



**Wydział  
Budownictwa**

**Politechnika Śląska**

**Wydział Budownictwa**

**Katedra Procesów Budowlanych i Fizyki Budowli**

**Dyscyplina Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport**

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

*„Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z  
wełny szklanej i mineralnej”*

mgr inż. Dominik Smyczek

Promotor  
dr hab. inż. Prof. PŚ. Beata Łaźniewska-Piekarczyk

Gliwice 2024

*Składam serdeczne podziękowania Pani  
Profesor Beacie Łaźniewskiej-Piekarczyk  
za przekazaną wiedzę, okazaną życzliwość  
oraz wsparcie.*

*Dziękuję również moim opiekunom  
przemysłowym ze strony przedsiębiorstwa  
Saint Gobain:  
dr inż. Wojciechowi Bogaczowi oraz  
dr inż. Albertowi Bienieckiemu  
za cenną pomoc.*

*Osobne podziękowania składam  
mojej żonie Julii za wsparcie,  
cierpliwość oraz troskę.*

*Dominik Smyczek*

**Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z węgla szklanego i mineralnego**

*Praca ta powstała w ramach Doktoratu Wdrożeniowego, finansowanego przez*

*Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce.*

## Spis treści

Streszczenie.....	5
Abstract.....	6
1. Wstęp.....	7
2. Cel i zakres pracy .....	10
3. Studium literaturowe .....	12
3.1. Zarys tematyki problemu zagospodarowania odpadu wełny szklanej i mineralnej.....	12
3.1.1. Omówienie problemu odpadu wełny szklanej i mineralnej.....	12
3.1.2. Proces produkcji wełny szklanej i mineralnej .....	14
3.1.3. Formy recyklingu odpadu wełny szklanej i mineralnej.....	19
3.2. Omówienie zagadnienia geopolimerów .....	25
3.2.1. Opis techniki geopolimerowej i zmiennych mających wpływ na cechy geopolimeru .....	29
3.2.2. Surowce wykorzystywane do produkcji geopolimerów .....	35
3.2.3. Właściwości geopolimerów i ich zastosowanie.....	48
4. Koncepcja geopolimerów z wykorzystaniem odpadów wełny i ich właściwości .....	58
4.1. Właściwości geopolimerów z wełny szklanej oraz mineralnej .....	67
4.2. Zastosowanie geopolimerów z wełny szklanej oraz mineralnej.....	72
4.3. Podsumowanie właściwości geopolimeru na bazie wełny mineralnej .....	73
5. Badania własne.....	75
BLOK I – badania wstępne.....	75
5.1. Analiza procesu przygotowania wełny mineralnej do frakcji możliwej do wykorzystania w procesie aktywacji alkalicznej.....	75
5.1.1. Wpływ dodatków na wielkość cząstki wełny mineralnej .....	75
5.1.2. Wpływ dodatków na skład chemiczny wełny w procesie mielenia kulowego.....	95
BLOK II – badania zasadnicze .....	97
5.2. Ocena właściwości mechanicznych oraz wpływ zmiennych na kształtowanie wytrzymałości.....	97
5.2.1. Porównanie właściwości mechanicznych próbek geopolimeru oraz konwencjonalnego cementu CEM II .....	97
5.2.2. Wpływ zmiennych na kształtowanie wytrzymałości .....	101
5.2.3. Ocena wpływu wielkości cząsteczki na wytrzymałość geopolimeru.....	108
5.3. Ocena izolacyjności cieplnej geopolimeru wykonanego na bazie odpadu wełny.....	114
5.4. Ocena odporności na środowisko siarczanowe.....	121
5.5. Ocena możliwości immobilizacji substancji szkodliwych.....	129
5.5.1. Określenie poziomu wymywania substancji szkodliwych.....	129
5.5.2. Ocena skali wymywania substancji szkodliwych z zapraw geopolimerowych w porównaniu do zapraw cementowych .....	139
6. Podsumowanie.....	149
7. Wnioski .....	154
8. Literatura .....	157

## Streszczenie

W niniejszej rozprawie podjęto problematykę możliwości wytwarzania zapraw geopolimerowych z wykorzystaniem dodatku odpadu wełny szklanej i mineralnej oraz oceny wpływu tego dodatku na właściwości uzyskanego geopolimeru. Praca została podzielona na dwie zasadnicze części. Część pierwszą poświęconą analizie dostępnych źródeł literaturowych opisujący obecny stan wiedzy w przedmiotowym zakresie oraz część drugą poświęconą badaniom własnym. W części dotyczącej analizy literatury zwrócono uwagę na problem związany z zagospodarowaniem odpadu wełny mineralnej. Omówiono szczegółowo proces produkcyjny wełny z uwzględnieniem odpadów powstających w cyklu produkcyjnym. Podkreślono również znaczenie strumienia odpadów wełny pochodzącego z demontażu lub rozbioru budynków. Analiza literatury zawiera przegląd opisanych metod recyklingu odpadu wełny. Następnie dokonano opisu procesu wytwarzania geopolimerów oraz analizy opisanych w źródłach literaturowych surowców, które mogą być wykorzystane do wytwarzania geopolimerów. Przeanalizowano również dostępne w literaturze informacje na temat geopolimerów na bazie wełny mineralnej. Konkludując dostępne informacje na temat właściwości spoiw geopolimerowych wykonanych na bazie odpadów wełny mineralnej stwierdzono pewną lukę badawczą. Niniejsza rozprawa doktorska jest formą uzupełnienia tej luki.

Druga część pracy poświęcona badaniom własnym została podzielona na dwa bloki badawcze. Blok I poświęconym badaniom wstępnym, czyli pracom przygotowawczym związanym głównie z opisem procesu przygotowania oraz rozdrobnienia odpadu wełny do postaci możliwej do zastosowania w aktywacji alkalicznej. Blok II poświęcony badaniom zasadniczym dotyczył już bezpośrednio badań uzyskanych próbek geopolimeru. Badania dotyczyły oceny właściwości mechanicznych, właściwości izolacyjnych, odporności na środowisko siarczanowe oraz analizę możliwości immobilizacji substancji szkodliwych przez zaprawy geopolimerowe. Uzyskane wyniki pogłębiły wiedzę na temat właściwości mechanicznych geopolimerów na bazie odpadów wełny oraz czynników kształtujących te cechy. Wyniki pracy potwierdzają doskonałą wytrzymałość na zginanie spoiw geopolimerowych, gdzie wykorzystanie włókien wełny może pełnić rolę dodatkowego mikrobrojenia poprawiając tą właściwość mechaniczną. Ocena właściwości izolacyjnych dostarczyła informacji, iż właściwym kierunkiem w celu obniżenia współczynnika przenikania cieplnego jest technika wytwarzania pianogeopolimerów. Wyniki niniejszej pracy doktorskiej dostarczyły również informacji na temat doskonałej odporności na środowisko siarczanowe geopolimerów wytworzonych na bazie wełny izolacyjnej. Analiza zdolności zatrzymywania substancji szkodliwych przez geopolimery ukazała, iż mogą one być doskonałym immobilizatorem substancji szkodliwych takich jak fenol czy formaldehyd.

## Abstract

This dissertation addresses the possibility of producing geopolymer mortars using the addition of glass and mineral wool waste and assessing the effect of this addition on the properties of the obtained geopolymer. The thesis was divided into two main parts. The first part is dedicated to the analysis of accessible literature sources describing the present state of knowledge in the subject area and the second part is dedicated to the own research. In the literature review part, attention was focused on the problem of mineral wool waste management. The wool production process is also discussed in detail, taking into account the waste generated during the production cycle. The importance of the wool waste stream coming from the assembly or demolition of buildings is also highlighted. The literature analysis provides an overview of the described recycling methods for wool waste. This was followed by a description of the geopolymer manufacturing process and an analysis of the raw materials described in the literature sources that can be used to manufacture geopolymers. The information available in the literature on mineral wool-based geopolymers was also analyzed. Concluding on the existing information on the properties of geopolymers made from mineral wool waste, a research gap was identified. This dissertation is a form of filling this gap.

The second part of the thesis devoted to the author's research was divided into two research blocks. Block I was dedicated to preliminary research, involved mainly in the description of the process of preparation and pulverizing of wool waste to a form acceptable for use in alkali activation. Block II, focused on fundamental research, was concerned directly with testing the geopolymer samples obtained. The studies concerned the evaluation of mechanical properties, insulating properties, resistance to sulphate environment and analysis of the possibility of immobilization of harmful substances by geopolymer mortars. The results obtained enhanced the knowledge of the mechanical properties of wool waste-based geopolymers and the agents that shape these characteristics. The results of this work confirm the improved flexural strength of geopolymer binders, where the use of wool fibers can serve as additional micro-reinforcement to improve this mechanical property. The evaluation of the insulating properties provided information that the right direction to reduce the thermal transmittance is the foamed geopolymer production technique. The results of this dissertation also provided information on the excellent resistance to the sulphate environment of wool based geopolymers. Analysis of the ability of geopolymers to immobilize harmful substances has shown that they can be excellent immobilizers of harmful substances including phenol and formaldehyde.

