

BETOANE POLIMERICE CU CENUȘĂ DE TERMOCENTRALĂ. ANALIZA MORFOLOGICĂ PE BAZA MICROSCOPIEI ELECTRONICE CONCRETE POLYMER WITH FLY ASH. MORPHOLOGIC ANALYSIS BASED ON SCANNING ELECTRON MICROSCOPIC OBSERVATIONS

MARINELA BĂRBUȚĂ^{1*}, MARIA HARJA², DĂNUȚ BABOR¹

¹ Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Construcții, Bdul. Mangeron nr. 43., Iași, România, 700050,

² Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Bdul. Mangeron nr. 71, Iași, România, 700500

Dezvoltarea unor noi materiale polimerice cu cenușă de termocentrală oferă noi perspective științifice și tehnologice datorită proprietăților deosebite ale acestora. Aceste proprietăți se obțin fie datorită mărimii reduse a particulelor de cenușă, fie datorită structurii și proprietăților zonelor de contact ale granulelor de cenușă. S-a preparat beton polimeric din rășină epoxidică, cenușă de termocentrală și agregate fine și grosiere pentru evaluarea influenței dozajului de rășină și de cenușă asupra microstructurii și densității, pentru diferite amestecuri. În lucrare sunt prezentate: caracterizarea cenușii de termocentrală și analiza microstructurii betoanelor polimerice ale căror compoziții au fost studiate experimental.

The development of new polymer materials with fly ash offers new scientific and technological perspectives due to the specific interesting physical properties of these materials. These properties derive either from their reduced grain size or from the structure and properties of the grain boundaries, which constitute a significant volume fraction. Polymer concrete realized of epoxy resin, fly ash and crushed fine and coarse aggregates has been prepared for assessing the influence of fly ash and resin dosage on the microstructure and density, for different combinations. In the paper are presented fly ash characterization and microstructure of polymer concrete obtained for mixes studied in the experimental program.

Keywords: fly ash, organic polymer (epoxy resin), polymer concrete, electronic microscopy, other characterizations

1. Introducere

Reziduul anorganic din procesul de ardere a combustibililor este cunoscut sub denumirea de subprodus de la arderea combustibililor, sau mai simplu, cenușă. Subprodusele rezultate prin arderea combustibililor în SUA și Europa sunt estimate a fi în jur de 115 milioane tone pe an. O mare parte din aceste produse sunt cenușă (FA). În 1998, American Coal Ash Association [1] a raportat că în USA au rezultat 74,9 milioane tone produse de ardere (60% cenușă zburătoare, 15% cenușă de la bază, 1% zgură și 24% produse de la desulfurarea gazelor). Asociația Europeană pentru utilizarea subproduselor din centralele termoelectrice (ECOBA) a raportat că în Europa, în 1999, au rezultat 38,5 milioane tone de cenușă [2].

Utilizarea cenușii prezintă importante implicații economice și de protecția mediului. Se cunoaște că o tonă de cenușă utilizată pentru înlocuirea a o tonă de ciment duce la o economie de un baril de petrol. Utilizările cenușii sunt următoarele [3, 4]: obținerea de ciment și betoane, producerea cărămidilor, a agregatelor ușoare și a

1. Introduction

The inorganic residues resulted from coal combustion processes are known as 'coal combustion by-products' or more simple fly ash (FA). Coal combustion by-products production in USA and EU is estimated in around 115 million tons per year. A large portion of this production is accounted for the coal fly ash (FA). As reported by the American Coal Ash Association [1], in 1998, 74.9 million tons of CCBs were produced in USA (60% fly ash, 15% bottom ash, 1% boiler slag, and 24% FGD materials). ECOBA reported a CCB production for Europe in 1999 of 38.5 million tons fly ash [2].

The use of coal fly ash has important economical and environmental implications. Thus, it is known that a ton of fly ash used to replace a ton of cement saves the use of an equivalent of nearly one barrel of oil. Bulk and agglomerate utilization is classically differentiated as follows [3, 4]: agglomerate applications, such as cement and concrete manufacturing, production of bricks and light weight aggregates and refractory materials,

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: +40 722363505 , e-mail: danbabor@yahoo.com

materialelor refractare, aditivi pentru industria ceramică, ca bază pentru șosele și căi ferate, trotuare, material de umplutură în activitățile de minerit și amendament pentru sol. O mare parte din cenușă este utilizată în industria construcțiilor, dar există încă mari cantități depozitate pe sol.

ECOBA [2] a raportat că în cadrul Uniunii Europene, în industria construcțiilor, se utilizează în jur de 44% din cenușă. Cu toate acestea, 37% în Europa și 70% în America din produsele arderii sunt încă depozitate.

În România, anual rezultă cantități mari de cenușă, deoarece sistemul energetic este supradimensionat și se utilizează combustibili inferiori. În 1980 s-au produs 15 milioane de tone de cenușă, iar în 1985 au rezultat 30 milioane de tone. După 1990, cantitatea de cenușă a scăzut datorită scăderii consumului de electricitate.

În Iași funcționează o centrală termică tip I (CET II Holboca), cu o capacitate de 610 MW, pe bază de combustibil solid. În 2004, consumul de combustibil a fost de 115150 tone, iar în 2005, consumul a fost de 187903 tone (Autorizația Integrată de Mediu 10/10.05.2006). Un calcul estimativ arată că anual, pentru 18,88% balast, rezultă în jur de 21740 tone de cenușă. În ultimii 20 de ani, în această zonă, au rezultat aproximativ 500 milioane tone de cenușă, din care o cantitate mică a fost valorificată. Cenușă neutilizată este depozitată. Pe baza deciziei 349/2005 privind depozitarea deșeurilor SC CET Iași S.A. – CET Iași II, până în 31.12.2013, are obligația să oprească evacuare hidraulică a cenușii. În acest context noi domenii de utilizare a cenușii reprezintă o cerință de progres.

Cenușă de termocentrală, alături de alte tipuri de deșeuri sau produse secundare, cum ar fi: silicea ultrafină, zgura, deșeurile de lemn, etc. este folosită în industria materialelor de construcție (la prepararea betonelor obișnuite sau performante, [5], în compoziția cimenturilor [6], ca adaos sau înlocuitor de parte fină în betonele polimerice, [7-8], etc).

În lucrare sunt prezentate rezultatele experimentale efectuate pe betoane polimerice preparate din rășină epoxidică, cenușă de termocentrală și agregate. S-a utilizat cenușă rezultată la CET Iași (denumită cenușă, FA) în vederea valorificării. Sunt analizate efectele dozajului de rășină și cenușă de termocentrală asupra microstructurii și densității betonului polimeric.

2. Program experimental

2.1. Materiale

Pentru prepararea betoanelor polimerice au fost folosite următoarele materiale:

- Rășină epoxidică, produsă de Policolor S.A București care în combinație cu întăritorul formează liantul betonului polimeric.

and additives for the ceramic industry; bulk applications, such as road and rail bases, pavements, land filling in mining activities, and soil amendment material. Although a large proportion of global FA is used by the building industry, there is still a proportion which is disposed of in ponds or landfills.

European Association for Use of the By-products of Coal-Fired Power Stations [2] reported that, within the EU, the utilization of bottom and fly ash in the construction industry is currently about 44%. However, 37% of the European and 70% of the American CCBs production is still stored in disposal sites.

In Romania annually great FA quantities resulted, because the energetic system is oversized and the coal is inferior. In 1980 resulted 15 millions tons of FA and in 1985 30 millions tons were obtained. After 1990 the FA quantities decrease because the electricity consumption decreases.

In Iași there is a thermal power station type I (CET II Holboca), with 610 MW capacity, based on the solid coal (energetic pit coal). In 2004 the consumption of coal was 115150 tons and in 2005 the consumption was of 187903 tons (Integrated Authorization of Environment 10/10.05.2006). An estimative calculus indicated, for 18.88% ballast that annually resulted around 21740 tons FA. In the last twenty years in this area resulted approximately 500 millions tons of FA, from that a small part was capitalized. The unused FA is stored. On the base of Decision 349/2005 regarding wastes disposal SC CET Iași S.A. – CET Iași II is compelled that before 31.12.2013 to stop hydraulic disposal of FA. In this context, new potential applications have been developed or are in the progress of development.

The fly ash and other types of by-products such as: silica fume, slag, wood waste, etc., are used in building materials industry (for preparing ordinary or performant concrete [5], in cement composition [6], as addition in polymer concrete [7 - 8], etc.).

