

„ RUDARSTVO 2021“

12. simpozijum sa međunarodnim učešćem
- Održivi razvoj u rudarstvu i energetici

“MINING 2021“

- 12st Symposium with international participation
- Sustainable development in mining and energy

ZBORNİK RADOVA

PROCEEDINGS

**Hotel „ Fontana “, Vrnjačka Banja
1. - 04. juna 2021.**

ZBORNİK RADOVA/ PROCEEDINGS

Organizatori:

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina
Privredna komora Srbije

Izdavač / Publisher

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Urednik / Editor

Miroslav Ignjatović

Štampa / Printed by

Akadska izdanja

Tiraž / Copies

180

12. Simpozijum „Rudarstvo 2021“

Održivi razvoj u rudarstvu i energetici

NAUČNI ODBOR

prof.dr Ljubiša Andrić, ITNMS, Beograd; dr Miroslav Ignjatović, Privredna komora Srbije; dr Dragan Radulović, ITNMS, Beograd; Prof. dr Neđo Đurić, Tehnički institut, Bjeljina; prof.dr Grozdanka Bogdanović, Tehnički fakultet; dr Dragana Jelisavac Erdeljan, MRE R. Srbije; dr Branislav Marković, ITNMS, Beograd; prof. dr Jovica Sokolović, Tehnički fakultet, Bor; prof.dr Predrag Jovančić, RGF, Beograd; dr Slavica Mihajlović, ITNMS, Beograd; dr Dragana Ranđelović, ITNMS, Beograd; dr Vladimir Jovanović, ITNMS, Beograd; Prof. Snežana Ignjatović, RGF, Beograd; dr Nevad Ikanović, JP Elektroprivreda BiH, prof.dr Omer Musić, RGG fakultet, Tuzla; dr Nataša Đorđević, ITNMS, Beograd; dr Zlatko Dragosavljević, rudnik GROT; dr Zajim Hrvat, JP Elektroprivreda BiH; Prof.dr Marina Dojčinović, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd; dr Edin Lapandić, JP Elektroprivreda BiH, dr Miro Maksimović, RiT „Ugljevik“, Ugljevik, dr Rada Krgović, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; dr Aleksandra Patarić, ITNMS, Beograd; dr Branko Petrović, JP EPS, Ogranak RB; Kolubara; mr Jadranka Vukašinović, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; mr Šefik Sarajlić, RMU Đurđevik; dr Dimšo Milošević, RiT „Ugljevik“, Ugljevik; dr Milisav Tomić, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; dr Halid Čičkušić, ZDR „Kreka“, BiH, dr Milica Vlahović, IHTM, Beograd; dr Sanja Martinović, IHTM, Beograd; mr Žarko Nestorović, JPEPS, Ogranak HE Đerdap

PROGRAMSKI ODBOR

dr Miroslav Ignjatović, Privredna komora Srbije; Milan Jakovljević, JP EPS; Danko Prokić, JP EPS; Andrea Radonjić, Rio Tinto; Jovica Radisavljević, Zijin Bor Copper doo Bor; Prof. dr Milanka Negovanović, RGF, Beograd; Saša Ognjanović, JP PEU, Resavica; Borivoje Stojadinović, IRM Bor; Miloš Đokanović, Alumina Zvornik, R. Srpska; Ivan Filipov, rudnik Kovin; Drago Vasović, rudnik Veliki Majdan; Mr Šahbaz Lapandić, rudnik mrkog uglja Banovići

MOGUĆNOSTI VALORIZACIJE OTPADNOG SUMPORA U EKOLOŠKI PRIHVATLJIVE PROIZVODE

POSSIBILITIES OF WASTE SULFUR VALORIZATION IN ECO-FRIENDLY PRODUCTS

Sanja Martinović¹, Milica Vlahović¹, Nataša Đorđević²

¹University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade,

²Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade

Abstrakt

Modifikacija konvencionalnih građevinskih materijala obično se izvodi upotrebom različitih otpadnih materijala. U ovom istraživanju biće prikazana upotreba sekundarnog sumpora kao veziva u betonu. Sumporni beton je termoplastični kompozit koji se sastoji od mineralnog agregata i punila, sa sumporom kao vezivom na temperaturi višoj od tačke očvršćavanja sumpora. Ovaj relativno nov građevinski materijal može da zameni konvencionalni Portland cementni beton u raznim konstrukcijama. U ovom radu biće prikazana svojstva sumpornog betona, kao i rezultati ispitivanja njegove postojanosti u agresivnim sredinama. U cilju ispitivanja svojstava, primenjene su destruktivne i nedestruktivne metode, dok su svojstva korelisana sa strukturom materijala.

Ključne reči: sekundarni sumpor, sumporni beton, Portland sumporni beton, destruktivne metode, nedestruktivne metode

Abstract

Modification of conventional building materials is commonly realized using different waste materials. In this research, the use of secondary sulfur as binding agent in concrete was analyzed. Sulfur concrete is a thermoplastic composite made of mineral aggregate and filler, with sulfur as a binder at temperature above the hardening point of sulfur. This relatively new building material can possibly replace conventional Portland cement concrete in many branches of construction. Also, in this research, sulfur concrete properties were examined, as well as its quality in the presence of the induced destruction agent. Destructive and nondestructive methods were applied and the material properties correlated with the structure.

Keywords: secondary sulfur, sulfur concrete, Portland cement concrete, destructive methods, nondestructive methods.

1. Uvod

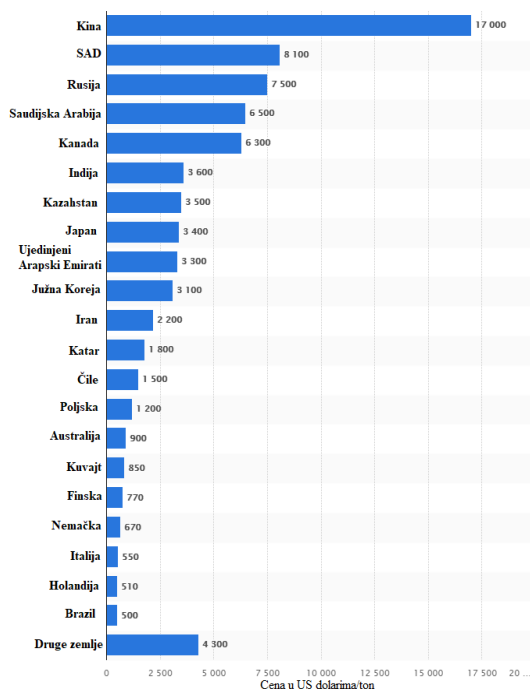
Antropogenim aktivnostima, sumpor se u najvećoj meri generiše kao: elementarni sumpor iz proizvodnje nafte i prirodnog gasa i iz nalazišta Frasch-ovim postupkom, zatim kao sumporna kiselina pri dobijanju obojenih metala ili iz pirita. Tehnološki napredak i sve strožiji propisi vezani za zaštitu životne sredine usloveli su intenzivno razvijanje metoda za uklanjanje sumpora iz prirodnog gasa i sirove nafte, dok je kao rezultat njihove rafinacije usledilo generisanje i akumulacija sve većih količina sumpora.

Prema količini sumpora koji sadrže, postoje dve osnovne vrste sirove nafte:

- 1) Nafta sa visokim sadržajem sumpora (više od 1 %) koju čine aromatični ugljovodonici i asfalteni (smeše pretežno aromatičnih velikih molekula);
- 2) Nafta sa niskim sadržajem sumpora (manje od 1 %) koju čine aromatični ugljovodonici, nafteni (cikloalkani) i smole, a uglavnom senalazi u Africi [1].