# 1. Wstęp

Jednym z wyzwań nowoczesnej gospodarki jest wspieranie innowacyjnych, środowiskowo zrównoważonych rozwiązań. Niewątpliwie do tej kategorii zaliczają się materiały budowlane wytwarzane z udziałem surowców wtórnych, pochodzących z recyklingu. Zgodnie z definicją gospodarki o obiegu zamkniętym pochodzącej z „*Mapy drogowej Transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym*” opublikowanej przez Ministerstwo Technologii i Rozwoju idea produkcji geopolimerów z odpadu wełny mineralnej jest częścią tej zmiany [1].

Czym są geopolimery? Geopolimery są to syntetyczne, nieorganiczne, czyli nie zawierające w swojej strukturze atomów węgla, polimery glinokrzemianów. Pierwsze wzmianki o geopolimerach sięgają wydarzeń sprzed 25 000 lat, kiedy stosowano je na szeroką skalę. Źródła literaturowe podają, że starożytni Egipcjanie korzystali z tego rodzaju rozwiązań przy budowie piramid [2]. Pojęcie geopolimerów zostało wprowadzone do literatury przez Profesora Josepha Davidovitsa w roku 1978 [3]. Nomenklatura związana z zagadnieniem geopolimerów jest kwestią polemiczną, która jest obiektem dywagacji naukowych. Z tego względu, że temat ten nie jest głównym celem niniejszej dysertacji doktorskiej w dalszej części tekstu sformułowania: geopolimer, spoiwo geopolimerowe, spoiwo glinokrzemianowe będą stosowane zamiennie, jako sformowania o tożsamym znaczeniu.

Podstawową reakcją jaka stoi za powstaniem tego materiału jest synteza krzemu i glinu. Mówiąc inaczej geopolimery są syntetycznymi polimerami glinokrzemianu cechującymi się amorficzną strukturą wewnętrzną. Podstawą składu geopolimeru jest sypki materiał, w którego składzie chemicznym przeważają związki glinu i krzemu. Drugim ważnym składnikiem receptury geopolimeru jest aktywator. Mieszanina chemiczna, której zadaniem jest wytworzenie środowiska alkalicznego, w którym dochodzi do reakcji wiązania.

Na wstępie należy również zwrócić uwagę na prośrodowiskowe zalety geopolimerów. Opisuje się je jako innowacyjne materiały budowlane, które generują ograniczone oddziaływanie na środowisko. Potocznie nazywane są „zielonym betonem”. Jak podają źródła do jego wytworzenia zużywa się do trzech razy mniej energii w porównaniu do konwencjonalnego betonu z cementu portlandzkiego. Podobnie jest z emisją dwutlenku węgla. Klasyczna produkcja betonu generuje kilkakrotnie więcej szkodliwych gazów

cieplarnianych. Produkcja jednej tony cementu portlandzkiego powoduje emisję do atmosfery około 1 tony CO<sub>2</sub>. Bazując na źródłach literaturowych synteza geopolimeru wymaga dwukrotnie lub nawet trzykrotnie mniej energii oraz generuje od czterech do ośmiu razy mniej emisji CO<sub>2</sub> [4].

W niniejszej dysertacji doktorskiej synteza geopolimeru została oparta na odpadach wełny mineralnej. Istnieje hipoteza, stanowiąca że mogą one być surowcem wtórnym nadającym się do zastosowania w produkcji geopolimeru, który może być alternatywnym rozwiązaniem dla konwencjonalnego betonu szeroko stosowanego w budownictwie. W obliczu wyzwań, które stawia nowoczesne, odpowiedzialne społeczeństwo wykorzystanie innowacyjnego materiału budowlanego, który cechuje się podobnymi parametrami co konwencjonalny beton, a co najważniejsze w większości wykonany jest z odpadu powinno należeć do zadań priorytetowych. Produkcja geopolimeru może okazać się metodą na rozwiązanie poważnego problemu, jakim jest zagospodarowanie odpadów wełny mineralnej [5, 6]. Geopolimery można wytwarzać na bazie różnych surowców. Mogą to być pyły lotne, żużle wielkopieczowe, metakaolin czy skały naturalne. Istnieje wiele publikacji na temat geopolimerów wykonanych na podstawie pyłów lotnych, żużli czy metakaolinu. Cechą wspólną dla tych materiałów i wełny mineralnej jest obecność w składzie chemicznym glinu i krzemu. Obecność tych pierwiastków jest właściwością konieczną, aby doszło do reakcji syntezy glinokrzemianowej [7].

Strumień odpadów porozbiórkowych stanowi główne źródło odpadów przemysłowych na świecie. Od roku 1990 wielkość produkcji materiałów budowlanych nieustannie wzrasta. Dynamiczny rozwój termomodernizacji spowodował ogromne zapotrzebowanie na materiały budowlane. Rezultatem tego jest wzrost produkcji oraz powstanie nowych fabryk produkujących materiały izolacyjne [8]. Natomiast najczęściej stosowanym materiałem izolacyjnym na świecie jest wełna [9]. Jest to materiał budowlany o doskonałych właściwościach, przede wszystkim izolacyjnych. Ze względu na doskonały współczynnik przewodności cieplnej, odporność na wysokie temperatury oraz długą żywotność można stwierdzić, iż jest ona najlepszym dostępnym materiałem izolacyjnym. Pomimo szeregu zalet należy również zwrócić uwagę na problem związany z odpadami związanymi z cyklem życia tego materiału. Wówczas pojawia się pytanie co zrobić z odpadem wełny izolacyjnej? Ilość odpadu wełny mineralnej wygenerowanego w 2010 r. w krajach Unii Europejskiej szacuje się na 2,3 miliona ton w skali roku [10]. Do 2030 roku ich ilość może wzrosnąć do ponad 2,8 miliona ton rocznie [11]. Odpady wełny mineralnej stanowią poważny problem



dla środowiska. Wysoka objętość wełny względem niskiej masy powoduje brak stabilizacji gruntu składowiska [12]. Z tego względu składowanie wełny wymaga dodatkowej obsługi i infrastruktury, co ma wpływ na cenę rynkową odbioru odpadu. Co więcej odpad wełny mineralnej jest podatny na wymywanie substancji szkodliwych, dlatego nie wszystkie typy składowisk mogą go przyjmować [13]. Z powodu specyficznych cech odpadu, jest on magazynowany na składowiskach odpadów przemysłowych. By ograniczyć ilość odpadów zakłady produkujące wełnę mineralną prowadzą recykling wewnętrzny. Niestety duża część odpadów włóknistych powstaje z sektora rozbiórek [14]. Tego rodzaju odpad często jest zanieczyszczony innymi odpadami budowlanymi. To dyskwalifikuje go z ponownego wykorzystania w procesach produkcyjnych, ze względu na jakość produkcji [15]. Wstępne badania wykazują, że włókna mineralne z uwagi na zawartość glinu i krzemu mogą być właściwym surowcem do produkcji geopolimeru [16]. Zabieg ten pozwala uniknąć kosztów składowania, w dodatku umożliwia uzyskać dodatkowy przychód ze sprzedaży materiału budowlanego, który bilansuje wysokie koszty przeróbki odpadu.

## 2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej rozprawy jest ocena określonych właściwości geopolimeru wytworzonego na bazie odpadu wełny mineralnej oraz wełny szklanej. Rozprawa doktorska została podzielona na dwie zasadnicze części: studium literaturowe oraz część badań własnych podzielonej na badania wstępne oraz zasadnicze.

Studium literaturowe zawiera zarys tematyki problemu zagospodarowania odpadu wełny szklanej i mineralnej. W tej części pracy poruszono powagę problemu związanego z zagospodarowaniem odpadu wełny izolacyjnej. Opisano proces produkcyjny z rozróżnieniem na produkcję wełny mineralnej oraz wełny szklanej. W rozdziale zebrano oraz wyszczególniono dostępne metody recyklingu odpadu wełny izolacyjnej. Kolejny podrozdział został poświęcony omówieniu zagadnienia geopolimerów. Rozdział został poświęcony analizie dostępnych źródeł literaturowych odpisujących tematykę zapraw geopolimerowych. W rozdziale zawarto opis procesu techniki wytwarzania geopolimerów oraz opis zmiennych warunkujących ich właściwości. Rozdział zawiera zbiór opisanych surowców, na bazie których wytwarzane są geopolimery opisane w literaturze. Ponadto opisano również właściwości zapraw geopolimerowych oraz możliwości ich zastosowania. Osobny rozdział będący pewnego rodzaju łącznikiem pomiędzy częścią literaturową, a częścią badawczą został poświęcony zagadnieniu koncepcji wytwarzania zapraw geopolimerowych na bazie odpadu wełny mineralnej i szklanej. Dotyczy on analizy dostępnej wiedzy w tym zakresie oraz podsumowania co zostało już zbadane.