The paper presents the experimental results obtained on polymer concrete prepared with epoxy resin, fly ash and aggregates. The fly ash from Power Plant Holboca Iasi was investigated (that was named fly ash, FA). The effects of resin and fly ash dosage on the microstructure and density of polymer concrete are analysed.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

For preparing polymer concrete the following materials were used:

- epoxy resin, produced by Policolor S.A Bucharest, which in combination with the hardener forms the binder of the polymer concrete.
- fly ash from Thermal Power Station Holboca

- Cenușă de termocentrală de la Centrala termică Holboca Iași, rezultată prin arderea cărbunelui, notată proba 1 și proba 2.
- Agregate concasate, în două sorturi: 0-4 mm (Sort I) și 4-8 mm (Sort II), obținute din piatră de râu.

2.2. Analiza chimică. Termogravimetrie și Spectroscopie IR

Analiza chimică s-a efectuat conform SR EN 450-2:2006 [9]. Pierderile la calcinare au fost efectuate în intervalul 100-1600°C utilizând un cuptor electric.

Analiza termogravimetrică a fost efectuată cu un derivatograf MOM Budapest Q-1500 – TG și DTG.

Spectrele IR au fost înregistrate în intervalul 400-4000 cm^{-1} cu spectrometrul DIGILAB FTS 2000 FT-IR utilizând ca matrice KBr. Rezoluția de 2 cm^{-1} a fost utilizată pentru ambele probe.

2.3. Dimensiunea particulelor și morfologia

Distribuția granulometrică a cenușilor a fost efectuată cu analizor laser tip SALD-7001, echipat cu laser. Particulele au fost măsurate în intervalul 15 nm (0,015 μm) la 500 μm . Probele analizate au fost dispersate în apă deionizată utilizând hexametafosfat de sodiu și o baie cu ultrasunete.

Pentru a investiga morfologia particulelor s-a utilizat un microscop electronic (SEM) Vega Tescan. Probele au fost acoperite la suprafață cu un strat de argint.

2.4. Obținerea betoanelor polimerice

În acest studiu s-au realizat cincisprezece compoziții de beton. Conținutul de rășină epoxidică a variat de la 12,4 la 18,8%; conținutul în cenușă a variat în intervalul 6,4 % 12,8%. Dozajele corespund caracteristicilor de lucrabilitate impuse a amestecurilor. De asemenea, au fost variate dozajele de agregat. Compozițiile sunt prezentate în lucrări anterioare [10].

Betoanele polimerice având diferite compoziții au fost preparate prin amestecarea cantităților necesare de liant (rășină epoxidică plus întăritor) pentru început cu agregatele, după care cenușa (filerul) a fost adăugată încet sub amestecare mecanică [11]. Pe betonul întărit au fost determinate densitățile și s-au efectuat studii de microstructură (morfologice).

3. Rezultate și discuții

3.1. Caracterizarea cenușii

Cenușa de termocentrală este o pulbere fină, formată în special din particule sferice, produsă în timpul arderii combustibililor pulverizați. Cenușa este formată în special din SiO_2 și Al_2O_3 și are proprietăți puzolanice. Culoarea cenușii poate varia de la gri la negru depinzând de cantitatea de cărbune nears [12].

Iași, resulted after combustion of pit coal was labelled as follows: sample 1 and sample 2.

- crushed aggregates of two grades 0-4 mm (Sort I) and 4-8 mm (Sort II), obtained from river stone.

2.2. Chemical Analysis, Thermogravimetric and IR Spectroscopy

Chemical analysis was performed according to SR EN 450-2:2006 [9]. Losses on ignition were performed by calcinations using an electrical furnace in the range 100-1600°C.

The thermogravimetric analysis were performed with a MOM Budapest Q-1500 Thermogravimeter - TG and DTG.

The infrared spectra were recorded in the mid-infrared region (400-4000 cm^{-1}) in a DIGILAB FTS 2000 FT-IR spectrometer using KBr discs as matrices. A spectral resolution of 2 cm^{-1} was used for both samples.

2.3. Particle Size and Morphology

Particle size distribution of FA was performed with laser diffraction particle size analyzer SALD-7001 equipped with violet laser. That measured particle size in range from 15 nm (0.015 μm) to 500 μm . The test samples were dispersed in de-ionised water using sodium hexametaphosphate and ultrasonic disagglomeration.

Scanning electron microscope (SEM) Vega Tescan analysis running at 30 kV and selenium detectors were used to investigate particles morphology. An Ag sputter coating was applied on the surface of the specimens to provide greater depth of image.

2.4. Obtaining of Polymer Concrete

In total, fifteen compositions were used in this study. The dosage of epoxy resin range from 12.4 to 18.8% and the fly ash content range from 6.4 to 12.8%. The dosages correspond to the workability conditions of the mixtures. Also the dosage of aggregates was varied. The compositions are given in former papers [10].

The polymer concrete of different compositions was prepared by mixing required quantities of epoxy resin firstly with aggregates, than with the filler (fly ash) that was added slowly in a mechanical mixer [11]. On hardened concrete were determined the densities and morphologic studies were made.

3. Results and discussions

3.1. Fly Ash Characterization

Fly ash is a fine-grained powder, which is mainly composed of spherical glassy particles, produced during the combustion of pulverized coal. Fly ash has pozzolanic properties and consists essentially of SiO_2 and Al_2O_3 . The colour

Posibilitățile de utilizare a cenușii pentru a obține noi tipuri de materiale cu rășină epoxidică sunt justificate de proprietățile pe care le posedă [13 - 15]. Greutatea specifică a cenușii se situează, în mod normal, în intervalul 2100 - 3000 kg/m³, iar suprafața specifică (măsurată cu permeabilimetrul Blaine) poate varia de la 170 la 1000 m²/kg [16].

Compoziția chimică a cenușii depinde de compoziția chimică a combustibilului. Compoziția mineralogică poate varia considerabil cu originea combustibilului și este de asemenea influențată de finețe și de condițiile de ardere a acestuia [17 - 19]. Cei mai importanți componenți ai cenușii sunt silicea, oxidul de aluminiu, oxidul de fier, oxidul de calciu și cantități variabile de carbon, care sunt măsurate prin pierderile la calcinare (PC) (tabelul 1). În tabelul 1 sunt prezentate o serie de date privind compoziția chimică și unele proprietăți fizice ale cenușii utilizată în experimentări.

of fly ash can vary from grey to black, depending on the amount of unburned carbon in the ash [12].

The possibilities to use the ash in order to obtain new types of materials with epoxy resin result from its properties [13 - 15]. The specific gravity of fly ash usually ranges from 2100 to 3000 kg/m³, while its specific surface area (measured by the Blaine air permeability device) may range from 170 to 1000 m²/kg [16].

The chemical composition of fly ash depends on the coal composition, while its mineralogical composition may vary considerably from the original matter and is also a function of the fineness of the coal and the combustion operation [17, 18, 19]. The main components of coal fly ash are silica, alumina, iron oxide and calcium oxide, with variable amounts of carbon, as measured by the loss on ignition (LOI) (Table 1). In Table 1 there are presented some elements of chemical composition and some physical pro-

Tabelul 1

Caracterizarea selectivă a cenușii utilizată în experimentări / *The selective characterization of fly ash used in the experiments*

Compoziția chimică și proprietăți / <i>Chemical composition and Properties</i>	Proba 1 / <i>Sample 1</i>	Proba 2 / <i>Sample 2</i>
SiO ₂	58.83	48.82
Al ₂ O ₃	32.62	24.47
Fe ₂ O ₃	3.44	3.871
CaO	7.52	7.44
MgO	1.075	0.759
SO ₃	1.538	2.601
Pierderi la calcinare / <i>Loss on ignition 700°C, %</i>	0.4005	5.82-6.47
Pierderi la calcinare 1200°C –total pierderi, % / <i>Loss on ignition 1200°C – total, %</i>	2.52	12.579
Umiditate / <i>Humidity, 105°C</i>	0.0268	15.84
Densitate / <i>Density (kg/m³)</i>	2124.18	1954
Densitatea în vrac / <i>Bulk Density (kg/m³)</i>	710	685
Sprafața specifică Blaine / <i>Specific surface Blaine (m²/kg)</i>	647.32	563.1
Unghiul de taluz natural / <i>Natural angle</i>	41.74	40.2

Compoziția chimică obținută pentru cenușă este în acord cu datele din literatură [20]. Pierderea la calcinare, ca măsură a cantității de cărbune rămas nears în cenușă, este una dintre cele mai importante caracteristici chimice. Criteriul utilizat pentru utilizarea cenușii în betoane este ca pierderile la calcinare (PC) să fie mai mici de 7%. În acest caz pentru obținerea betoanelor polimerice se poate utiliza cenușa notată ca proba 1.