Prirodni gas se uglavnom sastoji od metana i 0-20 % viših ugljovodonika, pre svega etana. U prirodi se nalazi zajedno sa drugim fosilnim gorivima, u naslagama uglja, u močvarama, tresetištima, kao i na deponijama [2]. Evidentno je da ovi resursi sadrže značajan nivo sumpornih jedinjenja koja iz razloga zdravlja, bezbednosti i zaštite životne sredine moraju biti uklonjena pre komercijalne upotrebe gasa ili nafte pri čemu se dobija u elementarni sumpor [3]. Osamdesetih godina prošlog veka, zakonska regulativa o zaštiti životne sredine, uslovlila je prečišćavanje prirodnog gasa, rafinerijskih tokova i naftnih derivata u smislu uklanjanja sumpora. Ovim procesima izdvojeni su milioni tona sumpora i skladišteni u očekivanju boljih uslova na tržištu i uspostavljanja ravnoteže ponude i potražnje. Međutim, potražnja veoma sporo raste, dok se zalihe sumpora povećavaju, a cena pada. Zbog toga je došlo praktično zatvaranje rudnika sumpora, a proizvodnja sumpora u nafnoj industriji daleko prevazilazi potrebe. Danas je više od 90 % proizvodnje sumpora nepotrebno i predstavlja višak koji verovatno nikada neće izaći na tržište. Sumpor se na taj način pojavljuje kao visoko-tonažni finalni proizvod koji zahteva plasman. Fizičko-hemijska i mehanička svojstva sumpora postaju sve interesantnija u traženju novih tržišta. Naučnoistraživački rad, koji najčešće finansiraju naftne kompanije, usmeren je ka traženju novih mogućnosti njegove primene [4].

Na Slici 1, prikazana je proizvodnja sumpora po zemljama 2020. godine [5]. Kina kao vodeći svetski proizvođač sumpora generisala je 17 miliona tona sumpora tokom 2020., pri čemu ova količina uključuje elementarni sumpor koji je nusproizvod dobijen iz prerade prirodnog gasa i nafte, sadržaj sumpora iz sumporne kiseline koji predstavlja nusproizvod u oblasti obojene metalurgije i sadržaj sumpora u sumpornoj kiselini iz pirita.



Slika 1. Globalna proizvodnja sumpora po zemljama 2020. (u hiljadama metričnih tona)[5].

Tokom prerade nafte dolazi do raspodele sumpora na sledeći način:

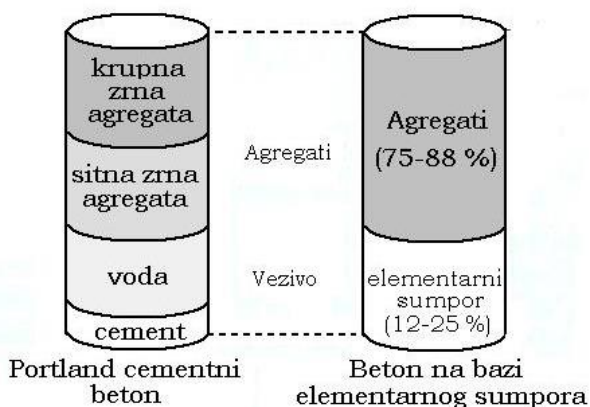
- deo sumpora ostaje u proizvodima (naftnim derivatima) sa tendencijom da taj sadržaj bude sve manji, kako bi se kvalitet goriva uskladio sa evropskim standardima,
- deo sumpora odlazi u vazduh u obliku emisija sumpornih jedinjenja,
- deo odlazi u otpadne vode, a
- preradom otpadnih gasova nekih postrojenja uklanja se vodonik sulfid u procesu alkalnog pranja, dok se gas dobijen regeneracijom alkalija, koji je bogat vodonik sulfidom, upućuje u postrojenje za proizvodnju sumpora.

S obzirom da najveći deo proizvedenog sumpora potiče iz nafte i prirodnog gasa, oko 92 %, kao i da je godišnja proizvodnja u porastu, rešenje problema nagomilavanja sumpora treba tražiti u dobijanju visokotonažnih proizvoda. Sirovi sumpor koji nastaje preradom prirodnog gasa i nafte ili Frasch-ovim procesom, čistoće je minimum 99,5 %, pa je kao takav pogodan većinu primena. Fizičko-hemijska i mehanička svojstva sumpora omogućavaju široku lepezu njegove primene. Najveća potrošnja sumpora očekuje se u budućoj proizvodnji sumpornog betona i sumpor-modifikovanog asfalta. U realizaciji industrijske proizvodnje i široke primene, ove oblasti zahtevaju minimalna investiciona ulaganja, pri čemu ne unose bitnije promene u dugogodišnju praksu primene klasičnog

betona i asfalta. Pored toga, mogućnost valorizacije sekundarnog sumpora u oblasti građevinarstva su sledeće: za impregnaciju betona, cigle, crepa i slično. Takođe, otpadni sumpor je moguće primeniti za stabilizaciju i solidifikaciju opasnog otpada, kao i za proizvodnja đubriva. Najveći deo otpadnog sumpora koristi se za proizvodnju sumporne kiseline koja se uglavnom troši u proizvodnji fosfatnih đubriva, za akumulatore i u mnogim hemijskim i industrijskim procesima. Manje količine sumpora koriste se za vulkanizaciju gume i kao insekticid [2].

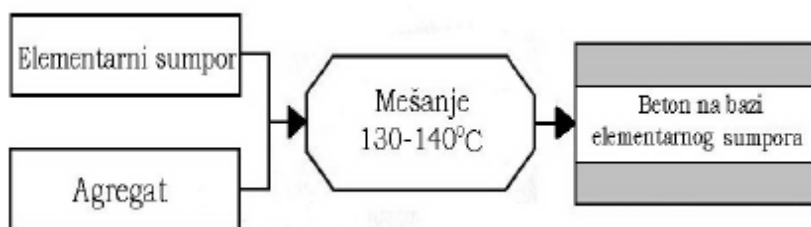
Deo istraživanja u ovom radu ima za cilj valorizaciju sumpora proizvedenog preradom sirove nafte kroz primenu u građevinarstvu. Već više od trideset godina poznata je primena sumpora za obradu zidova sumpornim umesto standardnim krečnim malterom, obeležavanje saobraćajnica, u proizvodnji sumpornog betona i asfalta, ali još uvek ne u širokim razmerama. U završnim građevinskim radovima, upotreba klasičnog maltera za pripremu zidova od betonskih blokova zamenjen je bojama napravljenim sa sumporom u kombinaciji sa klasičnim bojama. Ove prevlake su dekorativne, otporne na vodu i obezbeđuju dobra mehanička svojstva zidova. Poznati su i hidroizolacioni i antikorozijski premazi na bazi sumpora [6]. Formulacija koja se koristi za bojenje zidova sadrži 97 % sumpora, 1% plastifikatora, 1% fiber glasa, a ostatak dekorativnog materijala čini boja. Neke od konvencionalnih boja ne vezuju se za beton ili asfalt i zahtevaju dugo sušenje. Boje na bazi sumpora praktično eliminišu sve nedostatke. Sumpor se za ove svrhe modifikuje polisulfidima što unapređuje njegova polimerna svojstva. Smeša sumpora, boje i modifikatora zagreva se uz mešanje na 150 °C, a nanosi se na kolovoz uobičajenim tehnikama. Premaz je pokazao zadovoljavajuće rezultate u uslovima visoke i niske temperature, na vlažnom i suvom vazduhu. Nedostatak ovog materijala je što se proizvodi u žutoj, crvenoj ili crnoj boji, ali ne i belo. Pored toga, moguća je i primena elementarnog sumpora kod impregnacije cigli i crepa čime se sprečava apsorpcija vode, unapređuju mehanička svojstva i produžava vek trajanja. Elementarni sumpor je moguće primeniti i za vezivanje čestica letećeg pepela [7,8]. Dodavanjem elementarnog sumpora letećem pepelu, zagrejanom na 150 do 170 °C, smanjena je emisija čestica letećeg pepela manjih od 63 µm. Sa porastom količine dodatog sumpora od 4 do 22 %, emisija letećeg pepela opada sa 17,5 na 1%. Rastopljeni elementarni sumpor meša se sa otpadnim, često opasnim, fino usitnjenim materijalom, prevlači njegovu površinu i tako ga kapsulira. Otpadni materijal koji se obrađuje na ovaj način čine ugljovodonici, metalurški mulj, otpad iz naftne industrije, teški metali, hloridi, pesticidi i njihove smeše. Hlađenjem ovog sistema dobija se sintetički agregat koji može da se koristi kao prirodni šljunak u proizvodnji standardnog betona sa Portland cementom, za asfaltiranje sumpornim asfaltom, sumpornim betonom kao i za nasipanje puteva. Pre upotrebe trebalo bi da se ispita na toksičnost, odnosno naspiranje komponenti opasnog otpada vodom [3]. Solidifikacija je postupak kapsuliranja zagađujućih supstanci, a njihova stabilizacija hemijskom reakcijom sa stabilizacionim agensom je proces kojim im se smanjuje pokretljivost. Mnoge štetne materije mogu da se odlažu stapanjem sa modifikovanim sumpornim vezivom koje se otopi, dodaju se štetne materije, homogenizuje se, hladi i