Część poświęcona badaniom własnym zawiera blok poświęcony pracom wstępnym oraz badaniom zasadniczym. Badania wstępne polegały na przyjęciu odpowiednich parametrów zaprawy oraz przygotowaniu odpadu wełny do postaci proszku możliwego do wykorzystania w aktywacji alkalicznej. Blok badań zasadniczych poświęcony jest badaniom nad wytypowanymi próbkami zapraw geopolimerowych. Przeprowadzone badania miały na celu ocenę właściwości mechanicznych, izolacyjności termicznej, odporności na agresję siarczanową oraz możliwości zatrzymywania substancji szkodliwych w sporządzonych próbkach. Analizując obecny stan wiedzy właściwości geopolimeru wykonanego na bazie odpadu wełny mineralnej określono następującą cele dysertacji doktorskiej:

- określenie parametrów skutecznej metody rozdrobnienia odpadu wełny mineralnej do postaci proszku, który będzie można zastosować w przygotowaniu zaprawy geopolimerowej
- opracowanie metody recyklingu dla odpadów z wełny izolacyjnej
- opracowanie receptury zrównoważonego środowiskowo, innowacyjnego materiału budowlanego z odpadu wełny mineralnej o funkcjonalności betonu, lecz o lepszych właściwościach

Realizowane prace w powyższym zakresie wpisuje w się obszary Priorytetowe Obszary Badawcze Politechniki Śląskiej. Przede wszystkim uzyskanie wyniki i wnioski są ważne z praktycznego punktu widzenia. Projektowanie oraz inwestowanie w innowacyjne materiały budowlane jest kierunkiem obranym przez Unię Europejską. Do realizacji powyższych celów przyjęto poniższe założenia pracy doktorskiej:

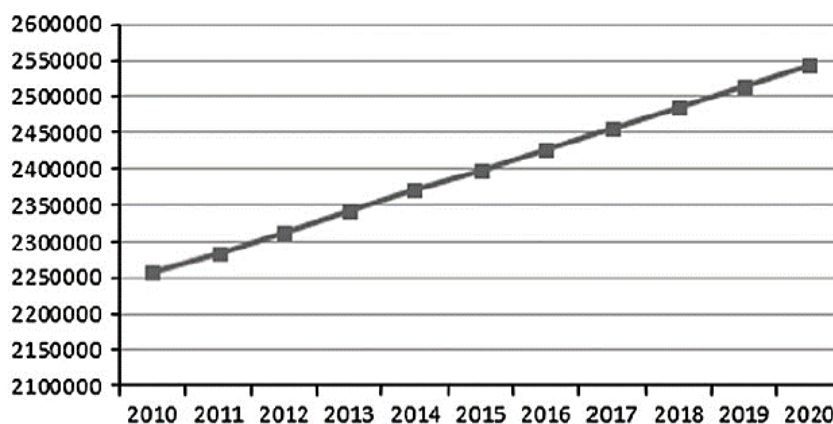
1. Wykorzystany surowiec będzie odpadem poprodukcyjnym lub porozbiórkowym
2. Prototyp zostanie poddany szeregowi badań i analiz w celu określenia parametrów użytkowych powstałego materiału i oddziaływania na środowisko.

## 3. Studium literaturowe

### 3.1. Zarys tematyki problemu zagospodarowania odpadu wełny szklanej i mineralnej

#### 3.1.1. Omówienie problemu odpadu wełny szklanej i mineralnej

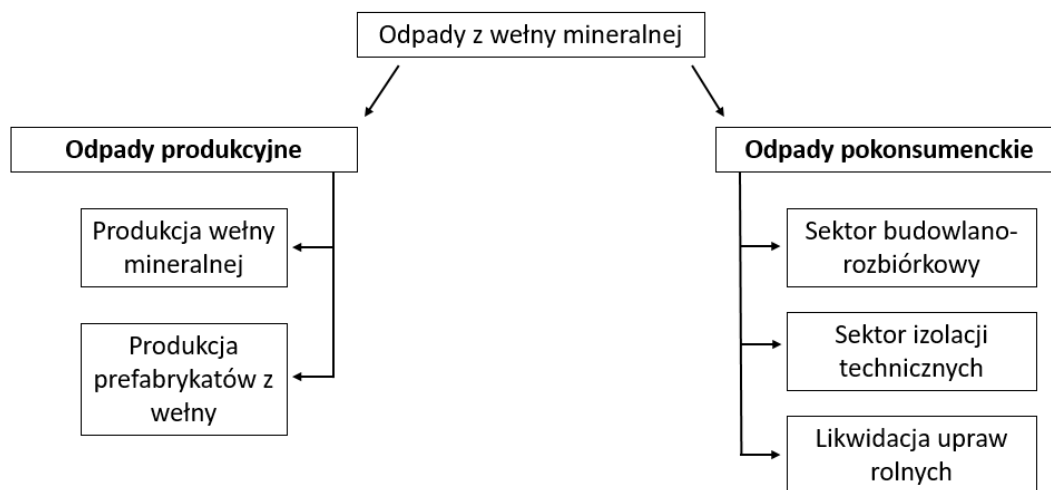
Powiązanie pomiędzy sektorem materiałów budowlanych, a rynkiem odpadów produkcyjnych czy rozbiórkowych jest bardzo silne. Obecny format legislacyjny kreuje przepisy prawne w kierunku odzysku surowców wtórnych z odpadów. Strumień odpadów z rozbiórek budynków jest jednym z największych strumieni odpadów w Unii Europejskiej. Ocenia się, że obejmuje on od 25% do 30% wszystkich generowanych odpadów [7,14,17]. Szacowany całkowity strumień odpadów rozbiórkowych wynosi 1,3 miliarda ton rocznie [7,18]. Wśród strumienia odpadów rozbiórkowych można wyróżnić odpady wełny mineralnej. Strumień odpadów wełny izolacyjnej jest jednym największych strumieni odpadów stałych, który obecnie obejmuje około 2,54 miliona ton rocznie [19]. Wartość ta została oszacowana na podstawie danych produkcyjnych wełny mineralnej w okresie ostatnich 30 lat oraz przy założeniu 5% strat materiału podczas produkcji [20]. Ilość odpadów wełny izolacyjnej w latach 2010-2020 rośnie liniowo i została przedstawiona na rysunku 1.



Rys. 1. Szacowana ilość ton odpadów wełny (oś y) generowanych rocznie w krajach Unii Europejskiej w latach 2010-2020 (oś x) [10]

Najczęściej stosowanym rozwiązaniem dla odpadów wełny mineralnej jest ich składowanie na przeznaczonych do tego składowiskach. Niemniej jednak rozwiązanie

to powoduje szereg negatywnych aspektów dla środowiska [21]. Podstawowym problemem jest wysoka objętość wełny względem niskiej masy, która generuje wymienione wcześniej problemy ze stabilnością składowiska. Ten aspekt generuje również problemy logistyczne, ponieważ odpad jest lekki i zajmuje bardzo dużo miejsca za czym idą wysokie koszty transportu. Dodatkowo generując emisję CO<sub>2</sub>. Niektóre źródła podają nawet, że odpady wełny mineralnej uważane są za odpady nienadające się do recyklingu [9]. Zbiór tych cech powoduje, że pozostałości tego materiału są magazynowane na składowiskach odpadów przemysłowych przyczyniając się do degradacji środowiska naturalnego [12, 13]. Należy wyróżnić dwa główne strumienie odpadu wełny mineralnej: odpad produkcyjny i odpad pokonsumencki [7]. Rysunek nr 2 przedstawia podział głównych strumieni odpadów z wełny mineralnej.



Rys. 2. Podział odpadów włóknistych [7]

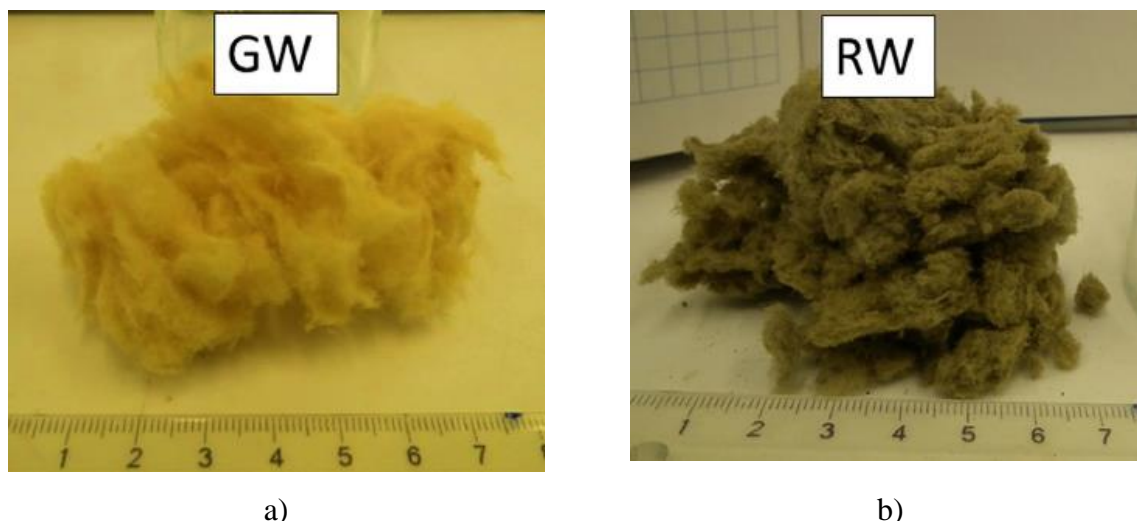
Zagospodarowanie odpadów produkcyjnych powstających w fabryce podczas produkcji jest prostsze, ponieważ przy dobrym ich magazynowaniu nie są one zanieczyszczone innymi wtrąceniami. Zatem ich skład chemiczny jest zachowany [22]. Niemniej jednak należy pamiętać, że odpady generowane w zakładzie produkcyjnym również powstają w różnej postaci. W zależności od procesu produkcyjnego odpad można podzielić na kilka rodzajów. W przypadku produkcji prefabrykatów sprawa jest przejrzysta, ponieważ zakłady o takim charakterze kupują pełnowartościową, suchą wełnę. Następnie z koberców wycinane są wymagane kształty na potrzeby urządzeń przemysłowych czy wszelkich artykułów gospodarstwa domowego. Pozostałości z procesu cięcia stają się odpadem. Niemniej jednak są one mało podatne na zanieczyszczenia i wilgoć, dlatego są dobrym surowcem do ponownego wykorzystania. W zakładach produkcyjnych wełny izolacyjnej odpad powstaje na różnym