Pentru a stabili mai exact conținutul în carbon s-a efectuat analiza termogravimetrică, respectiv TG și DTG [20]. Rezultatele obținute demonstrează că proba 1 are pierderi de 2,53% (inclusiv umiditate), în acord cu pierderile la calcinare prezentate în tabelul 1, în timp ce pentru proba 2, pierderile au fost de 12,6% (proba umedă).

Analiza chimică a permis determinarea unor componenți oxidici din probă, fără a oferi informații despre „compoziția mineralogică” a cenușii. Pentru aceasta s-a efectuat analiza de spectroscopie în infraroșu. Spectrele obținute sunt prezentate în figura 1.

properties of the fly ash used in experiments.

Chemical composition for these ashes is in according with literature data [20]. The loss on ignition, that measures the amount of unburned carbon remaining in the fly ash, is one of the most significant chemical properties of fly ash. The criterion for using it in concrete is that LOI to be under 7.0%. In this case for polymer concrete can be used the fly ash noted with sample 1.

For elucidate this aspect a thermogravimetric analysis was performed, respectively the TG and DTG [20]. The obtained experimental data demonstrate that sample 1 presents losses of 2.53% (including humidity), in accordance with loss on ignition, presented in Table 1, while for sample 2 the loss was 12.6% (dried sample).

The chemical analysis allows the determination of some oxide compounds in the samples without offering any information about „mineralogical” composition of the ash. For this infrared spectroscopy was performed. The obtained spectra are presented in Fig. 1.

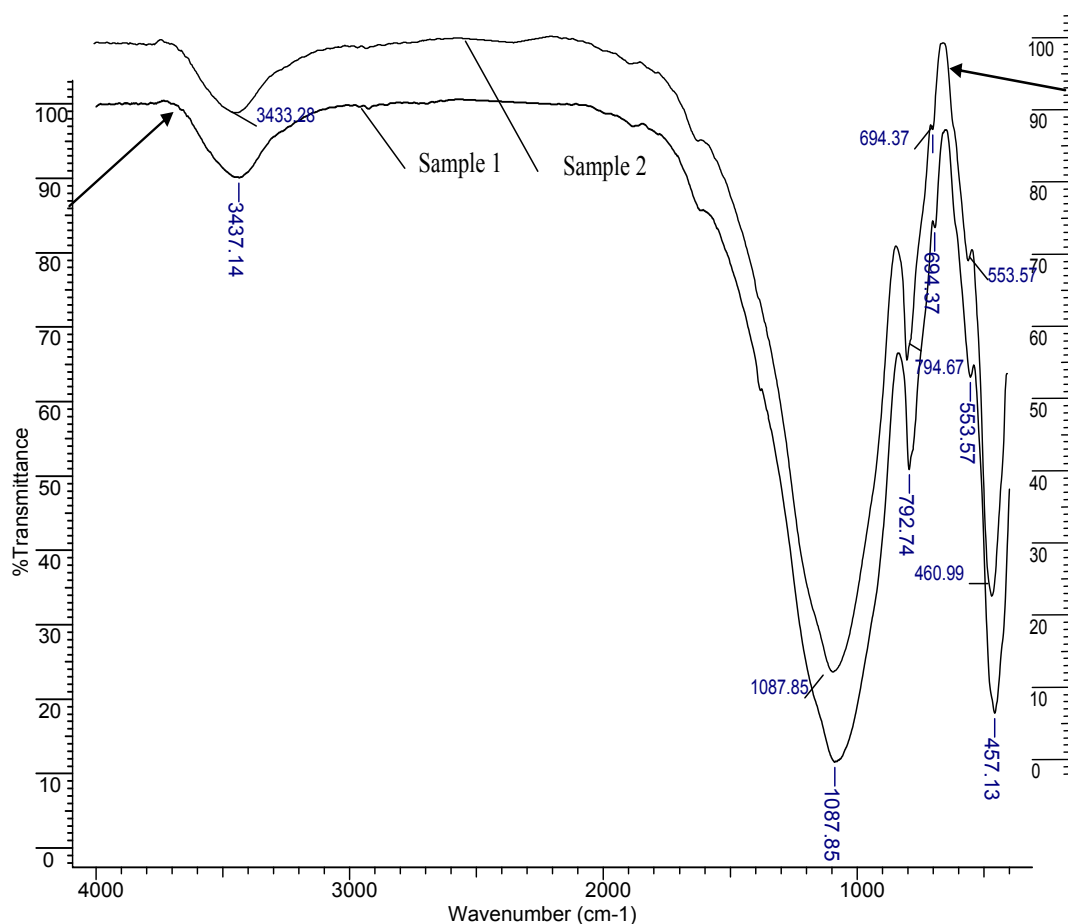


Fig. 1 - Spectrele IR pentru probele 1 și 2 / The IR spectra for samples 1 and 2.

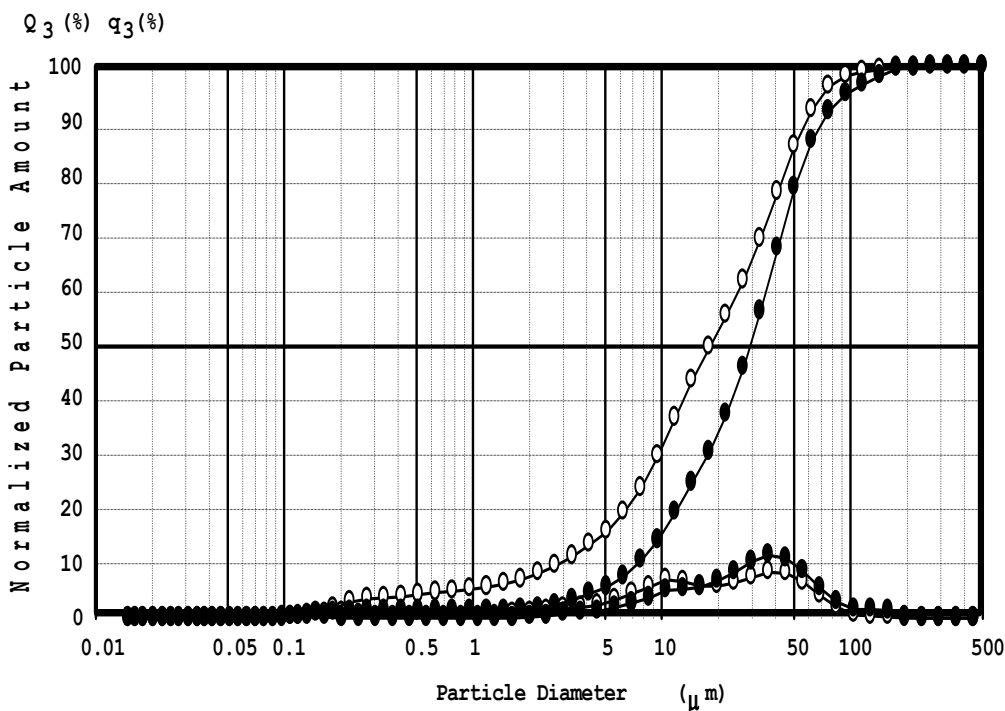


Fig. 2 - Curbele de distribuție granulometrică laser: ● - proba 2, O - proba 1 / Laser particle size distribution curves: ● - sample 2, O - sample 1.

Diferențe între probe se constată și în spectrele IR. Spectrele sunt identice în ceea ce privește componenții de bază, în schimb în cazul

The difference between the samples is also marked in the IR spectra. The IR are similar as regarding the picks for the base compounds,

probei 2 apare picul corespunzător carbonului. Analizând datele din figura 1 se observă că probele de cenușă conțin compuși: cuarț (457 cm^{-1}), caolin ($453\text{-}457\text{ cm}^{-1}$), illit (457 cm^{-1}), carbon și cantități apreciabile de aluminosilicați amorfii ($1084\text{-}1091\text{ cm}^{-1}$) în bună concordanță cu datele din literatură [21].