posle očvršćavanja odlaže u pogodne kontejnere [9]. U oblasti građevinarstva, proizvodi koji značajnije mogu da utiču na potrošnju sumpora su sumporni beton i malter, sumporni asfalt i sintetički agregati. Standardni beton sa Portland cementom predstavlja mešavinu precizno određenog udela cementa, mineralnog agregata (pesak i šljunak) i vode. Kao i kod klasičnih Portland cementnih betona, za pripremu sumpornih betona kao agregat je moguće koristiti "teške" agregate (pesak, šljunak, kamen ili drobljeni kamen) ili "lake" agregate (sinterovani leteći pepeo ekspanzirana glina, šljaka). Kod ovih betona zrna agregata povezana su hidrauličnim vezivom-Portland cementom. Za dobijanje betona nabazi sumpora, kao vezivno sredstvo za povezivanje zrna agregata koristi se sumpor u istopljenom stanju, pa se stoga može reći da zamenjuje cement i vodu u regularnoj Portland cementnoj mešavini, Slika 2 [3].



Slika 2. Poređenje sastava Portland cementnog betona i betona na bazi elementarnog sumpora [3].

Ukoliko se sumpor koristi u svom elementarnom obliku, bez dodatka hemijskih aditiva, dobija se materijal poznat pod nazivom beton na bazi elementarnog sumpora, Slika 3 [3].



Slika 3. Šematski prikaz dobijanja sumpornog betona sa elementarnim sumporom [4].

Prema proceduri ACI (American Concrete Institut) [10,11], beton na bazi elementarnog sumpora u svom sastavu, pored agregata (peska i šljunka) i elementarnog sumpora kao veziva, može imati i leteći pepeo ili neki drugi punilac. Sumporni beton se dobija

hlađenjem mešavine agregata i istopljenog sumpora, nakon čega ona očvršćava dajući proizvodu čvrstoću sličnu Portland cementnom betonu [12].

Ovaj jedinstveni materijal, pored niza istih ili sličnih karakteristika značajnih za betone, pokazuje brojne prednosti u odnosu na beton na bazi Portland cementa [3]:

- izuzetna otpornost na dejstvo mnogih mineralnih i organskih kiselina i soli, te je pogodan za primenu u agresivnim uslovima hemijskih postrojenja, životinjskih farmi i građevinskih objekata koji su u kontaktu sa morskom vodom i sl. [13];
- zbog prisustva hidrofobnog sumpora, ima veoma nisku vodopropustljivost te može da se koristi i kao hidroizolacioni materijal;
- očvršćava vrlo brzo i postiže 70 – 80 % zahtevanih karakteristika za 24 sata;
- visoke vrednosti konačne čvrstoće;
- može se primenjivati i na temperaturama ispod nule;
- sile zatezanja, pritiska i savijanja, kao i vreme zamora materijala su bolji;
- može da se reciklira.

Osnovni nedostatak sumpornog betona je cena modifikovanog sumpornog veziva, koja je 2-3 puta viša od Portland cementa. Drugi nedostatak je temperatura smeše sa kojom se radi i koja zahteva zaštitnu opremu, kao i izdvajanje gasova SO_2 i H_2S od kojih prvi iritira oči i organe za disanje, a drugi je otrovan. Razvijanje tehnologije dobijanja betona na bazi modifikovanog sumpora uslovljeno je nedostacima koje je ispoljavao beton na bazi elementarnog sumpora. Naime, i pored izuzetne čvrstoće i otpornosti na kiseline, nakon kratkog vremena (manje od mesec dana) pokazivao je izvesnu krtost usled kristalnih transformacija sumpora i krunjenja pod dejstvom temperaturnih promena, što je ograničavalo njihovu komercijalizaciju. Stoga se radilo na sprečavanju kristalne promene sumpora primenom različitih dodataka, kao što su: ugalj, pesak, bitumen, olefinski polisulfidi ili njihova smeša koji se stavljaju se u rastop sumpora pri dobijanju sumpornog betona ili su prethodno sa sumporom dali product polimerizacije. Poslednjih godina modifikacija sumpora se najčešće vrši reakcijom sumpora sa diciklopentadienom (DCPD) i oligomerima, pri čemu nastaje modifikovani ili plastificirani sumpor. Modifikovani sumpor je termoplastični polimer koji se sastoji iz smeše elementarnog sumpora (~95 %) i oko 5 % mešavine diciklopentadiena i oligomera u odnosu 1:1. Primenom modifikovanog sumpora smanjena je krtost sumpornog betona i omogućena kontrola njegove sklonosti ka kristalnim transformacijama čime su mu znatno poboljšana svojstva, posebno dugotrajnost i životni vek. Međutim, modifikovani sumpor nije naišao na dobar prijem na tržištu zbog visoke cene i neprijatnog mirisa [3]. Sumporni beton se koristi kao građevinski konstrukcioni materijal za izradu cigli, crepova, ivičnjaka za autoputeve i parkinge, ploča za pešačke staze, ograda, slivnika, oluka, drenažnih i melioracionih sistema za poljoprivredu, podova i slivnika na farmama životinja, delova naftnih platformi, lučkih i priobalnih konstrukcija izloženih dejstvu morske vode, platformi na mostovima, podova, slivnika i temelja za opremu u hemijskoj i prehrambenoj industriji, kanalizacionih cevi, bazena za plivanje, septičkih jama, industrijskih rezervoara za otpadne vode, železnickih pragova. Rasprskavanjem toplog sumpornog betona postiže se zaštita od vode i erozije

kod autoputeva i železnice, kanala za navodnjavanje, prihvatnih bazena za tečni stajnjak na farmama [3]. Saudijska Arabija i ostale zemlje Srednjeg istoka predstavljaju jedan od najvećih proizvođača sumpora u svetu koji nastaje tokom procesa desulfurizacije iz prerade nafte i proizvodnje gasa (petrohemijska industrija) [3]. Na Univerzitetu King Fahd se od 1970. godine izvode obimna istraživanja u oblasti proizvodnje i primene sumpornog betona. Opređenje za sumporni beton zasnovano je na činjenici da se on u svetu već koristi kao građevinski materijal sa dobrim svojstvima u specijalnim konstrukcijama i da Saudijska Arabija ima problem nedostatka vode, a i agresivnu i surovu klimu. Modifikacija konvencionalnih građevinskih materijala uglavnom se vrši korišćenjem nekih od sekundarnih sirovina iz različitih industrijskih procesa. Generalno gledajući, građevinski materijali i njihovi proizvodi značajni su akceptori otpadnih materija ukoliko mogu u potpunosti da izvrše njihovu imobilizaciju, pri čemu mora biti ispunjen uslov da ne dolazi do degradacije osnovnih svojstava samog materijala. Danas se najveći broj istraživanja u svetu odnosi na korišćenje pepela iz termoelektrana i ostalih velikih insineratora u cilju dobijanja kvalitetnog građevinskog materijala široke primene. Prateći sličnu koncepciju, u ovom radu prikazana je i analizirana mogućnost korišćenja sekundarnog sumpora kao alternativnog sastojka betona. Zahvaljujući tehnološkoj revoluciji, došlo je do vraćanja sumpora u atmosferu preradom nafte, prirodnog gasa i ruda, što predstavlja reverzibilan proces prirodnom uklanjanju sumpora iz atmosfere. Tako se kao nusproizvodi dobijaju sumpor i sumporna kiselina koji danas predstavljaju ozbiljan ekološki problem. Zbog toga je bilo neophodno razmatrati alternativne načine valorizacije sumpora i sumporne kiseline u realnom procesu (*large scale*). U prikazanim istraživanjima biće analiziran aspekt korišćenja sekundarnog sumpora kao veziva u betonima sa širokim mogućnostima primene. Polazna osnova bila je činjenica da je sumpor poznat kao vezivna supstanca i da ga je moguće koristiti kao vezivo i u građevinskim materijalima. Prvi deo biće usmeren ka modifikaciji sumpora i tehnologiji sinteze sumpornog betona. Nakon toga, biće prikazano ispitivanje svojstava sumpornog betona i održivosti njegovog kvaliteta tokom eksploatacije. Poznato je da pod dejstvom atmosferilija svi materijali, pa i građevinski, doživljavaju određenu destrukciju, pa time i degradaciju svojstava. Pored toga, u vremenu povećanog atmosferskog, vodenog i zemljišnog zagađenja postoje indukovani procesi ubrzavanja korozije, tako da je prirodno analizirati ponašanje sumpornog betona u prisustvu agensa ubrzane destrukcije.