etapie produkcji. Od rozdrobnionego mokrego odpadu w strefie formowania, to dużych, uformowanych płyt w strefie cięcia [7].

Poważniejszym wyzwaniem jest odpad porozbiórkowy. Podstawowymi problemami są jego zmienne cechy fizyko-chemicznych oraz liczne zanieczyszczenia [22]. Dodatkowym aspektem jest wilgoć pochłaniana przez wełnę. Ponadto należy uwzględnić zadania logistyczne. Odpad produkcyjny powstaje w jednym miejscu, w zakładzie produkcyjnym. Natomiast odpad pokonsumencki powstaje w zmiennych lokalizacjach. To powoduje, że jego recykling jest bardziej wymagający, a przede wszystkim droższy [22]. Kategoria odpadów pokonsumenckich zawiera również bardzo trudny w recyklingu odpad z upraw rolnych, gdzie wełna mineralna jest wykorzystywana na plantacjach roślin zielonych. Powstały odpad jest poprzerastany treścią organiczną oraz posiada mokłą konsystencję [7, 23]. Z punktu widzenia wymagań prawnych klasyfikacja zgodna z katalogiem odpadów również rozdziela te dwa strumienie odpadów. Odpady wełny mineralnej z zakładów produkcyjnych są klasyfikowane jako odpady z grupy 10 (Odpady z procesów termicznych). Natomiast odpady porozbiórkowe wełny znajdują się w grupie 17 (Odpady z budowy, remontów i demontażu obiektów budowlanych oraz infrastruktury drogowej (włączając glebę i ziemię z terenów zanieczyszczonych)) [24].

### **3.1.2. Proces produkcji wełny szklanej i mineralnej**

Niniejsza praca dotyczy problemu odpadów z wełny szklanej i mineralnej, dlatego też proces produkcyjny tych dwóch rodzajów wełny został opisany. W celu przybliżenia charakterystyki odpadu wełny mineralnej niniejszy dział zawiera skrócony opis procesu produkcyjnego wełny szklanej i mineralnej. Wełna izolacyjna (rys. 3) to ogólna nazwa niemetalicznych włókien nieorganicznych, które dzięki swoim zaletom takim jak doskonała izolacja termiczna, izolacja przeciwdźwiękowa i właściwości ognioodpornych znalazły szerokie zastosowanie we wszystkich sektorach przemysłu i budownictwa [25, 26]. Nazewnictwo poszczególnych rodzajów wełny nie jest ustandaryzowane, dlatego w zależności od producenta rozróżnia się wełnę mineralną, kamienną, żużlową i wełną szklaną. Na potrzeby niniejszej pracy przyjęto nomenklaturę wełny szklanej jako wełny złożonej z włókien szklanych oraz wełnę mineralną jako wełnę złożoną z włókien mineralnych.



Rys. 3. Porównanie wizualne wełny a) szklanej (GW) i b) mineralnej (RW) [9]

Produkcja produktów z wełny izolacyjnej to proces polegający kolejno na topieniu, rozwłóknianiu, utwardzaniu, cięciu i pakowaniu włókien mineralnych. Do procesu topienia dozuje się precyzyjnie odmierzone ilości naturalnych surowców, takich jak bazalt, diabaz i dolomit dla procesu produkcyjnego wełny mineralnej oraz piasek, wapień i soda kalcynowana dla procesu produkcyjnego wełny szklanej. Ważnym elementem zasypu surowcowego jest również stale rosnący udział surowców wtórnych pochodzących z recyklingu, takich jak stłuczka szklana, żużel czy brykiet z odpadu wełny. Odpowiednio dobrany zestaw surowców jest przesyłany do pieca, gdzie zachodzi proces topienia. Rosnący udział surowców wtórnych pochodzących z recyklingu pochodzi głównie z wewnętrznego procesu produkcyjnego oraz w mniejszych ilościach ze strumieni zewnętrznych, czyli głównie odpadów z prefabrykatów. Z teoretycznego punktu widzenia wykorzystanie surowców wtórnych wymaga mniej energii, a zatem stanowi naturalny argument do korzystania z metod recyklingu. Stłuczka szklana z recyklingu stanowi do 85% surowców do produkcji wełny szklanej, podczas gdy brykiety z recykling i zintegrowana technologia topienia pozwalają na bezpośrednie wykorzystanie żużla wtórnego i odpadów pokonsumenckich w produkcji wełny mineralnej.

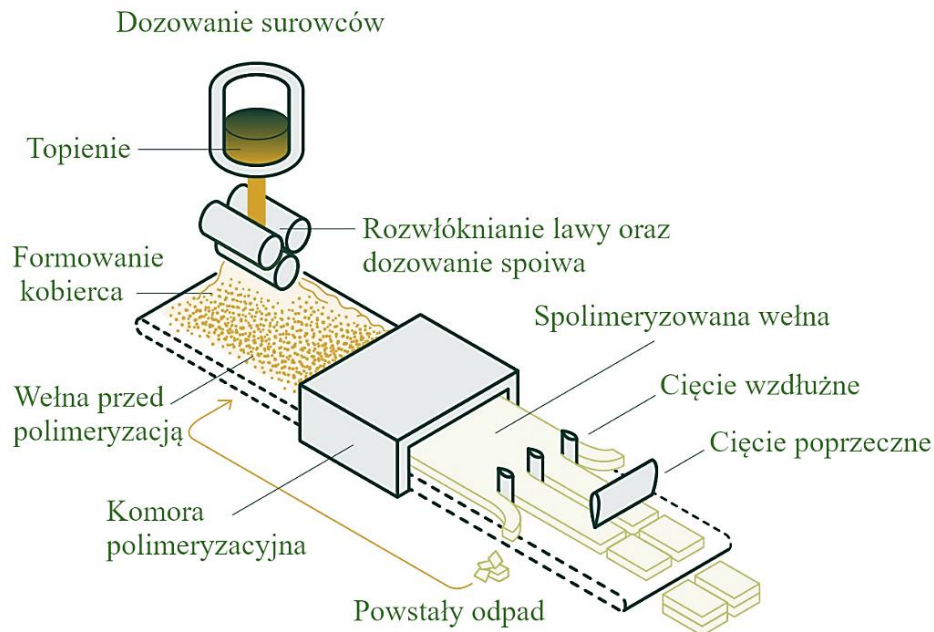
### **3.1.2.1. Proces produkcyjny wełny mineralnej**

Podstawową reakcją zachodzącą podczas produkcji wełny mineralnej jest topienie. Materiał otrzymuje się w wyniku stopienia skał mineralnych najczęściej w piecu szybowym. Gruboziarniste surowce sypkie magazynowane są na utwardzonym placu. Poszczególne surowce systemem podajników jest podawany do mniejszych zbiorników, których celem jest dostarczenie surowca do produkcji. Pod zbiornikami znajdują się podajniki wibracyjne z których surowiec podawany jest do zbiorników wagowych. Po odważeniu zaplanowanych