Domeniile de utilizare ale cenușii sunt influențate de diametrul mediu al particulelor, de aceea s-a analizat distribuția granulometrică, iar datele obținute sunt prezentate în figura 2 din care reiese că proba 1 conține 83-91% particule mai mici de $40\text{ }\mu\text{m}$, în timp ce proba 2 conține 60-65% particule mai mici de $40\text{ }\mu\text{m}$ [22, 23].

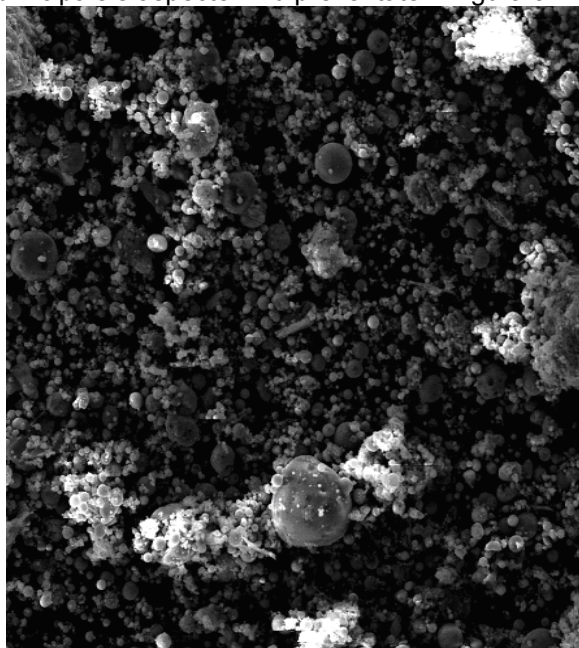
Distribuția granulometrică a fost efectuată și prin cernere uscată, analiza fracțiilor granulometrice demonstrând că particulele de carbon au un interval redus de distribuție. Analizând fracțiile granulometrice pentru proba 2 s-a constatat că particulele de carbon au preponderent diametre mai mari de $80\text{ }\mu\text{m}$, aceasta a condus la ideea de a stabili pierderile la calcinare pentru fiecare clasă granulometrică. Rezultatele experimentale au demonstrat că proba cu granule cu diametrul peste $90\text{ }\mu\text{m}$ are un conținut de carbon de 27,54%, dar aceasta reprezintă doar 5% din masa probei de cenușă; proba cu diametrul granulelor cuprins între $80\text{-}90\text{ }\mu\text{m}$ are 23,9% carbon. Cel mai mic conținut în carbon s-a găsit în fracția cu particule mai mici de $45\text{ }\mu\text{m}$, aceasta fiind de numai 4,81%. În acest caz utilizarea cenușii în proba 2 este posibilă dar numai fracția sub $45\text{ }\mu\text{m}$ (separată prin sitare). Conținutul mare în carbon se explică prin condițiile improprii de ardere [22].

Observațiile electrono-microscopice au arătat diferențele dintre probele de cenușă, principalele aspecte fiind prezentate în figura 3.

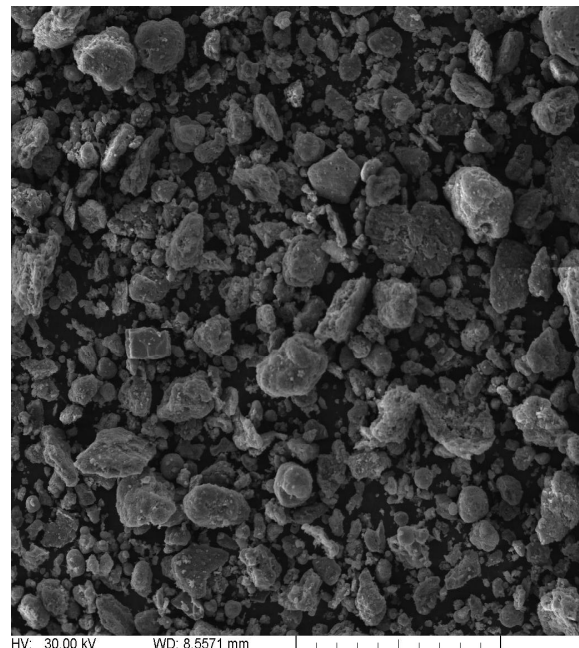
differences appear in the case of sample 2 thought carbon pick. Analyzing the data from Fig. 1 it was observed that the ash samples contain compounds like: quartz (457 cm^{-1}), kaolin ($453\text{-}457\text{ cm}^{-1}$), illit (457 cm^{-1}), carbon, and an appreciable content of amorphous aluminosilicates ($1084\text{-}1091\text{ cm}^{-1}$) in according with literature data [21].

The use domains of fly ash are influenced by the medium particles diameter and for this reason the particle size distribution was analyzed; the obtained data are presented in Fig. 2, from which it can see that sample 1 contains 83-91% particles smaller than $40\text{ }\mu\text{m}$, while the sample 2 contains 60-65% particles smaller than $40\text{ }\mu\text{m}$ [22, 23].

The particle size distribution was also made by dry sieving. The analysis of granulometric fractions shows that carbon particles have a narrow domain of distribution. Analyzing the granulometric fractions of sample 2 it was observed that the carbon particles mainly have diameters higher than $80\text{ }\mu\text{m}$ that offers the idea of establishing the loss on ignition for each granulometric class. The experimental results shown that the fraction with particles diameter over $90\text{ }\mu\text{m}$ has a carbon content of 27.54%, but this represents only 5% from the mass of fly ash; the fraction with particles diameter between $80\text{-}90\text{ }\mu\text{m}$ has 23.9% carbon. The smallest carbon content was found in the fraction with particles smaller than $45\text{ }\mu\text{m}$, this being only 4.81%. In this case the use of fly ash sample 2 is possible, but only the fraction under $45\text{ }\mu\text{m}$. The high content of carbon is explained by the improper conditions of burning [22]. The scanning electronic microscopy observations also revealed differences between



Sample 1



Sample 2

Fig. 3 - Microscopie electronică cu baleaj pentru probele 1 și 2 de cenușă / Scanning electronic microscopy for fly ash, samples 1 and 2.

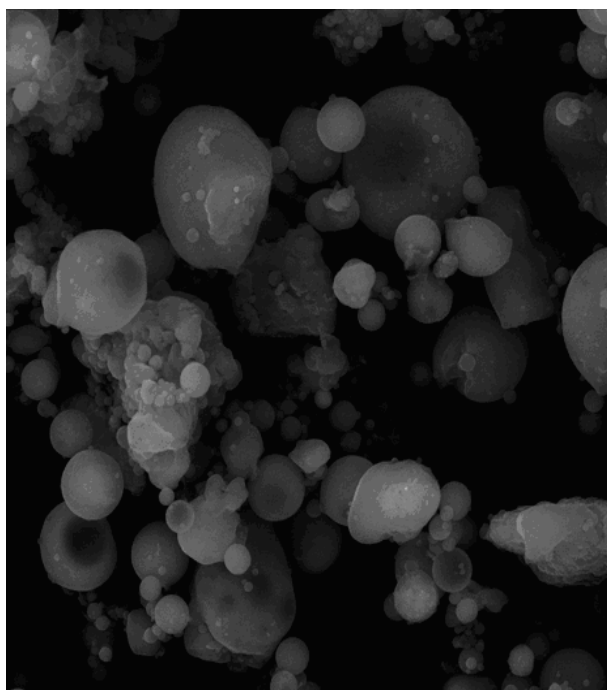
Din figura 3 se observă că proba 1 are particule sferice în acord cu datele din literatură [4, 16, 19, 22, 24].

Proba 2 prezintă particule de formă neregulată cu diametrul echivalent mai mare decât al cenușii din proba 1, fiind diferită de datele prezentate în literatură. Imaginile din figura 4 confirmă că proba 1 are particule de formă sferică, cu rare particule de formă neregulată, care pot fi silice sub diverse forme [25].