2. Experimentalni deo

2.1. Tehnološka procedura proizvodnje sumpornog betona

2.1.1 Materijal

Polazne komponente koje se koriste u tehnološkoj proceduri sinteze sumpornog betona bili su agregat, modifikovano sumporno vezivo i punilo.

- **Agregat**

Kao agregat korišćen je pesak maksimalne veličine zrna od 2 mm, dobijen sejanjem lokalno dostupne klasične mešavine peska i šljunka. Hemijska analiza agregata ukazuje da se uglavnom sastoji iz oksida silicijuma (89,98%), aluminijuma (3,61%), kalcijuma (0,84%), železa (0,62%), kalijuma (0,59%), natrijuma (0,57%), i magnezijuma (0,19%).

- **Sumpor**

Sumpor, osnovna komponenta za pripremu modifikovanog sumpornog veziva, predstavlja nusproizvod procesa rafinacije nafte po Klausovoj proceduri (Nafta industrija Srbije, Pančevo), čistoće 99,9%. Dikiclopentadien (DCPD), ciklični ugljovodonik, korišćen je za modifikaciju sumpora. Procedura modifikacije izvodi se prema literaturi [14] i sastoji se iz mešanja DCPD sa istopljenim sumporom u temperaturskom opsegu od 120 do 140 °C na ambijentalnom pritisku u trajanju 30 min, a zatim brzog hlađenja i solidifikacije dobijenog sumpornog polimera.

- **Punilo**

Punila korišćena tokom prikazanog istraživanja bila su: talk (Kina), glinica (Almatis, Nemačka), mikrosilika (Sika, Švajcarska) i leteći pepeo (termoelektrana Nikola Tesla, Obrenovac). Izbor punila je važan zbog toga što on gradi sumpornu pastu koja oblaže i vezuje čestice agregata. Talk, mikrosilika i leteći pepeo su punila koja ispunjavaju sve ove zahteve i stoga su preporučena za proizvodnju sumpornog betona [3]. Sitne frakcije kalcinisanе glinice se koriste na isti način kao i punilo u vatrostalnim betonima [15]. Zajednička karakteristika svih odabranih punila jeste veličina čestica koja iznosi ispod 75 μm.

2.1.2 Priprema uzoraka

Sumporni beton je pripremljen prema proizvodnoj tehnološkoj proceduri opisanoj u literaturi [16]. Mešavina agregata i punila se zagreva do 160 °C uz mešanje u trajanju od oko 15 minuta. Zatim se istopljeni i modifikovani sumpor dodaju suvoj homogenizovanoj mešavini agregata i punila uz nastavljanje mešanja na temperaturi topljenja sumpora 132-141°C. Predgrevanje suve homogenizovane mešavine se izvodi sa ciljem da bi se izbeglo očvršćavanje rastopljenog sumpora prilikom dodira sa agregatom na nižoj temperaturi da bi se smanjilo vreme mešanja. Zagrejani agregat i punilo se dobro umešaju sa istopljenim modifikovanom sumporom, do dobijanja homogene viskozne mešavine. Nakon homogenizacije i mešanja koje traje 2 minuta, betonska mešavina se izliva u kalupe zagrejane na 120 °C i vibrira 10 sekundi. Sav višak materijala se uklanja da bi se postigla dobra završna obrada površine, dok se kalupi sa izlivenim betonom ostavljaju na sobnoj temperaturi sa ciljem očvršćavanja. Veoma važna karakteristika sumpornog betona je brzo očvršćavanje (od 15 minuta do nekoliko sati, zavisno od veličine i oblika uzorka), nakon čega je moguće vađenje uzoraka iz kalupa i nega tokom relativno kratkog vremenskog perioda (samo 24 sata na sobnoj temperaturi). Pripremljeni uzorci oblika kvadra, dimenzija (4 x 4 x 16) cm, su izvađeni iz kalupa nakon 3 sata očvršćavanja na sobnoj temperature i i negovani na temperaturi od 20 °C tokom 24 h. Mehanička svojstva

sumpornog betona određivana su nakon 72 h. Šematski prikaz procesa mešanja tokom sinteze sumpornog betona prikazan je na Slici 4.

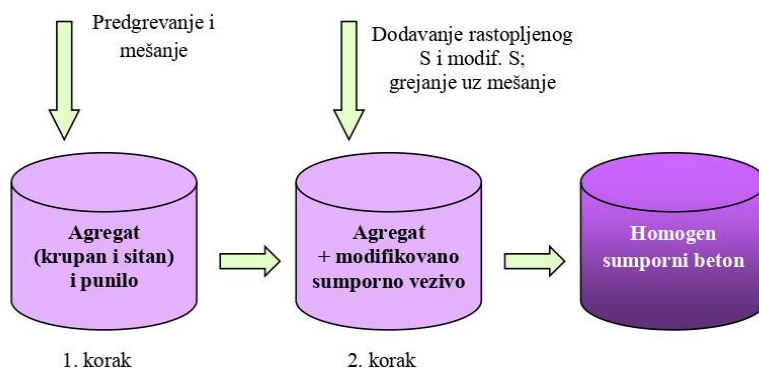


Figure 1.

Figure 2. *Slika 4. Šema pripreme sumpornog betona.*

2.2 Karakterizacija sumpornog betona

Sledeća ispitivanja izvedena su u cilju određivanja svojstava dobijenog sumpornog betona.

rOtpornost na dejstvo kiseline i soli

Sa ciljem ispitivanja otpornosti i trajnosti sumpornog betona na dejstvo kiselina i soli korišćena je standardna metoda ispitivanja [16]. Uzorci oblika kvadra, dimenzija 4x4x16 cm potapani su u tri različite agresivne sredine: 10 % rastvor HCl, 20 % rastvor H₂SO₄ i 3 % rastvor NaCl. Degradacija materijala praćena je određivanjem promena mehaničke čvrstoće i prividne poroznosti sa vremenom tokom 360 dana.

- Ispitivanje mehaničke čvrstoće

Mehanička čvrstoća uzoraka sumpornog betona određivana je pre i posle ispitivanja otpornosti na dejstvo kiselina i soli, korišćenjem prese tipa "Amsler" sa maksimalnim opterećenjem od 200 kN, metodom koja se primenjuje za ispitivanje čvrstoće betona prema standardnoj proceduri [17].

- Ispitivanje prividne poroznosti

Prividna poroznost uzoraka pre i posle ispitivanja otpornosti na dejstvo kiselina i soli određivana je primenom ključale vode i tehnikom saturacije [18]. Uzorci su kuvani 5 sati, a zatim hlađeni 19 sati do temperature 20-25 °C.