ilości surowca następuje opróżnienie wag na znajdujące się pod nimi podajniki wibracyjne w ustalonej kolejności. Następnie poprzez przenośniki taśmowe surowiec kierowany jest do pieca. Surowcami do produkcji wełny mineralnej mogą być: gabro, bazalt, żużel, dolomit, boksyt czy brykiet z odpadu wełny mineralnej. Surowce po odważeniu wprowadzane są warstwowo do górnej części pieca szybowego. Proces topienia odbywa się w dolnej części pieca na ruszcie powstałym z warstwy koksu. Topienie surowców odbywa się w temperaturze zbliżonej do 1600°C. W celu podwyższenia sprawności procesu topienia, powietrze do spalania podgrzane jest do temp. ok. 650°C i wzbogacone tlenem. Spaliny z pieca szybowego po przejściu przez system wymienników ciepła oraz systemy oczyszczania wprowadzane są poprzez emitery do atmosfery. Stopiony w piecu szybowym wsad spływa do urządzeń rozwłókniających, gdzie z pomocą siły odśrodkowej rozwłóknarki powstają włókna. Równocześnie podawany jest roztwór lepiszcza. Po nasączeniu lepiszczem włókna kierowane do komory osadczą, gdzie wytworzone podciśnienie powietrza powoduje ich osadzanie się na siatce transportującej. Końcowym etapem formowania kobierca jest zaburzanie, którego zadaniem jest zmiana orientacji włókien w transportowanym kobiercu w celu uzyskania pożądaných właściwości fizycznych i mechanicznych produktu. Nasycony lepiszczem i uformowany kobierzec wełny mineralnej podawany jest do komory polimeryzacyjnej, gdzie odbywa się formowanie grubości kobierca oraz proces polimeryzacji żywicy i odparowanie wody. Proces ten przebiega w temperaturze zbliżonej do 220°C. Po wyjściu z komory polimeryzacyjnej kobierzec przechodzi przez strefę chłodzenia, a następnie poddawana jest cięciu wzdłużnemu i poprzecznemu. Przycięte na odpowiednie wymiary produkty pakowane są w opakowania i układane na paletach drewnianych, a następnie wózkami widłowymi przewożone do magazynu wyrobów gotowych [25, 26, 27]. Schemat procesu produkcji wełny mineralnej przedstawiono na rysunku 4.



## Produkcja wełny mineralnej



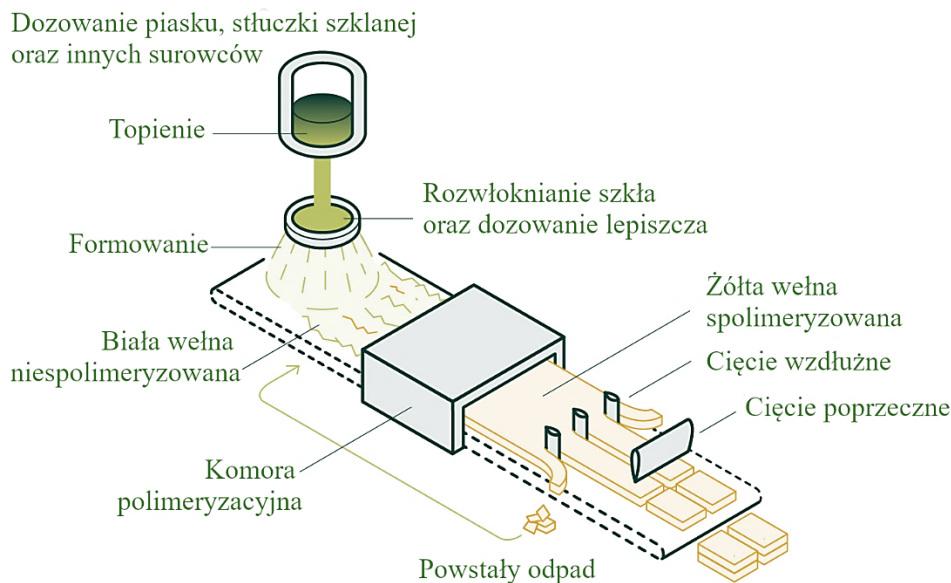
Rys. 4. Proces produkcji wełny mineralnej [26]

### 3.1.2.2. Wełna szklana

W przypadku procesu produkcji wełny szklanej surowce dostarczane są transportem samochodowym i następnie rozładowywane za pomocą systemu rozładunku pneumatycznego lub mechanicznego. Naturalne surowce do produkcji wełny szklanej są drobnoziarniste, co zasadniczo różni je od gruboziarnistych surowców do produkcji wełny mineralnej. Sypkie surowce magazynowane są w zamkniętych silosach, natomiast stłuczka szklana magazynowana jest na utwardzonych placach skąd ładowana jest do silosów. Następnie surowce systemem przenośników taśmowych oraz wag w odpowiedniej ilości kierowane są do mieszalnika, gdzie następuje wstępne zmieszanie wsadu surowcowego. Za mieszalnikiem podawane są różne gatunki stłuczki szklanej. Tak przygotowany wsad piecowy kierowany jest do zbiorników zasypowych. Surowcami do produkcji wełny szklanej mogą być piasek, soda, skaień, mączka wapienna, mączka dolomitowa, stłuczka szklana własna lub zewnętrzna. Stłuczka szklana własna to stłuczka powstała wewnątrz zakładu. Stłuczka zewnętrzna to stłuczka skupywana z rynku zewnętrznego. W ten sposób przygotowany wsad kierowany jest do pieca. Masa szklana podgrzewana jest za pomocą palników gazowo-tlenowych do temperatury zbliżonej do 1200-1500°C. Dla zapewnienia cyrkulacji masy szklanej w piecu,

od dołu pieca podawane jest powietrze. Do chłodzenia urządzeń pomocniczych zamontowanych na piecu lub z nim związanych stosuje się wodę chłodzącą w obiegu zamkniętym. Spaliny z pieca zawierające głównie produkty spalania oraz produkty reakcji chemicznych zachodzących w piecu przed wprowadzeniem do atmosfery są schładzane i oczyszczane. Wychłodzone i oczyszczone spaliny kierowane są do komina. Płynne szkło wypływa z pieca przez gardziel do kanału szkła, skąd po ustabilizowaniu temperatury przepływa do lejów wypływowych. Poprzez zmianę temperatury leja wypływowego ulega zmianie lepkość szkła, a tym samym prędkość jego przepływu. Pod każdym z lejów znajduje się maszyna rozwłókniająca. Struga szkła wpływa do pierścienia rozwłókniającego. Z pomocą siły odśrodkowej szkło przetłaczane jest przez szereg otworków tworząc wstępne włókna szklane. W strefie tej wytworzone włókna szklane pokrywa się roztworem lepiszcza, wody i emulsji olejowej. Wytworzone w maszynie rozwłókniającej włókna szklane, spryskane roztworem lepiszcza osadzają się w strefie formowania. Bębny obracają się przeciwbieżnie, włókna zasysane na powierzchnię bębnową po przejściu pomiędzy bębnami, formują kobierzec. Ze strefy formowania kobierzec podawany jest przenośnikami na wejście do komory polimeryzacyjnej. W temperaturze około 200°C żywica ulega polimeryzacji, dzięki czemu produkt uzyskuje wymagane parametry. Utwardzony o ustalonej grubości produkt po wyjściu z komory polimeryzacyjnej zostaje poddany kontroli gęstości, gdzie przeprowadzana jest kontrola rozkładu włókien w produkcji. Po przejściu przez bramkę kontrolną produkt zostaje cięty wzdłużnie. W strefie cięcia wzdłużnego produkt uzyskuje odpowiednią szerokość, a zewnętrzne krawędzie są odrzucane, mielone i transportem pneumatycznym zawracane do procesu. Produkt przycięty w pasy o odpowiedniej szerokości przechodzi przez strefę chłodzenia. Mata po polimeryzacji ma temperaturę około 200°C i zawiera ciepłe gazy. Otaczające powietrze jest zasysane i przepuszczane przez produkt. Po ochłodzeniu produkt poddawany jest powlekanii. W zależności od rodzaju produktu jest to papier, folia aluminiowa lub welon z gęstego włókna szklanego. Pokryty produkt zostaje poddany cięciu poprzecznemu na odcinki o odpowiedniej długości. W zależności od typu produktu wybierana jest droga do strefy pakowania. Uformowane i przycięte na żądane wymiary produkty są pakowane w opakowania z tworzyw sztucznych lub w kartony, układane na palety drewniane i wózkami widłowymi przewożone do magazynu. Schemat procesu produkcji welny szklanej przedstawiono na rysunku 5.

## Produkcja wełny szklanej



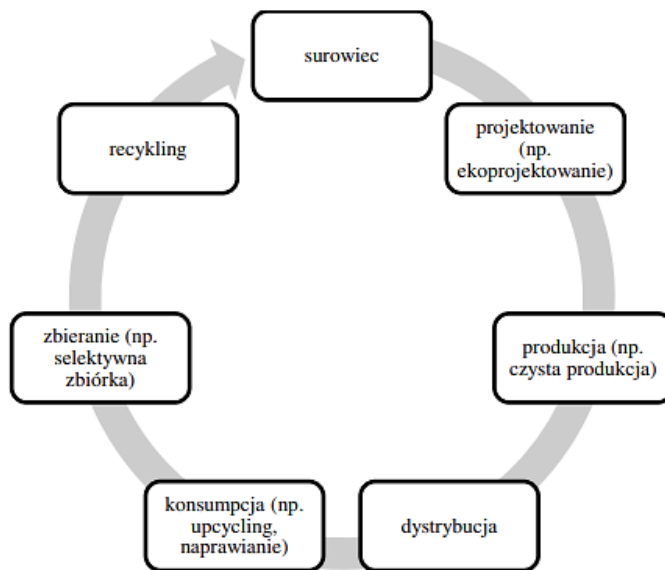
Rys. 5. Proces produkcji wełny szklanej [26]