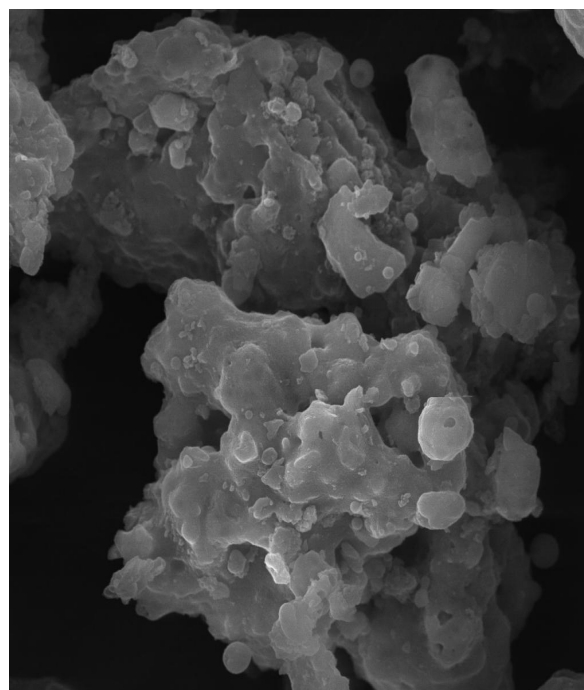
Proba 2 de cenușă prezintă particule de formă neregulată, cu aglomerări, fapt ce sugerează utilizarea cu prudență a acesteia în betoane polimerice.

the fly ash samples, the main appearances being presented in Fig. 3.

From Fig. 3 it can observe that sample 1 has spherical particles in accordance with the literature information [4, 16, 19, 22, 24]. Sample 2 presents particles of irregular shape, which have equivalent diameter higher than those of sample 1, being different of what the specialty literature presents. The microscopic images from Fig. 4 confirm that the sample 1 has particles with spherical shape; with rarely particles of irregular shape, which can be assigned to different phases of silica [25].



Sample 1



Sample 2

Fig. 4 - Microscopie electronică cu baleaj pentru probele 1 și 2 de cenușă la 20μm / Scanning electronic microscopy for samples 1 and 2 at 20μm.

3.2. Microstructura betonului polimeric

În figura 5 se prezintă suprafața betonului polimeric obținut din rășină epoxidică și agregate, fără cenușă (notat BP).

Din figură în masa betonului polimeric se observă prezența unui mare număr de goluri având diametrul maxim de 0,35 mm. Cu creșterea dozajului de rășină crește numărul de goluri, dar diametrul acestora scade la 0,2 mm.

Totodată, se pot observa, din figura 5b, dislocări în masa de rășină. Pentru dozaje mai mari de 15,6% rășină se constată aglomerarea acesteia (fig.5d).

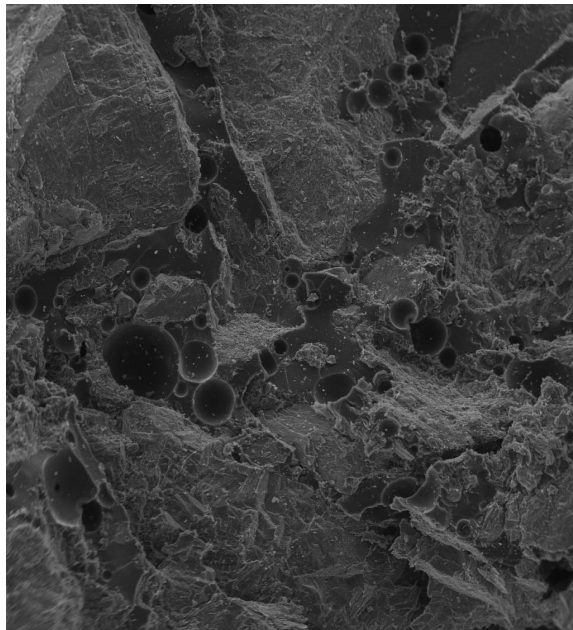
Pentru probele de beton polimeric cu 6,4% cenușă de termocentrală (notate BPF), având dozaje de rășină cuprinse între 12,4% și 18,8%, s-a efectuat analiza SEM la 500 μm pentru a stabili influența conținutului de rășină și de cenușă (fig. 6).

The sample 2 of fly ash presents irregular shape particles with agglomerations that suggests carefully during its using in polymer concrete.

3.2. Microstructure of Polymer Concrete

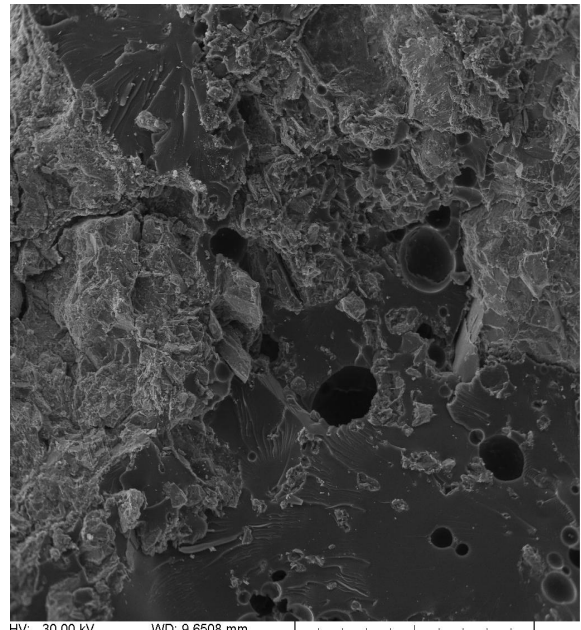
Fig. 5 shows the surface of polymer concrete made using epoxy resin and aggregates, without fly ash (noted BP). The pictures clearly show the presence of voids having maximal diameter of about 0.35 mm in the polymer concrete. With the increasing of resin dosage the number of voids is also increasing but maximal diameter is diminishing at 0.2 mm. Also, it can see from Fig. 5b, some dislocations in the resin mass. For resin dosage over 15.6% the resin is agglomerated, see Fig. 5d.

For the polymer concrete with 6.4% fly ash (noted BPF), with content range between 12.4% and 18.8% epoxy resin, SEM analyses at 500 μm



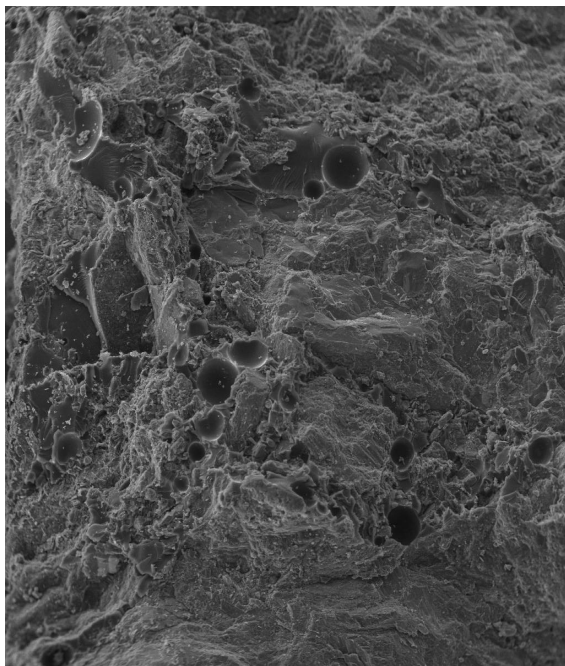
HV: 30.00 kV WD: 11.5800 mm
View field: 2.65 mm Det: SE Detector
Date(m/d/y): 05/26/08 microscope

a – 12.4%



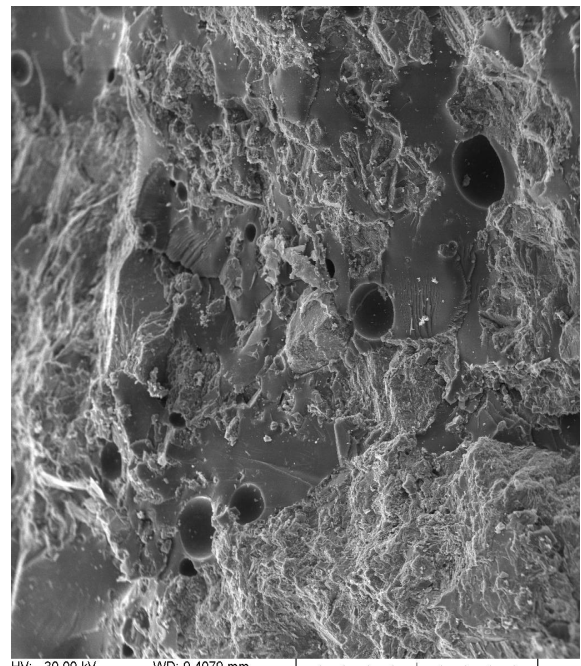
HV: 30.00 kV WD: 9.6508 mm
View field: 2.38 mm Det: SE Detector
Date(m/d/y): 05/26/08 microscope