- Analiza slike

Tehnika analize slike korišćena je za praćenje degradacije površine materijala primenom programa Image Pro Plus.

- Ispitivanje ultrazvučne pulsne brzine

Merenje brzine prostiranja ultrazvučnog talasa primenjeno je sa ciljem praćenja degradacije materijala unutar uzoraka sa vremenom izlaganja dejstvu kiseline. Oprema

korišćena tokom ovog ispitivanja bila je OYO model 5210, prema standardnoj proceduri (SRPS D. B8. 121.).

- SEM analiza

U cilju praćenja morfoloških promena unutar strukture sumpornog betona, SEM snimci su urađeni korišćenjem JEOL JSM 5800.

3. Rezultati i diskusija

3.1 Svojstva referentnih uzoraka sumpornog betona

Fizičko-mehanička svojstva referentnih uzoraka sumpornog betona, data u Tabeli 1, određena su nakon vađenja iz kalupa i nege na sobnoj temperature u trajanju od 72 sata.

Tabela 1. Fizičko-mehanička svojstva referentnih uzoraka sumpornog betona, nakon nege na sobnoj temperaturi u trajanju od 72 sata.

Uzorak	Gustina (g/cm ³)	Mehanička čvrstoća (MPa)		Prividna poroznost (%)
		Pritisna	Savojna	
SC-T	2,33	55,4	8,3	3,14
SC-A	2,34	49,2	8,4	1,38
SC-MS	2,31	50,3	7,2	3,21
SC-FA	2,25	48,9	7,8	4,93

SC-T = sumporni betona sa talkom, SC-A = sumporni betona sa glinicom, SC-MS = sumporni betona sa mikrosilikom, SC-FA = sumporni betona sa letećim pepelom.

Može se uočiti da su mehanička svojstva svih referentnih uzoraka sumpornog betona međusobno slična, što se može povezati sa približno istim vrednostima njihove zapremine. Poređenjem svojstava dobijenog sumpornog betona sa literaturom [19], može se zaključiti da u pogledu vrednosti mehaničke čvrstoće, uzorci sumpornog betona sa različitim punilima potpuno zadovoljavaju zahtevani kvalitet. Međusobne razlike vrednosti mehaničke čvrstoće i prividne poroznosti uzoraka sumpornog betona verovatno potiču od fizičkih i hemijskih svojstava primenjenog punila, s obzirom na to da su ostale komponente bile iste.

3.2 Rezultati ispitivanja otpornosti u agresivnim sredinama

Uzorci sumpornog betona u kiselim i slanim sredinama nisu pokazali nikakvu degradaciju nakon 12 meseci ispitivanja. Izgled površine ovih uzoraka prikazan je na Slici 5. Sa ciljem poređenja, izgled površine uzoraka Portland cementnog betona nakon 2 meseca ispitivanja prikazan je snimcima njihove površine na Slici 6.

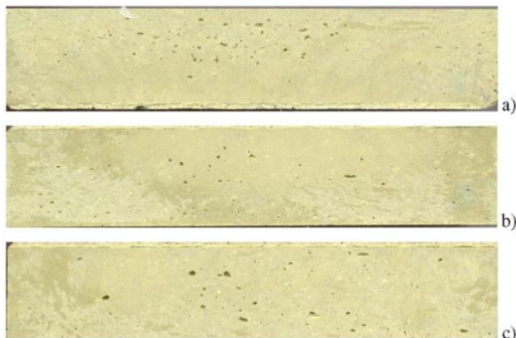


Figure 3. *Slika 5. Površine sumpornog betona:*

Figure 4. *a) sa talkom u 10 % HCl;*

Figure 5. *b) sa mikrosilikom u 20 % H₂SO₄;*

Figure 6. *c) sa letećim pepelom u 3 % NaCl.*

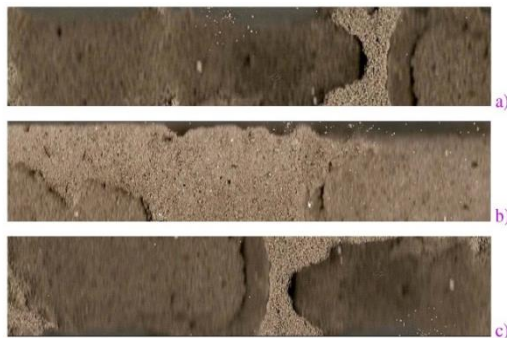


Figure 7. *Figure 6. Površine Portland cementnog betona:*

Figure 8. *a) u 10 % HCl; b) u 20 % H₂SO₄;*

Figure 9. *c) u 3 % NaCl.*

3.2.1 Promena pritiskne čvrstoće sumpornog betona u kiseljoj i slanoj sredini

Dobijeni rezultati prikazani su na dijagramima Slike 7 i predstavljaju postojanost uzoraka sumpornog betona u zavisnosti od vrste punila i tipa agresivne sredine, prikazane kroz promenu pritiskne čvrstoće u funkciji vremena. Rezultati su pokazali da je ponašanje uzoraka sumpornih betona sa različitim punilima, posmatrajući promene pritiskne čvrstoće, bilo prilično ujednačeno u svim primenjenim agresivnim sredinama. Razmatranjem rezultata, svi uzorci sumpornog betona su nakon 360 dana izgubili ~ 3 % polazne čvrstoće u 10 % rastvoru HCl i ~ 2 % u 20 % rastvoru H₂SO₄. Gubitak čvrstoće na pritisak nakon 360 dana u 3 % rastvoru NaCl bio je zanemarljiv za sve uzorke sumpornog betona. Može se zaključiti da vrsta punila nema značajan uticaj na smanjenje čvrstoće betona [12]. U sve tri ispitivane agresivne sredine, utvrđeni gubitak pritiskne čvrstoće ispitivanih uzoraka sumpornog betona može se objasniti porastom poroznosti zbog toga što mehanička čvrstoća zavisi od defekata u kompozitnoj mikrostrukturi. Poroznost je povezana sa kretanjem hemijskih supstance u material i iz njega, i kao posledica se javlja uticaj na njegovu postojanost. U sumpornom betonu, veći deo matriksa se sastoji od materijala obloženih sumporom (agregat i pinilo) i sumpora nagomilanog u prazninama između čestica.

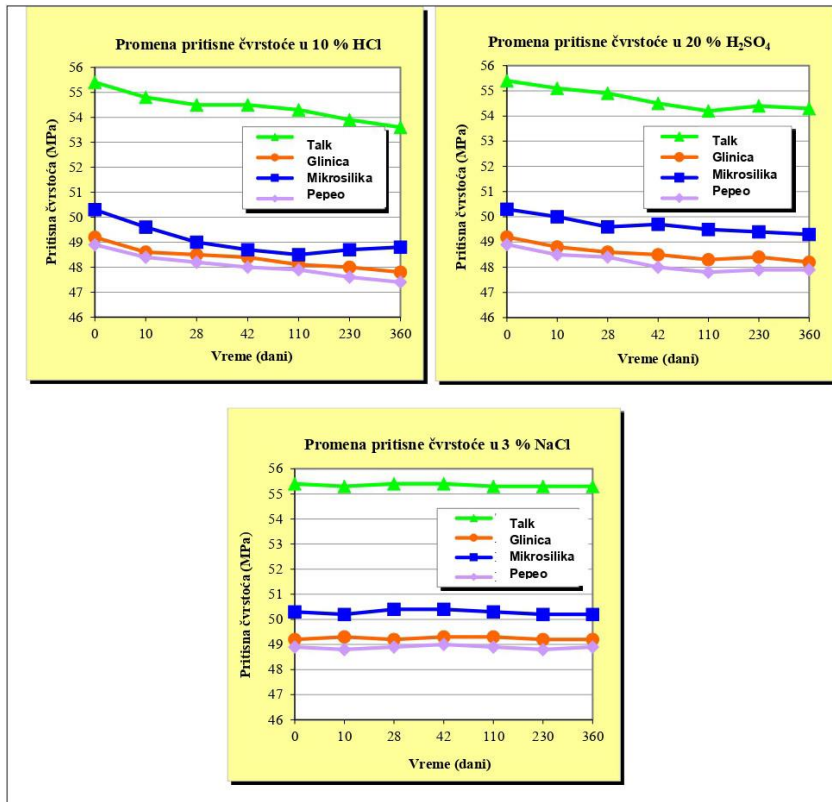


Figure 10. *Slika 7. Promena pritisne čvrstoće sumpornog betona sa različitim punilima u tri različite agresivne sredine*