### 3.1.3. Formy recyklingu odpadu wełny szklanej i mineralnej

Rozróżnia się dwa modele gospodarki surowcami. Model liniowy, który zakłada początek i koniec życia surowca oraz model cyrkularny, który daje surowcom możliwość wielokrotnego wykorzystania. Obieg materii w przyrodzie jest procesem występującym naturalnie. Organizmy żywe wzrastają, kończą swój żywot i stają się pokarmem dla kolejnych organizmów znajdujących się w obiegu. Ingerencja człowieka spowodowała, że obieg ten został przerwany. Działalność człowieka zapoczątkowała epokę konsumpcjonizmu, która prowadzi do bezpowrotnego zużywania surowców naturalnych [7, 28]. Zgodnie z definicją gospodarki o obiegu zamkniętym opublikowanej przez Ministerstwo Technologii i Rozwoju w dokumencie o nazwie Mapa drogowa Transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym, gospodarka o obiegu zamkniętym to „*model rozwoju gospodarczego, w którym – przy zachowaniu warunku wydajności – spełnione są następujące podstawowe założenia:*

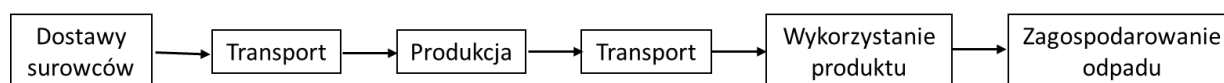
- a) *wartość dodana surowców/zasobów, materiałów i produktów jest maksymalizowana lub*
- b) *ilość wytwarzanych odpadów jest minimalizowana, a powstające odpady są zagospodarowywane zgodnie z hierarchią sposobów postępowania z odpadami (zapobieganie powstawaniu odpadów, przygotowywanie do ponownego użycia, recykling, inne sposoby odzysku, unieszkodliwienie).” [1].*

Idea gospodarki o obiegu zamkniętym jest innymi słowy rozszerzeniem koncepcji recyklingu. Formuła, która umożliwiła znaleźć ponowne zastosowanie materiału dając mu drugie życie. Niemniej jednak w większości przypadków formuła ta po kilku cyklach wyczerpuje i się kończy. Często po drugim życiu produkt trafia do utylizacji. Składowanie czy utylizacja nie jest częścią gospodarki cyrkularnej [1]. Pod pojęciem gospodarki o obiegu zamkniętym kryje się sposób działania, który zapewnia obieg odpadu, który ponownie staje się surowcem. Idea gospodarki cyrkularnej została przedstawiona na rysunku 6 [7, 29].

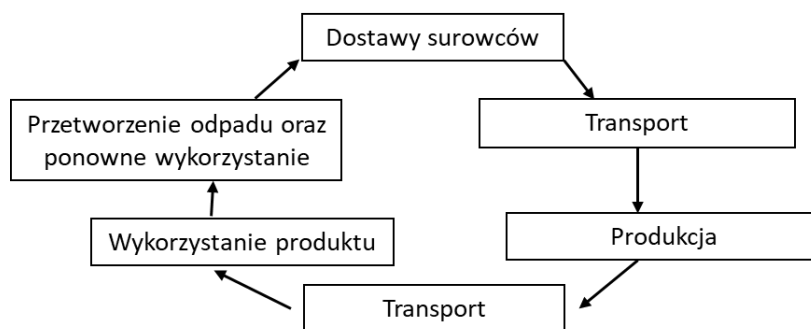


Rys. 6. Graficzne przedstawienie pojęcia gospodarki o obiegu zamkniętym [29]

Jeżeli przykładem gospodarki cyrkularnej miałby być sektor produkcji włókien mineralnych to najważniejszym jego elementem byłby proces topienia. Mata z wełny mineralnej jako końcowy produkt składa się z tych samych związków chemicznych co roztopiona lawa z dodatkiem lepiszcza składającego się ze związków organicznych. Z tego też powodu odpad wełny mineralnej można ponownie przetopić w piecu szybowym. Bazując na tym schemacie przedsiębiorstwa produkujące wełnę mineralną prowadzą projekty mające na celu rozwój recyklingu wewnętrznego polegający na brykietowaniu odpadów oraz ponownym ich przetapianiu. Rysunek nr 7 przedstawia cykl życia wełny mineralnej. Następny rysunek nr 8 prezentuje jej modyfikację pozwalającą zobrazować zamknięty cykl życia (rys. 8) [7].



Rys. 7. Cykl życia wełny mineralnej [31]



Rys. 8. Zmodyfikowany cykl życia wełny mineralnej zgodny z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym [31]

Recykling wełny mineralnej można podzielić na recykling wewnętrzny i zewnętrzny. Recykling wewnętrzny to zawracanie odpadu powstałego w zakładzie produkującym wełnę mineralną z powrotem do procesu produkcyjnego, w którym powstał. Stosuje się kilka metod ponownego wykorzystania odpadu włóknistego. Najczęściej stosowane to dozowanie włókien do strefy formowania lub dodawanie wełny do zasypu surowcowego do ponownego przetopienia. Z chemicznego punktu widzenia skład włókna mineralnego jest analogiczny do składu wsadu surowcowego dozowanego do pieca szybowego. Istotną różnicą jest redukcja tlenków żelaza. Związki organiczne wypalają się i nie wpływają na końcowy skład chemiczny lawy. Niemniej jednak jak podają źródła literaturowe dozowanie wełny mineralnej może powodować problemy z topieniem wsadu surowcowego [10, 32]. Problemem jest również osiadanie włókien w górnej części pieca, co jest efektem niskiej gęstości wełny w porównaniu do tradycyjnie stosowanych surowców. Surowce w procesie produkcji wełny mineralnej posiadają określoną frakcję, która powinna mieścić się w zakresie 80-100 mm. Dozowanie wełny do strefy topienia spowoduje, że zostanie ona zdmuchnięta z pieca do filtrów. Ponadto, jeśli zastosuje się rozdrobnioną wełnę w bardzo drobnej frakcji może ona doprowadzić do zapchania się wlotów powietrza. Zastosowanie w produkcji wełny mineralnej pieców szybowych pozwala na wdrożenie techniki brykietowania. Ta powszechnie stosowana technologia umożliwi cyrkulację odpadu wełny mineralnej w procesie (Rys. 9). Metoda polega na scaleniu odpadu wełny. Zbrykietowana wełna z dodatkiem odpowiedniego lepiszcza ma większy ciężar własny. W ten sposób zagęszczony brykiet osiąga odpowiednią gęstość oraz masę przez co swobodnie może wpaść do strefy topienia nie poddając się przepływowi gazów odlotowych w piecu [32]. Powszechnie stosowaną metodą brykietowania

jest opatentowana przez Öhberga metoda prasowania brykietu prasą hydrauliczną z wykorzystaniem spoiwa na bazie cementu portlandzkiego [33]. W przypadku brykietowania wełny mineralnej pomimo tego, że ta metoda jest najpopularniejsza to posiada również wady. Przede wszystkim cement portlandzki zawiera związki siarki, które powodują emisję tlenków siarki, które w procesie produkcji wełny mineralnej nie są pożądane [10]. W dodatku cement portlandzki nierzadko stanowi ponad połowę składu brykietu, gdzie udział wełny jest bardziej pożądany.

Źródła literaturowe opisują również inne lepiszcza stosowane w brykietach. Takie jak spoiwo na bazie gliny oraz spoiwo na bazie szkła wodnego. Niestety każde z nich posiada pewne wady. W przypadku spoiwa na bazie gliny po przekroczeniu temperatury 500 °C twardość wiązania wełny znacznie spada, co prowadzi do ich degradacji i może powodować zaburzenia przepływu powietrza w piecu [10]. Natomiast lepiszcze na bazie szkła wodnego ma tendencję do absorpcji wody, która może prowadzić do degradacji brykietu podczas składowania, co uniemożliwi jego zastosowanie [33]. Podsumowując technologia brykietowania zapewnia wykorzystanie odpadów pozostałości poprodukcyjnych, których nie można wykorzystać w inny sposób. Niemniej jednak główną wadą tego rozwiązania jest jej zastosowanie jedynie dla odpadów produkcyjnych, z tego względu, że wymaga się wysokiej czystości tego odpadu. Ponadto wymaga dodatkowej pracy ludzi i wykorzystania energii [33]. Proces obiegu odpadu wełny mineralnej w przypadku praktyki brykietowania przedstawiono na przykładzie receptury” EcolBriq” czeskiej firmy Progress Ekotech na rysunku 9.



Rys. 9. Obieg odpadu wełny na przykładzie brykietowania [35]

Kolejną opisaną w literaturze metodą zewnętrznego recyklingu wełny mineralnej jest bezpośrednio wtlaczanie sproszkowanego odpadu do strefy topienia. Metoda jest nazwana akronimem „WIM” od angielskich słów „*Waste Injection into the Melting furnace*”. Metoda ta jest odpowiedzią na program Komisji Europejskiej o nazwie LIFE. Polega ona na wtlaczaniu odpadu wełny mineralnej do procesu bez konieczności brykietowania. Celem tego rozwiązania jest wdrożenie tańszej, ekonomicznie uzasadnionej metody będącej w alternatywie do metod proponowanych przez konkluzje BAT [36]. W standardowym procesie produkcyjnym surowce dozowane do pieca szybowego posiadają grubą frakcję (rys. 10). Metoda ta polega na wykorzystaniu surowców do frakcji 0-6 mm (rys. 11) i dozowaniu ich bezpośrednio do strefy topienia w piecu szybowym [10, 29].

