikrosfer w betonie widoczny jest wzrost nagromadzenia porów powietrznych. Oprócz nich widoczne są ziarna kruszywa i piasku. Przestrzeń między wymienionymi elementami wypełnia stwardniałe spoiwo.

Z analizy fotografii 3 i 4 wynika, że mikrostruktura betonu z udziałem mikrosfer w spoiwie przedstawia charakterystyczne twory kuliste, które są mniej lub bardziej przekształcone w procesie hydratacji. Po 28 dniach ekspozycji w środowisku wodnym, na powierzchni mikrosfer widoczne są dobrze przylegające, uwodnione krzemiany oraz gliny wapnia. Ich ilość uzależniona jest od ilości mikrosfer w spoiwie. Wskazuje to na właściwości pucolanowe mikrosfer zapewniające ich dobrą współpracę z matrycą cementową. Ich ziarna wraz z otoczkami są przyłączone do szkieletowej struktury spoiwa. Dalsza ekspozycja w środowisku wodnym (360 dni) wskazuje na osadzanie się na powierzchni mikrosfer, w strefie kontaktowej z zaczynem cementowym, podwójnej warstwy złożonej z faz typu C-S-H i C-AI-H. Wewnątrz otoczki prawdopodobnie dochodzi do powolnego rozpuszczania szklistej powłoki mikrosfer.

Podsumowanie

Mikrosfery, jako odpadowy produkt przy wytwarzaniu energii, mogą stanowić istotny dodatek mineralny do cementu i betonu, co przyczyni się do zwiększenia stopnia zagospodarowywania odpadów paleniskowych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że mikrosfery pozyskane z odpadów paleniskowych (mieszanek popiołowo-żużlowych) wykazują cechy, które predysponują je do stosowania jako aktywnych składników kompozytów cementowych. Beton z udziałem mikrosfer (15 ÷ 40%) po okresie normowym (28 dni) uzyskuje klasę w przedziale od betonu zwykłego, ciężkiego (C) do betonu lekkiego (LC). Biorąc pod uwagę rolę mikrosfer jako zamiennika cementu w betonie, należy ograniczyć ich ilość (< 15%), obniżając w ten sposób ich wpływ na późniejsze właściwości betonu (np. mrozoodporność, nasiąkliwość).

Uzyskane wyniki badań własnych świadczą o zasadności prowadzenia dalszych badań nad wykorzystaniem mikrosfer w technologii materiałów budowlanych. Ważnym czynnikiem ich zastosowania jest aspekt ekonomiczny. Należy podkreślić dużą dostępność tego surowca w polskich elektrowniach, wykorzystujących technikę spalania konwencjonalnego.

Streszczenie

Przedmiotem badań były mikrosfery pochodzące z elektrowni „Dolna Odra”. Do sporządzenia betonu wykorzystano surowce: cement portlandzki CEM I 32,5 R oraz kruszywo o frakcjach: 0/2, 2/8 i 8/16 mm. Przyjęto trzy poziomy dozowania mikrosfer (15, 25, 40% masy cementu) o współczynniku w/s = 0,52. W ramach badań betonu oznaczono charakterystykę struktury i rozkład porów powietrznych oraz 2, 28, 56, 90, 180 i 360-dniową wytrzymałość na ściskanie. Obecność mikrosfer obniża wytrzymałość betonu poprzez zwiększenie jego porowatości. Udział porów powietrznych w strukturze betonu z udziałem mikrosfer, po 28 dniach, mieści się w zakresie od 9,7% do 24,3%. Z upływem czasu mikrosfery w środowisku cementu ze względu na swoją niską powierzchnię właściwą (< 500 cm²/g) ulegają powolnej reakcji z wodorotlenkiem wapnia, tworząc żel w postaci uwodnionych krzemianów wapnia oraz glinu.

Słowa kluczowe:

Abstract

In this study, the microspheres samples were collected from national power station „Dolna Odra”. In this study, the following

materials were used: Portland cement class 32,5R and aggregates of 2-8 and 8-16 fractions and natural sand with a maximum grain size of 2 mm and water. Concrete mixtures were made with microspheres additions of 15%, 25% and 40%. A constant water to binder ratio (w/b) of 0,52 was used throughout the investigation. For each mixture, the distribution of air voids as well as the compressive strength (measured in 2, 28, 56, 90, 180 and 360 day of experiment). In general, the increase in porosity of the concrete with microspheres reduces the compressive strength. The air void content, measured after 28 days, range from 9,7% to 24,3%. With time the microspheres in the environment of cement due to their low surface area (< 500 cm²/g) are slowly reacted with calcium hydroxide to form a gel in the form of hydrated calcium and aluminum silicates.

Literatura

[1] V. S. Drozhzhin, M. Y. Shpirt, L. D. Danilin, M. D. Kuvaev, I. V. Pikulin, G. A. Potemkin, S.A. Redyushev: Formation processes and main properties of hollow aluminosilicate microspheres in fly ash from thermal power stations. *Solid Fuel Chemistry*, vol. 42, no. 2, 2008, 107 – 119.

[2] E. V. Fomenko, N. N. Anshits, M. V. Pankova, L. A. Solovyov, A. G. Anshits: Fly ash cenospheres: composition, morphology, structure and helium permeability. *World of Coal Ash (WOCA) Conference*, 9 – 12 May 2011, Denver, CO, USA, ss. 14.

[3] N. N. Anshits, O. A. Mikhailova, A. N. Salanov, A. G. Anshits: Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia). *Fuel*, 89, 2010, 1849 – 1862.

[4] L. Ngu, H. Wu, D. Zhang: Characterization of ash cenospheres in fly ash from Australian power stations. *Energy & Fuels*, 21, 2007, 3437 – 3445.

[5] V. B. Fenelonov, M.S. Mel'gunov, V. N. Parmon: The properties of cenospheres and the mechanism of their formation during high-temperature coal combustion at thermal power plants. *KONA, Power and Particle Journal*, 28, 2010, 189 – 208.

[6] D. P. Mondal, S. Das, N. Ramakrishnan, K. U. Bhasker: Cenosphere filled aluminum syntactic foam made through stir-casting technique. *Composites, part A: Applied Science and Manufacturing*, 40, 2009, 279 – 288.

[7] T. Hirajima, H. T. B. M. Petrus, Y. Oosako, M. Nonaka, K. Sasaki, T. Ando: Recovery of cenospheres from coal fly ash using a dry separation process: Separation estimation and potential application. *International Journal of Mineral Processing*, 95, 2010, 18 – 24.