Tokom izlaganja dejstvu kiseline, rastvaranje baznih i amfotermnih oksida izazvalo je povećanje poroznosti. Penetracija kiseline i stoga korozija bila je ograničena na površinu i otvorene pore koje nisu bile prevučene sumporom, što je rezultiralo blagim povećanjem poroznosti i blagim smanjenjem čvrstoće na pritisak. Tokom izlaganja dejstvu soli, povećana poroznost verovatno predstavlja razlog delimičnog odvajanja sumpora, agregata i punila usled rasta kristala natrijum hlorida. Pošto je penetracija natrijum hlorida ograničena samo na spoljnu površinu sumpornog betona [3], porast poroznosti je bio vrlo mali i stoga je gubitak pritisne čvrstoće praktično zanemarljiv.

3.2.2 Prividna poroznost sumprnog betona u kiseloj i slanoj sredini

Dobijeni rezultati, prikazani na dijagramima Slike 8 predstavljaju postojanost uzoraka sumprnog betona u zavisnosti od vrste punila i tipa agresivne sredine kojoj su izloženi, izraženi su kroz promenu prividne poroznosti u funkciji vremena. Kao što je i očekivano,

svi uzorci betona pokazuju porast prividne poroznosti nakon godinu dana izlaganja agresivnim sredinama.

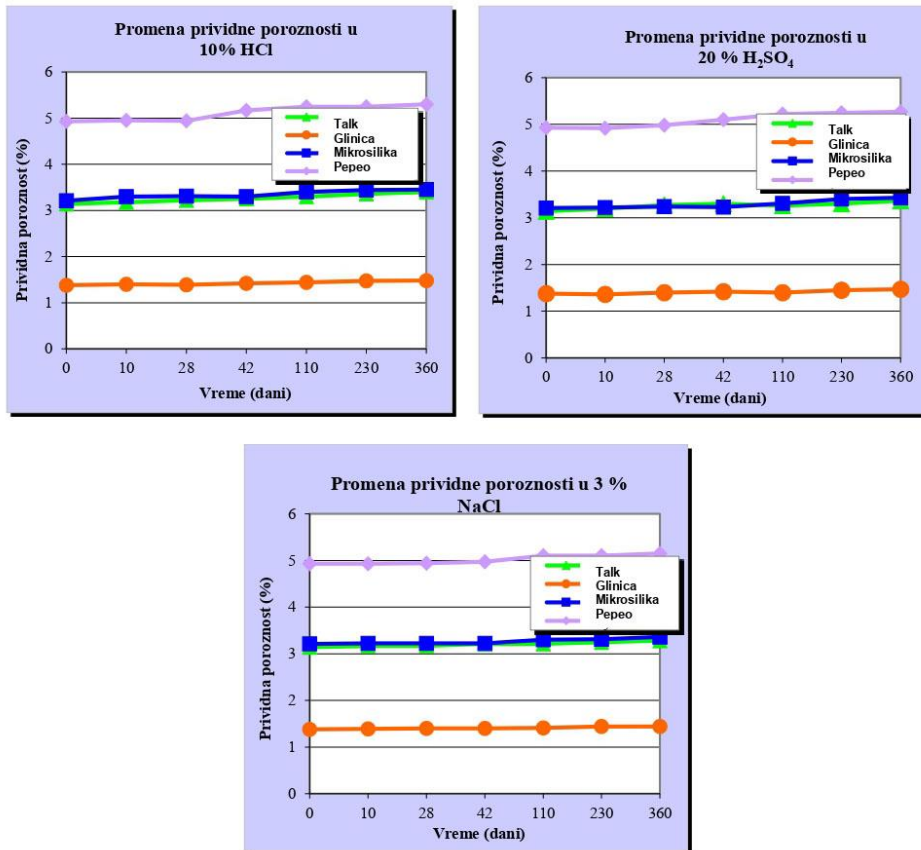


Figure 11. *Slika 8. Promena prividne poroznosti sumpornog betona sa razlicitim punilima u tri razlicite agresivne sredine.*

Očigledno je da su vrednosti prividne poroznosti bile najviše za sve uzorke nakon godinu dana držanja u HCl, nešto niže za uzorke izložene H₂SO₄, i značajno niže za uzorke potopljene u NaCl. Uzorci izloženi HCl pokazali su najveći porast prividne poroznosti od 7,3-8,3 %, zavisno od punila. Prividna poroznost uzoraka raste 6,5- 7,2 % nakon izlaganja u H₂SO₄. Uzorci sumpornog betona sa talkom su kod izlaganja u obe kiseline pokazali najveći stepen promene prividne poroznosti, za razliku od uzoraka sa glinicom kod kojih su promene bile najmanje. Razlike između tih konačnih vrednosti bile su ~1 % u HCl i ~ 0.7 % u H₂SO₄. Prividna poroznost raste ~ 4.5 % kod uzoraka izloženih NaCl. Pošto su međusobne razlike ovih promena između uzoraka zanemarljive, samo 0,3 % između najveće i najmanje vrednosti, može se smatrati da one ne potiču od vrste primenjenog punila. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da postoji tendencija porasta prividne poroznosti uzoraka sumpornog betona sa različitim punilima i da je ta tendencija

u skladu sa gubitkom čvrstoće na pritisak usled izlaganja agresivnim agensima. Najveći pad mehaničke čvrstoće i porast prividne poroznosti desili su nakon izlaganja u hlorovodoničnoj kiselini. Uzorci sumpornog betona sa glinicom kao punilom pokazali su veliki pad mehaničke čvrstoće u hlorovodoničnoj kiselini, dok je porast prividne poroznosti bio najmanji. Prema dobijenim rezultatima, dalja istraživanja obavljena su na uzorcima sumpornog betona sa glinicom kao punilom s obzirom da su ti uzorci pokazali usklađenost između gubitka mehaničke čvrstoće i porasta prividne poroznosti nakon samo 21 dana, dok je vreme izlaganja skraćeno na 180 dana.

3.2.3 Analiza slike

Tehnika analize slike primenjena je za praćenje površinskih razaranja tokom ispitivanja trajnosti uzoraka sumpornih betona. Kao dodatak klasičnom testu poroznosti, u ovom istraživanju, praćene su promene poroznosti usled hemijskog uticaja i analizom slike površine uzoraka. Makro analiza slike urađena je uzimajući u obzir ukupnu površinu uzoraka kako bi se pratila raspodela oštećenja na površini. Veoma je važno analizirati celu površinu uzorka, a ne samo njegov deo, jer je teško odrediti koji je deo reprezentativan za predviđanje ponašanja uzorka. Nivo površinske destrukcije definisan je kao odnos oštećene površine (P) prema površini pre ispitivanja otpornosti na kiseline (P_0) [20-22]. Dijagrami koji prikazuju neoštećenu površinu (P_{nd}) i stepen površinske degradacije (P/P_0) uzoraka sumpornog betona sa glinicom u 10% HCl prikazani su na Slici 9 [23].