b – 13.2%



HV: 30.00 kV WD: 11.0580 mm
View field: 2.58 mm Det: SE Detector
Date(m/d/y): 05/26/08 microscope

c – 14%



HV: 30.00 kV WD: 9.4079 mm
View field: 2.34 mm Det: SE Detector
Date(m/d/y): 05/26/08 microscope

d – 15.6%

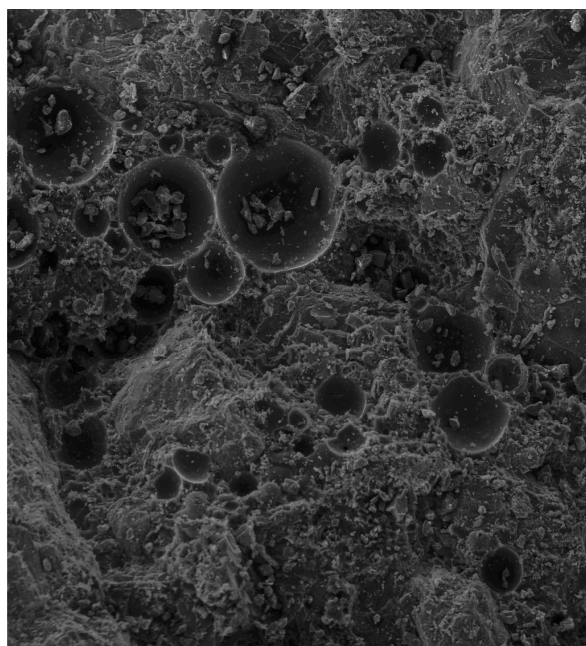
Fig. 5 - Microscopie electronică cu baleaj pentru probe de beton polimeric cu rășină epoxidică (a) – 12,4%, (b) – 13,2%, (c) – 14%, (d) – 15,6% și agregate (simbolizate BP) / Scanning electronic microscopy for polymer concrete samples with resin (a) – 12.4%, (b) – 13.2%, (c) – 14%, (d) – 15.6% and aggregates (symbolized BP).

Se constată că, în cazul unui conținut ridicat de rășină (18,8%), aceasta reticulează în aglomerări distincte, având ca și consecință formarea golurilor cu dimensiuni mari (0,250 mm – a se vedea fig. 6a).

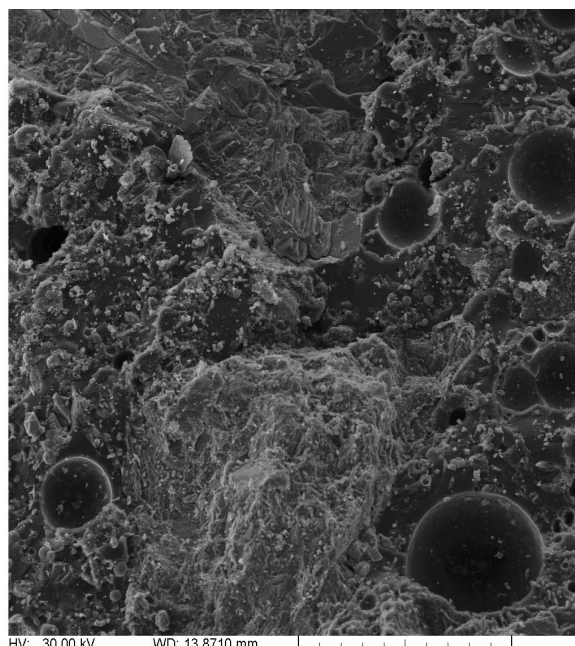
Scăderea conținutului de rășină de la 18,8% la 12,4%, conduce la dispariția aglomerărilor de rășină și la micșorarea dimensiunilor microporilor (diametrul maxim 0,075 mm – a se vedea fig. 6d), structura devenind astfel mai omogenă.

were performed in order to establish the influence of resin and FA content, Fig.6

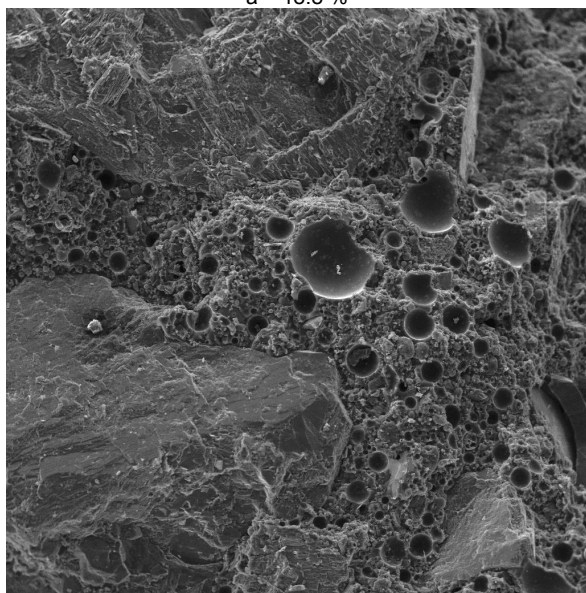
It ascertain that, in the case when resin content increases (18.8%) this is reticulated in different positions having as consequence the presence of the voids of big size (0.250 mm – see Fig. 6a). It can observe that if the resin content decreases from 18.8% to 12.4%, the resin is not reticulated, there is a progressive decrease in the micropores size (maximal diameter 0.075 mm -



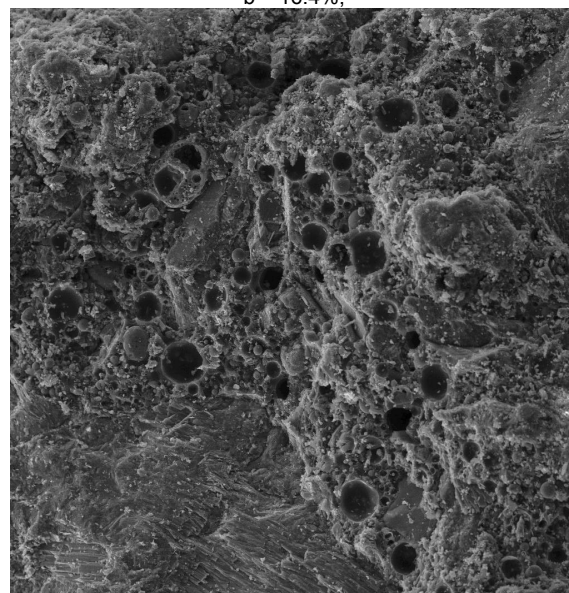
a – 18.8 %



b – 16.4%,



c – 13.2%



d – 12.4%

Fig. 6 - Microscopie electronică cu baleaj pentru probe de beton polimeric cu rășină epoxidică (a) – 18,8%, (b) – 16,4%, (c) – 13,2%, (d) – 12,4% și cenușă (simbolizate BPF) / Scanning electronic microscopy for polymer concrete samples with resin (a) – 18.8%, (b) – 16.4%, (c) – 13.2%, (d) – 12.4% and fly ash (symbolized BPF).

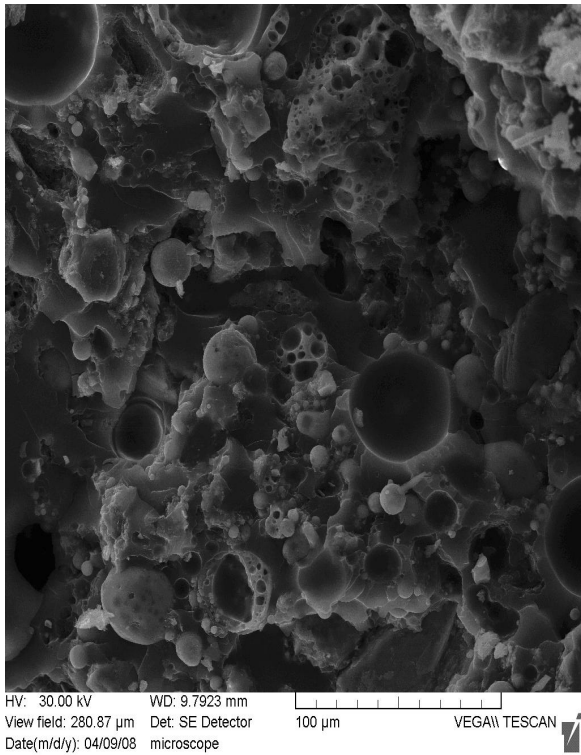
Pentru analiza influenței conținutului de cenușă asupra microstructurii betonului polimeric s-au efectuat analize SEM la 100 μm pe probe cu dozaje de cenușă cuprinse între 6,4% și 12,8% (fig. 7). Se poate observa din imaginile electronomicroscopice că o creștere a conținutului în cenușă de la 6,4% la 12,8% determină scăderea numărului și mărimii golurilor (maxim 0,075 mm).