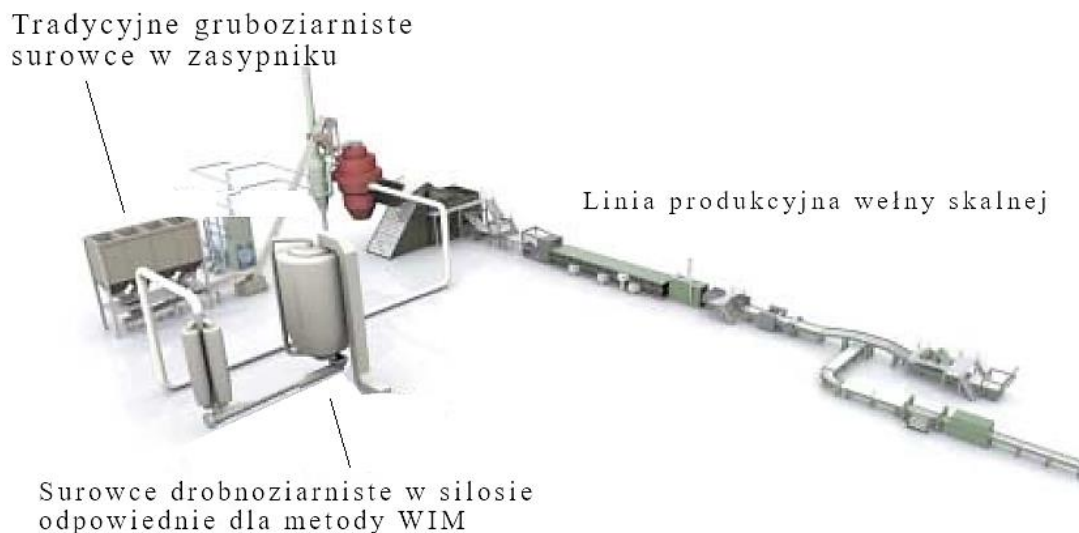


Rys. 10. Porównanie tradycyjnych surowców wykorzystywanych do produkcji wełny mineralnej [36]



Rys. 11. sproszkowane surowce stosowane w metodzie WIM [36]

Technologia umożliwia dozowanie rozdrobnionego odpadu wełny mineralnej dokładnie do strefy topienia (rys. 12). Odpad jest transportowany do zasobnika umieszczonego nad poziomem ziemi. Na dole zbiornika znajduje się podajnik rotacyjny, który przesuwa małe porcje materiału do pneumatycznych rur podających go do strefy topienia. Proces został zobrazowany na rysunku 12. Poza skutecznym zawracaniem odpadów, inną zaletą metody jest redukcja energii oraz obniżenie kosztów topienia [36]. Niewątpliwą wadą tego rozwiązania jest wysoki próg finansowy, ponieważ wiąże się z istotną przebudową instalacji lub wybudowania jej na nowo.



Rys. 12. Przedstawienie technologii WIM w formie graficznej [36]

W przemyśle funkcjonują również metody recyklingu wełny w innych sektorach przemysłu niż produkcja wełny mineralnej. Odpad wełny mineralnej z powodzeniem znajduje zastosowanie w przemyśle ceramicznym [10, 37, 38, 39]. Odpad wełny jest surowcem wykorzystanym do sporządzenia masy ceramicznej przed wypaleniem. Ważnym aspektem jest pierwotne przystosowanie odpadu. Wełna w przemyśle ceramicznym wymaga frakcji nie większej niż 10-20 mm. Wykorzystuje się do tego specjalne maszyny (rys. 13), które przetwarzają rolki lub maty z wełny izolacyjnej do postaci drobnego granulatu [40].



Rys. 13. Odpad wełny mineralnej przygotowany do produkcji ceramiki [40]

Podobnie odpad wełny mineralnej znajduje zastosowanie w produkcji betonu. Opublikowane badania wpływu dodatku wełny mineralnej do mieszanki betonowej podają, że może ona działać jako materiał cementowy lub obojętny wypełniacz w kompozytach na



bazie cementu [39,41]. Ponadto wskazano, że 10-40% masowego dodatku odpadów włókien wełny mineralnej zmniejszyło porowatość i zmieniło mikrostrukturę kompozytów na bazie cementu. Efekty te pogarszają penetrację jonów chlorkowych i innych jonów [42]. Ponadto dodatek włókien mineralnych do kompozytów cementowych istotnie poprawia ich wytrzymałość na ściskanie [43].

Badania nad nowymi metodami recyklingu odpadu wełny mineralnej weryfikują nowe metody zagospodarowania tego materiału. Jedną z nowatorskich metod recyklingu wełny jest wykorzystanie jej do produkcji geopolimerów.

### 3.2. Omówienie zagadnienia geopolimerów

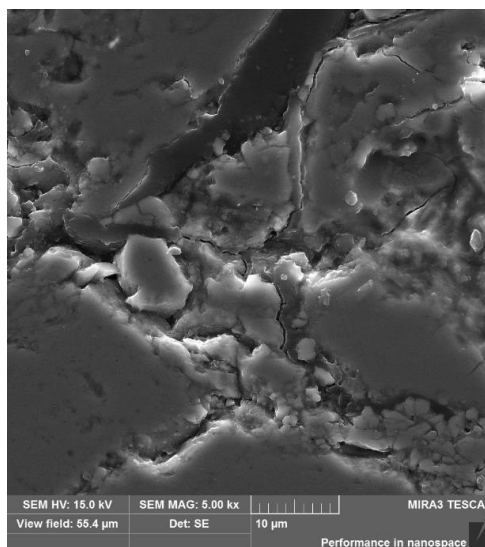
Z punktu widzenia słowotwórstwa wyraz geopolimer dzieli się na dwie części „geo” i „polimer”. „Geo” jest wyrażeniem podobieństwa makrotekstury geopolimeru do tekstury skał występujących w naturze. Wizualnie geopolimery (rys. 14) przypominają niewykrystalizowane, amorficzne skały (rys. 15). Z drugiej strony pod względem struktury wewnętrznej geopolimery składają się z wielokrotności powtórzonych mniejszych cząstek, co czyni je podobne do sztucznego polimeru, który stanowią drugi człon wyrazu [4].



Rys. 14. Przykład makrostruktury geopolimeru o wysokiej adhezji [materiały własne]      Rys. 15. Naturalna skała – piaskowiec [48]

Pod względem chemicznym geopolimery są syntetycznymi glinokrzemianami, które są sztucznie wytwarzane poprzez syntezę krzemu i glinu [47]. Geopolimery cechują się podobieństwem do ceramiki, natomiast wytwarza się je w niskiej temperaturze poniżej 100 °C. Składają się one z długich łańcuchów lub sieci cząsteczek połączonych wiązaniami kowalencyjnymi. Połączenia te zawierają kopolimery alufieru, aluminium, związaną wodę

oraz stabilizujące kationy metali takich jak sód, potas, lit, wapń. Z tego względu, że geopolimery są zaliczane do grupy polimerów stosuje się dla nich terminologię odpowiednią jak dla polimerów, znacznie różniącą się od nazewnictwa stosowanego w ceramice czy chemii. Głównym kryterium dla surowca wejściowego niezbędnego do wystąpienia reakcji geopolimeryzacji jest wysoka zawartość glinu i krzemu w składzie chemicznym.. W syntezie geopolimerowej taki materiał reaguje w ramach dwóch różnych dróg syntezy. W środowisku alkalicznym synteza zachodzi z wodorotlenkami sodu lub potasu oraz rozpuszczalnymi krzemianami dającymi produkty w postaci poli(krzemianów), poli(siloksów), poli(krzemoglinianów) oraz poli(sialanów). Druga droga syntezy odbywa się w środowisku kwasowym z kwasem fosforowym dając poli(glinofosforany). Utwardzanie, wiązanie oraz geopolimeryzacja zachodzą w niskiej temperaturze poniżej 100°C. Dla niektórych receptur wiązanie zachodzi nawet w temperaturze pokojowej. W temperaturze poniżej 100°C struktura utwardzonego geopolimeru jest bezpostaciowa (amorficzna) (rys. 16). W wysokich temperaturach powyżej 500°C można zaobserwować tworzenie się struktury krystalicznej [47].