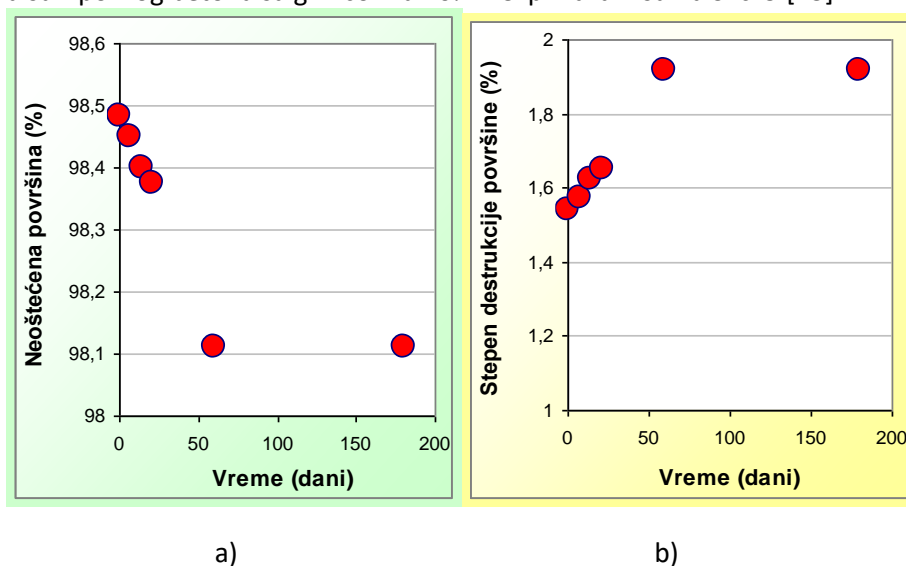
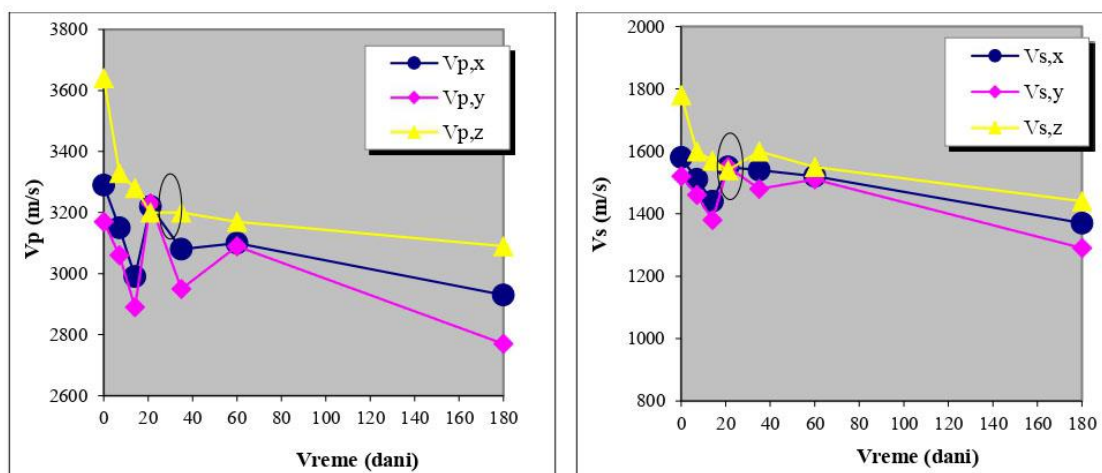


Figure 12. Slika 9. a) Neoštećena površina uzorka sumprnog betona sa glinicom u 10% HCl u funkciji; b) Nivo degradirane površine sumpornog betona sa glinicom u 10% HCl u funkciji vremena.

Određena oštećenja bila su prisutna na uzorcima sumpornog betona sa glinicom pre potapanja u 10 % rastvor HCl. Stepen površinske degradacije pre ispitivanja iznosio je 1,5 % i blago se povećao tokom držanja u kiselini, dok je 1,9 % iznosio nakon 180 dana. Detektovane površinske promene uzorka sumpornog betona mogu se povezati sa prethodno prikazanim rezultatima povećanja prividne poroznosti. Penetracija kiseline ograničena je na površinu i otvorene pore koje nisu bile prevučene sumporom, što je rezultiralo blagim porastom poroznosti. Tokom perioda od 180 dana, prividna poroznost se povećala sa 1,38 % na 1,46 %, što je u skladu sa blagim porastom degradacije površine.

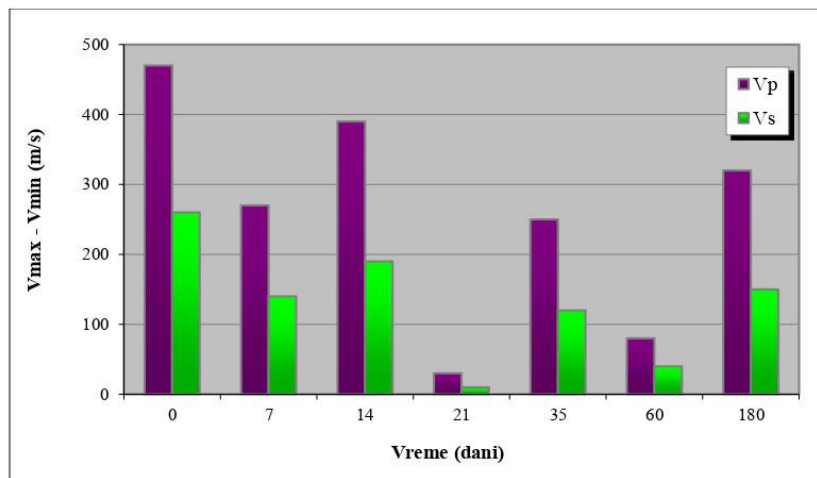
3.2.4 Brzina ultrazvučnog talasa

Merenje brzine prostiranja ultrazvučnog pulsa, longitudinalnih (V_p) i transverzalnih (V_s), korišćena je za praćenje unutrašnje degradacije materijala sa povećanjem vremena izlaganja kiselini. Rezultati promene brzine ultrazvučnog talasa u tri pravca (x, y, z) tokom vremena ispitivanja dati su na Slici 10.



Slika 10. Brzina prostiranja ultrazvučnog pulsog talasa prilikom prostiranja kroz uzorak sumpornog betona u funkciji vreme izlaganja agresivnoj sredini.

Prikazani rezultati ukazuju da je materijal bio vrlo stabilan tokom ispitivanja, jer degradacija brzine nije bila velika, iznosila je ispod 5 % na kraju ispitivanja, što znači da povećanje poroznosti nije bilo značajno. Ovi rezultati ukazuju da su uzorci pokazali odličnu otpornost na dejstvo kiseline. Na osnovu međusobnih razlika u vrednostima brzina ultrazvučnog pulsa u tri smeru, moguće je analizirati homogenost materijala. Razlike između maksimalnih i minimalnih vrednosti brzina ultrazvučnog pulsa prikazane su na Slici 11.

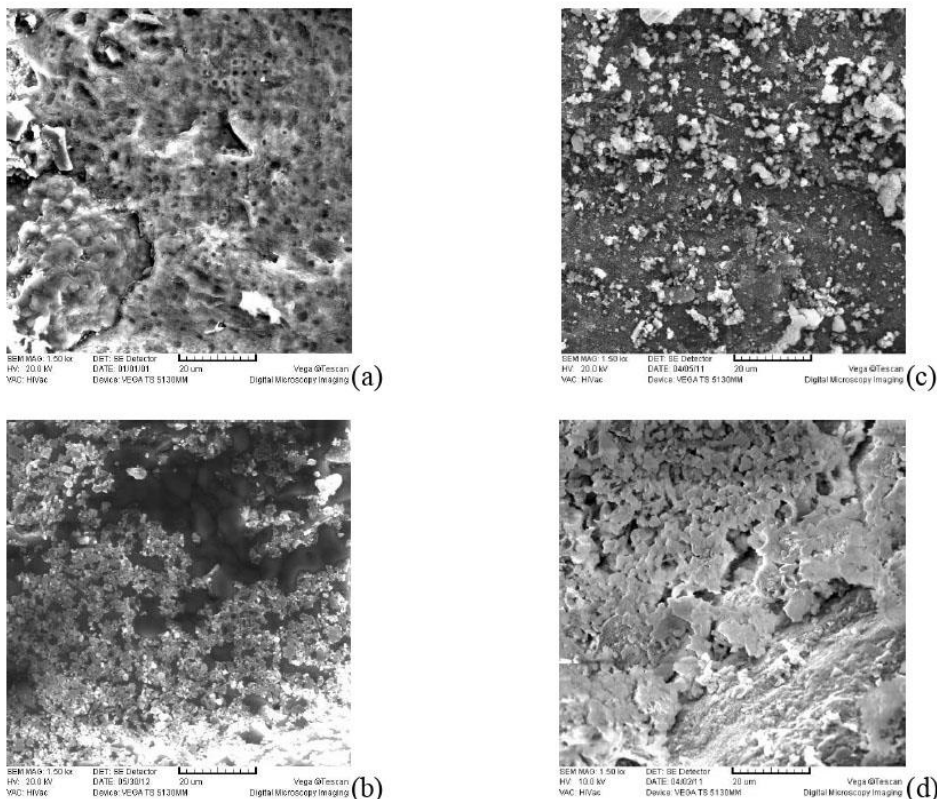


Slika 11. Razlike između maksimalnih i minimalnih vrednosti brzina ultrazvučnog pulsa.