Cenușa de termocentrală în proporție de 12,8% și cu dimensiunea particulelor sub 40 μm are o influență favorabilă asupra microstructurii

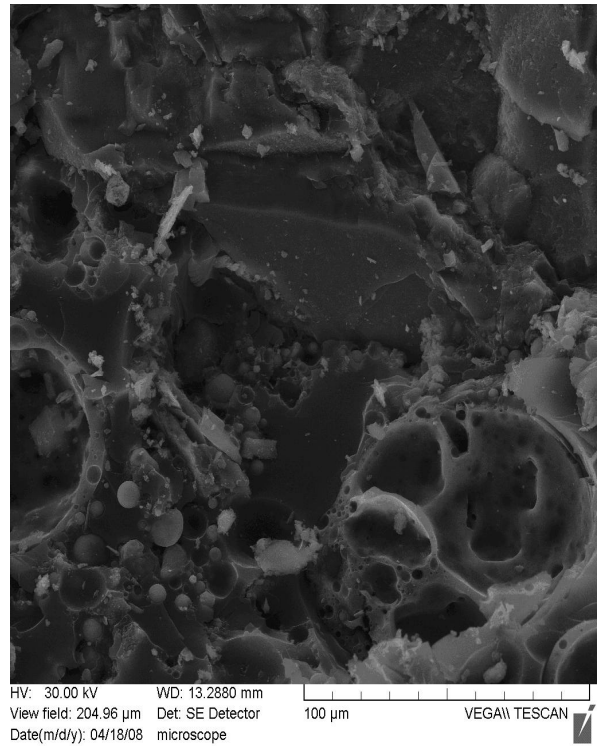
see Fig. 6b) and the polymer concrete structure is more homogeneous.

For analyzing the influence of the FA content in concrete with resin it was performed the SEM analyses at 100 μm on samples with FA dosages between 6.4% and 12.8%, and the results are shown in Fig. 7.

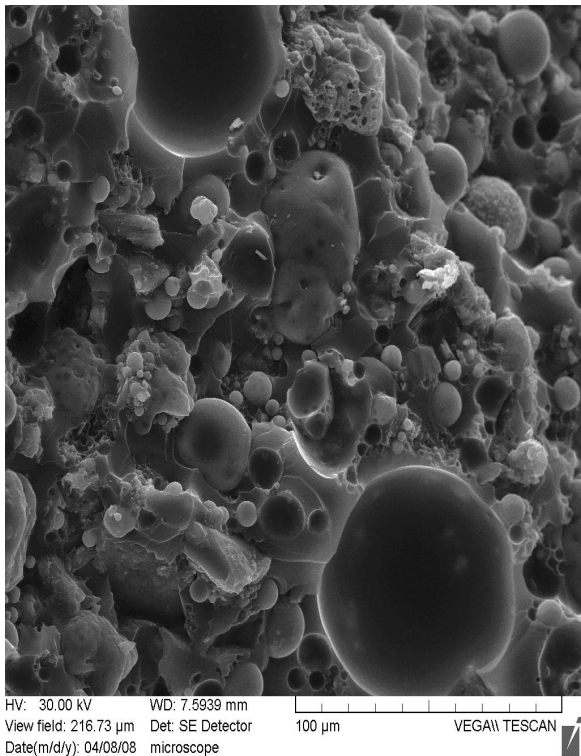
It can be seen that an increase of fly ash content from 6.4% to 12.8% determines the decrease of the number and size of voids (maximum 0.075 mm).



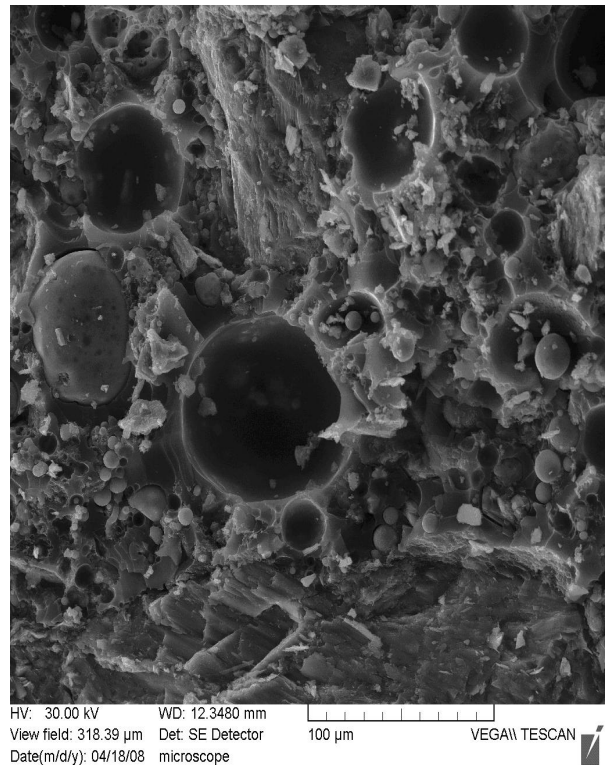
a – 6.4%



b – 9.6%



c – 10.4%



d – 12.8%

Fig. 7 - Microscopie electronică cu baleaj pentru probe de beton polimeric având (a) – 6,4%, (b) – 9,6%, (c) – 10,4% și (d) – 12,8% cenușă / Scanning electron microscopy for polymer concrete samples with (a) – 6,4%, (b) – 9,6%, (c) – 10,4% and (d) – 12,8% fly ash.

betonului polimeric, datorită particulelor fine care umplu mai bine spațiile dintre agregate.

Cenușa reduce volumul și mărimea golurilor din beton, rezultând o structură mai compactă, decât în cazul betoanelor polimerice fără cenușă.

The FA with a dosage of 12.8% and particles size under 40 μm has a favourable influence upon the microstructure of polymer concrete, due to fine particles that are filling better the spaces between the aggregates. The fly ash

3.3. Densitatea betonului polimeric întărit

S-a analizat influența dozajului de rășină și cenușă asupra densității betonului polimeric, pentru care la 6,4% cenușă au fost considerate trei dozaje de rășină, iar datele experimentale sunt prezentate în figura 8. Rezultatele obținute arată că densitatea betonului polimeric întărit scade cu creșterea dozajului de rășină, prezentând o dependență liniară.

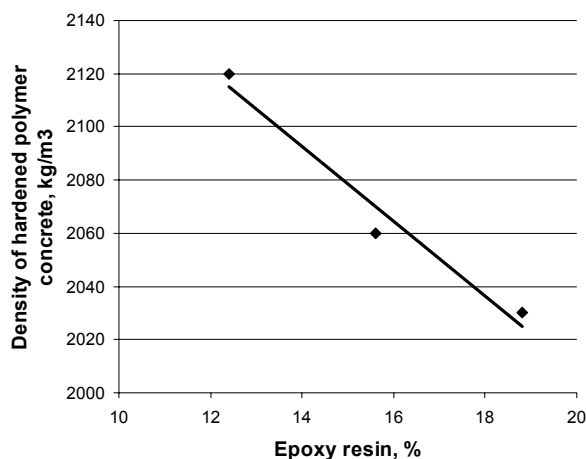


Fig. 8 - Variația densității betonului polimeric întărit cu 6,4% cenușă în funcție de conținutul în rășină / Variation of density of hardened polymer concrete with 6.4% fly ash as a function of epoxy resin content.

Pentru toate betoanele polimerice analizate valorile densităților au indicat că betonul polimeric poate fi încadrat în categoria betoanelor cu masă volumică normală ($> 2000 \text{ kg/m}^3$ și $\leq 2600 \text{ kg/m}^3$) [26].