Veće razlike između najviših i najnižih vrednosti brzine ultrazvučnog talasa netretiranih uzoraka u poređenju sa onima tretiranim 180 dana ukazuju da je materijal nakon izlaganja kiseline postao homogeniji. S obzirom da su te razlike za period izlaganja kiseline od 21 dana zanemarljive, materijal se može uslovno smatrati homogenim. U tom periodu izlaganja pritiska čvrstoća bila je najveća. Sve uočene promene homogenosti predstavljaju rezultat reorganiziranja strukture materijala izazvanog dejstvom kiseline.

3.2.5 SEM analysis

Imajući u vidu da je ispitivanje materijala povezano sa definicijom i kvantifikacijom strukture i homogenosti materijala, dalje ispitivanje strukture povećanom rezolucijom, u ovom slučaju pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa, bio je logičan korak. Za poređenje, strukturne razlike između uzoraka sumpornog betona i Portland cementnog betona, oba izložena dejstvu agresivnoj sredini 21 dan, date su na Slici 12. Analiza SEM snimaka sumpornog betona i Portland cementnog betona pokazuje dve različite promene materijala izazvane uticajem agresivnih agenasa. U slučaju sumpornog betona, vezivna faza (sumpor) je preuredila i uslovno homogenizovala strukturu. Kao rezultat izlaganja agresivnoj sredini, primećeno je sekundarno vezivanje agregata, koje je dodatno homogenizovalo materijal. Za razliku od sumpornog betona, početna struktura Portland cementnog betona je potpuno degradirana, pri čemu je faza veziva uništena usled uticaja hemijskih agenasa. Prikazana analiza slike dokazuje da za oba materijala postoje promene u strukturi na mikro nivou i da su rezultat interakcija sa agresivnim sredinom, što dovodi do različitih scenarija veka trajanja betona.



Slika 12. SEM snimci:(a) netretirani sumporni beton, (b) sumporni beton nakon izlaganja kiseline 21 dan,(c) netretirani Portland cementni beton, (d) Portland cementni beton nakon izlaganja kiseline 21 dan.

4. Zaključak

U ovom istraživanju prikazan je tehnološki postupak za dobijanje sumpornog betona korišćenjem sekundarnog sumpora, nusproizvoda iz procesa prerade nafte, kao vezivnog sredstva, peska kao agregata i raznih punila. Modifikacija sumpora izvedena je cikličnim ugljovodonikom, diciklopentadienom. Praćeno je ponašanje dobijenih uzoraka sumpornog betona u tri agresivne sredine u zavisnosti od vremena. Rezultati mehaničkih ispitivanja pokazali su da sumporni beton ima zadovoljavajuća svojstva koja je zadržao i nakon šest meseci izlaganja agresivnim agensima. Analiza slike pokazala je zanemariljve površinske promene koje su u skladu sa blagim povećanjem poroznosti tokom izlaganja agresivnoj sredini. Ultrazvučna ispitivanja su pokazala prisustvo značajnih promena homogenosti strukture tokom izlaganja dejstvu agresivnih agenasa. Skenirajuća elektronska mikroskopija je pokazala reorganizaciju strukture tokom izlaganja dejstvu agresivnih agenasa, što se manifestovalo kao povećana homogenost strukture. Može se zaključiti da je adekvatnim tehnološkim postupkom i odabirom početnih komponenata

dobijen sumporni beton zadovoljavajućih mehaničkih svojstava i otpornosti na agresivne sredine. Dobijeni rezultati mogu se koristiti za pronalaženje novih mogućnosti primene sumpornog betona kada je potrebna velika otpornost na korozivno dejstvo okoline.

References

- [1] <http://sulfur.nigc.ir>.
- [2] J. A. Ober, Materials Flow of Sulfur, Open-File Report 02-298, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Reston, VA.
- [3] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Sulfur concrete for the construction industry, A Sustainable Development Approach, J. Ross, USA (2010).
- [4] M. Vlahović, Doktorska disertacija, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2012.
- [5] <https://www.statista.com/statistics/1031181/sulfur-production-globally-by-country/>.
- [6] V. Vidojkovic, A. Brankovic, Lj. Tešmanovic, T. Boljanac, M. Vlahovic, "Tehnološki postupak nanošenja hidroizolacionih i antikorozionih premaza na bazi sekundarnog sumpora", Poboljšani tehnološki postupak, ITNMS, Beograd (2005).
- [7] M. Vlahovic, T. Boljanac, V. Vidojkovic, N. Đorđević, "Tehnološki postupak sumporne aglomeracije pepela termoelektrana i uklanjanje submikronskih čestica pepela", Poboljšani tehnološki postupak, ITNMS, Beograd (2005).
- [8] V. Vidojkovic, N. Đorđević, M. Vlahovic, T. Boljanac, S. Martinovic, Vezivanje letećeg pepela iz termo-elektrana elementarnim sumporom dobijenim u procesu rafinacije nafte; Upisan u Registar patenata Zavoda za intelektualnu svojinu pod brojem 52159, rešenjem broj 2012/3644 a-2006/0513, 17.V2012.
- [9] F. A. López, M. Gázquez, F. J. Alguacil, J. P. Bolívar, I. García-Díaz, I. López-Cotob, Micro encapsulation of phosphor gypsum into a sulfur polymer matrix: Physico-chemical and radiological characterization, *Journal of Hazardous Materials* 192: 234-245(2011).
- [10] ACI Committee 548, Guide for mixing and placing sulfur concrete in construction, ACI Materials Journal, American Concrete Institute (1988).
- [11] ACI Committee 548, Guide for mixing and placing sulfur concrete in construction, ACI 548.2R-93, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI (1993).
- [12] W.L. Sheppard Jr., Sulfur Mortars, In: Corrosion and Chemical Resistant Masonry Materials Handbook (Edited by W. L. Sheppard Jr.), Noyes Publications, 222-229 (1986).
- [13] A. H. Vroom, Sulfur concrete goes global, *Concrete International*, 20 (1): 68-71 (1998).
- [14] N. Đorđević, T. Boljanac, V. Vidojković, M. Vlahović, A. Branković, S. Martinović, Modification of secondary sulfur from oil refining process by dicyclopentadiene and application of obtained modified sulfur, Patent (2010) 53412.
- [15] S. Banerjee (1998). Monolithic refractories. Westerville: The American Ceramic Society, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- [16] M. Vlahovic, S. Martinovic, T. Boljanac, P. Jovanic, T. Volkov Husovic, Durability of sulfur concrete in various aggressive environments, *Constr. Build. Mater.* 25, (2011) 3926.
- [17] Methods of testing cement- Part 1: Determination of strength (2008). Serbian standard SRPS EN 196-1, 2008.
- [18] Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete. (2006). *ASTM C, 642-06*.
- [19] ACI Committee 548, Guide for Mixing and Placing Sulfur Concrete in Construction, Report 548.2R-93, (American Concrete Institute), Farmington Hills, Mi (1993).