4. Concluzii

Betonul polimeric a fost obținut folosindu-se diferite dozaje limitate de rășină epoxidică (12,4 ÷ 18,8%), cenușă de termocentrală și agregate.

Pentru a analiza posibilitatea utilizării cenușii de la CET Holboca Iași pentru obținerea betonului polimeric s-au efectuat cercetări în vederea caracterizării și clasificării acesteia. Pe baza compoziției chimice, cenușa analizată conține preponderent oxizi de siliciu, aluminiu și fier. Analizele chimice, de spectroscopie IR, termogravimetrice TG și electronomicroscopice SEM au evidențiat că doar cenușa de termocentrală 1 este mai aptă pentru utilizarea în betoane polimerice, în timp ce un conținut de carbon neas peste 7% face improprie utilizarea cu bune rezultate a cenușii de termocentrală 2.

Din analiza microscopică a structurii betonului polimeric rezultă că la peste 15% rășină epoxidică se formează o structură reticulară a betonului polimeric, cu goluri de dimensiuni mari. Dacă conținutul în rășină scade de la 18,8% la 12,4% se constată o micșorare a numărului și dimensiunii porilor.

reduces the volume and size of voids in the concrete, results a more compact structure than in the case of polymer concrete without fly ash.

3.3. Density of Hardened Polymer Concrete

The influence of resin content and fly ash on the polymer concrete density was analyzed, for which at 6.4% fly ash three dosages of resin were considered, and experimental data are given in Fig. 8. The obtained results show that the hardened polymer concrete density decreases with the increasing of resin content by a linear dependence. For all polymer concrete mixtures the density values of hardened polymer concrete indicated that the polymeric concrete can be framed within the category of concretes with usual volumetric weight ($> 2000 \text{ kg/m}^3$ and $\leq 2600 \text{ kg/m}^3$) [26].

4. Conclusions

Polymer concrete was obtained using different limited dosages of epoxy resin (between 12.4 and 18.8%), fly ash as filler, fine and coarse aggregates.

For analyzing the possibility of using the fly ash of CET Holboca for obtaining polymer concrete its characterization was performed. Based on their chemical composition, these ashes preponderant contain silicon, aluminium and iron oxides. Chemical analyses, IR spectroscopy, TG thermogravimetry and SEM microscopy have indicated that only fly ash 1 is more able to be used in the polymer concrete, while an unburn carbon content over 7% makes the fly ash 2 unsuitable for use it with good results.

From the scanning electron microscopy of polymer concrete structure it was observed that for resin content over 15% a reticulated mass results, with high volume of big voids. If the resin content decreases from 18.8% to 12.4%, there is a progressive decrease in the micropores sizes and number.

The increase of fly ash content from 6.4% to 12.8% determines a decrease of the number and size of voids obtaining in this way a more compact structure than in the case of polymer concrete without fly ash, because the fine particles from the FA are filling better the spaces between the aggregates.

The density of hardened polymer concrete can be framed within the category of concretes with usual volumetric weight. With the increase of resin content a decrease of density can be observed, by a linear dependence.

The conclusions of this experimental stage demonstrate that by using the fly ash for preparing polymer concrete a compact structure with small size voids is obtained.

Acknowledgements

Financial support of Romanian Grant CNCSIS 211/2008 is gratefully acknowledged.

Creșterea conținutului de cenușă de termocentrală de la 6,4% până la 12,8% determină o scădere a numărului și dimensiunii golurilor obținându-se în acest mod un beton mai compact decât în cazul betonului polimeric fără cenușă, deoarece particulele fine de cenușă umplu mai bine golurile dintre agregate.

Densitatea în stare întărită a betonului polimeric cu circa 6% cenușă și proporții variabile de rășină epoxidică permite încadrarea acestuia ca și un beton obișnuit cu masă volumică normală. Cu creșterea conținutului de rășină se constată o scădere liniară a densității în stare întărită.

Concluziile acestei etape de cercetare experimentală demonstrează că prin utilizarea cenușii de termocentrală la prepararea betonului polimeric se obține o structură compactă, cu goluri de mici dimensiuni.

Mulțumiri

Încercările au fost efectuate în cadrul Grantului CNCSIS 211/2008. Autorii mulțumesc CNCSIS pentru suportul financiar acordat.

REFERENCES

1. *** ACAA, <http://www.aaa-usa.org/>
2. *** ECOBA, <http://www.ecoba.com/>.
3. J.M. Goumans, H.A. Van der Sloot and Th.G. Albers, Environmental Aspects of Construction with Waste Materials, Elsevier, Amsterdam, 1994.
4. S. Wang and H. Wu, Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents, Journal of Hazardous Materials, 2006, B136, 482.
5. V. Corobceanu, and R. Giușcă, Technology for preparing and thermal treatment of high strength concretes, Journal of Applied Sciences, 2006, 5, 1033.
6. M. Rujanu and V. Corobceanu, Researches on the modifications of size of some concretes with bellite cement an ash addition from power plants subjected to combined corrosion, Review Meridian Engineering, 2002, 3, 127.
7. K.T. Varughese and B.K. Chaturvedi, Fly ash as fine aggregate in polyester based polymer concrete, Cement and Concrete Composite, 1996, 18, 105.
8. N. Țăranu, D. Isopescu, G. Opișan, and I. Ențuc, Rehabilitation of hystorical monuments, influence of traditional and composite materials, Construction Review, 2007, III(31), 104.
9. *** SR EN 450-2:2006 Fly ash for concrete. Part 2: Conformity evaluation.
10. M. Harja, M. Bărbuță and L. Rusu, Obtaining and Characterization of Polymer Concrete with Fly Ash, Journal of Applied Sciences, 2009, 9 (1), 88.
11. M. Bărbuță, D. Lepădatu, Mechanical Characteristics Investigation of Polymer Concrete using Mixture Design of Experiments and Response Surface Method, Journal of Applied Sciences, 2008, 8(12), 2242.
12. L. Bartonova, Z. Klika and D. A. Spears, Characterization of unburned carbon from ash after bituminous coal and lignite combustion in CFBs, Fuel, 2007, 86, 455.
13. H. Abdel-Fattah and M. El-Hawary, Flexural behavior of polymer concrete, Construction and Building Materials, 1999, 13, 253.
14. M. Muthukumar and D. Mohan, Studies on Furan Polymer Concrete, Journal of Polymer Research, 2005, 12, 231.
15. F. Goodarzi, Characteristics and composition of the ash from Canadian coal-fired power plants, Fuel, 2006, 85, 1418.
16. S. Vassilev, R. Menendez, D. Alvarez, M. Diaz-Somoano and M. R. Martinez-Tarazona, Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes, Fuel, 2003, 82, 1793.
17. N. Koukouzas, R. Zeng, V. Perdikatsis, X. Wendong and E. Kakaras, Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash, Fuel, 2006, 85, 2301.
18. A. Sarkar, R. Rano, G. Udaybhan and A. K Bas, A comprehensive characterization of fly ash from a thermal power plant in Eastern India, Fuel Processing Technology, 2006, 87, 259.
19. S. Vassilev and C.Vassileva, A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties and behaviour, Fuel, 2007, 86, 1490.
20. P. Pranda, K. Prandova and V. Hlavacek, Combustion of fly-ash carbon. Part I. TG/DT A study of ignition temperature, Fuel Processing Technology, 1999, 61, 211.
21. M.A. Legodi and D. de Waal, Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery, Spectrochimica Acta Part A, 2007, 66, 135.
22. M. Harja, M. Bărbuță, L. Rusu and N. Apostolescu, Utilization of coal Fly Ash from Power Plants: I. Ash Characterization, Environmental Engineering and Management Journal, 2008, 7, 289.
23. M. Bărbuță, M. Harja and I. Baran, Comparison of mechanical properties for polymer concrete with different types of filler, Journal of Material in Civil Engineering, 2009, [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000069](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000069).
24. I. Lazău, Z. Ecsedi, R. Ianoș, R.I. Lazău, C. Chiorean, E. Andreescu and A. Moanță, Composite cements with addition of fly ash, designed for grouting fluids, Romanian Journal of Materials, 2007, 37(4), 271.
25. M. Bărbuță, N. Țăranu and M. Harja, Wastes used in obtaining polymer composite, Environmental Engineering and Management Journal, 2009, 8(5), 1145.
26. *** SR EN 206-1:2002 Concrete. Part 1: Specification, performance, production and conformity.