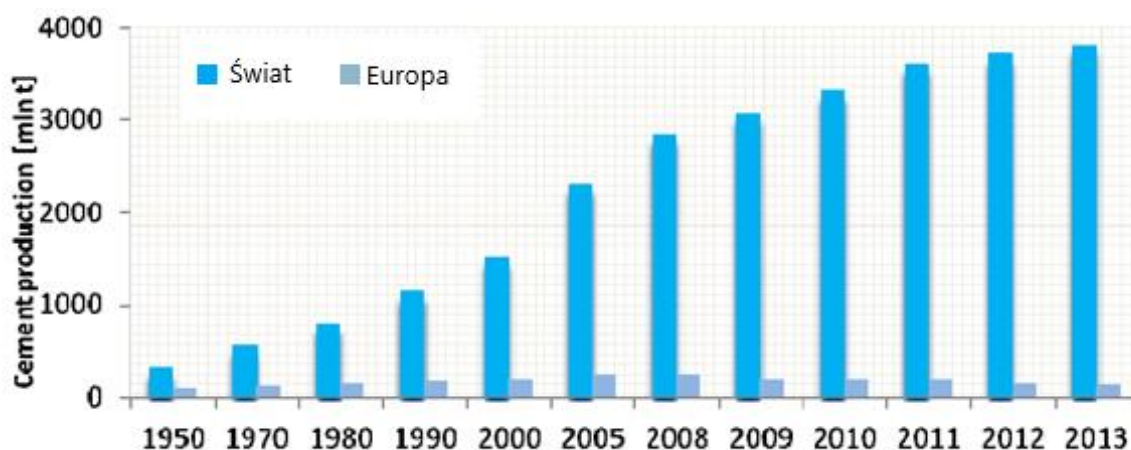
Rys. 16. Typowa mikrostruktura geopolimeru na bazie wełny [materiały własne]

Przyjmuje się dwie główne kategorie podziału geopolimerów. Pierwszy podział dzieli geopolimery ze względu na elementarne jednostki łańcuchów polimerowych:

- a) **PSDS:** Si-O-Al-O-Si-O-Si-O – poli(sialany-disiloksy),
- b) **PSS:** Si-O-Al-O-Si-O - poli(sialany-siloksy),
- c) **PS:** Si-O-Al-O – siloksy

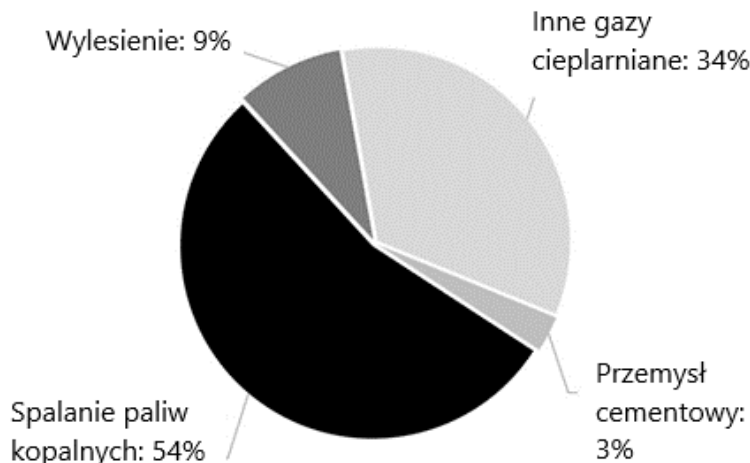
Druga kategoria obejmuje podział dotyczący pochodzenia geopolimerów, a konkretnie rodzaju zastosowanego materiału glinokrzemianowego [4].

Bardzo ważnym tematem są aspekty oddziaływania na środowisko związane z produkcją geopolimerów. Pomimo faktu, że materiał jest stosowany od setek lat [2], obecnie uważa się go za materiał nowej generacji, który cechuje się zminimalizowanym wpływem na środowisko naturalne. Przede wszystkim geopolimery są uznawane za „ekologicznego” następcę cementu portlandzkiego [4]. Światowa produkcja konwencyjnego cementu portlandzkiego jest potężnym obciążeniem dla planety. Sektor ten na początku XXI wieku generował emisję CO<sub>2</sub> rzędu 1,6 miliona ton, co stanowiło 7% całkowitego globalnego ładunku dwutlenku węgla do atmosfery [49]. Natomiast już w roku 2013 globalna produkcja cementu portlandzkiego wygenerowała aż 3,5 mln ton CO<sub>2</sub>, przy produkcji rzędu 3700 mln ton rocznie (rys.17).

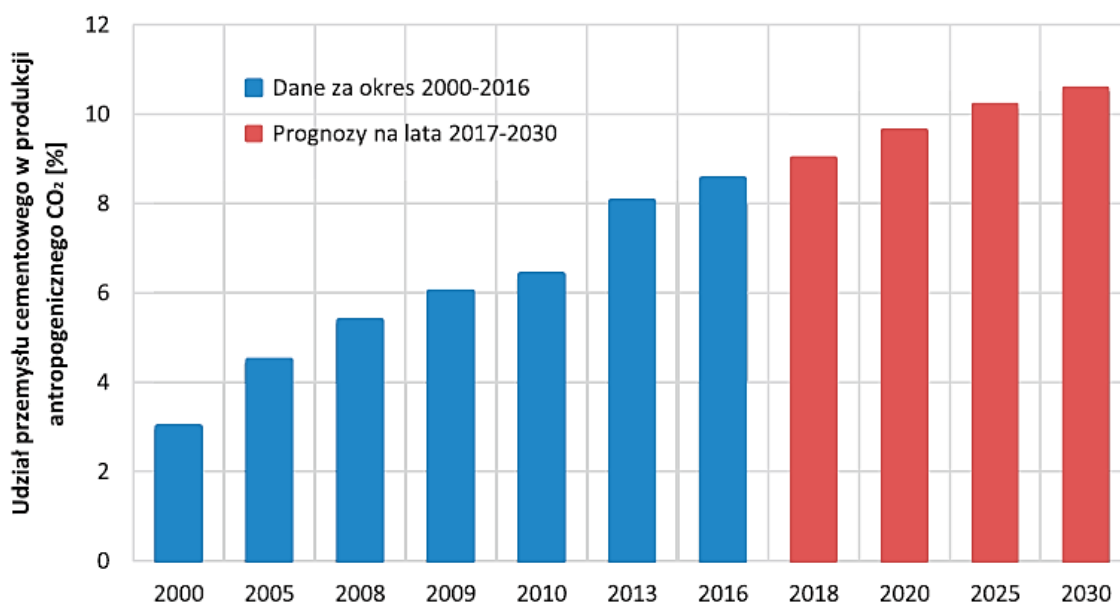


Rys. 17. Roczna produkcja cementu na Świecie i w Europie [4]

Źródła literaturowe podają, że cement portlandzki, podstawowy cement hydrauliczny stosowany obecnie, nie tylko jest najbardziej energochłonnym materiałów budowlanych, ale również jest odpowiedzialny za emisję ogromnej ilości gazów cieplarnianych emitowanych do atmosfery [49]. W roku 2002 przemysł cementowy był odpowiedzialny za 3 % światowej emisji dwutlenku węgla (rys. 18), natomiast w przeciągu ostatniej dekady wartość ta wzrosła aż do 8% (rys. 19) [50].



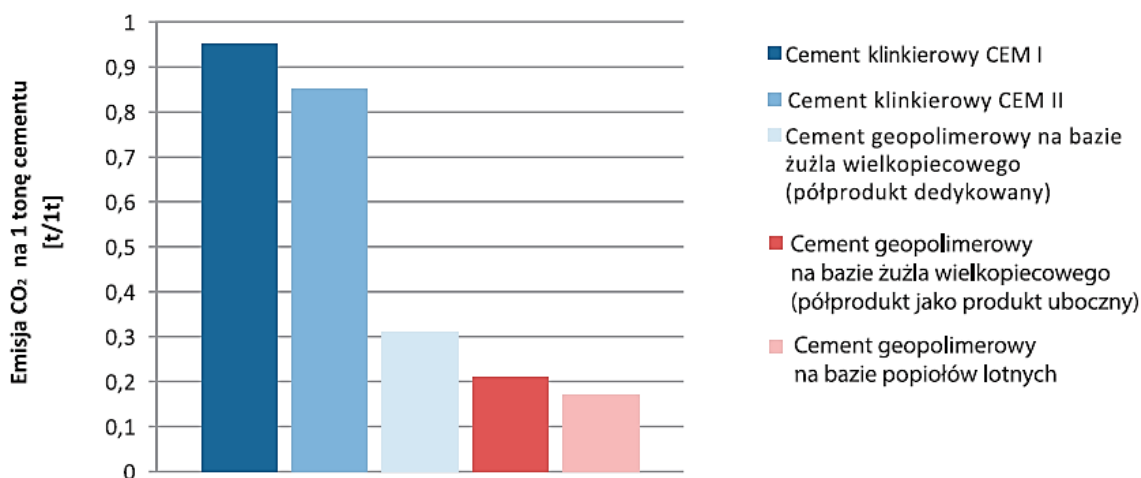
Rys. 18. Antropogeniczne źródła emisji gazów cieplarnianych w 2002 roku [50]



Rys. 19. Udział przemysłu cementowego w produkcji CO<sub>2</sub> pochodzenia antropogenicznego w latach 2000-2016 z prognozą na lata 2017-2030 [51]

Odpowiedzią na negatywne oddziaływanie sektora produkcji cementu portlandzkiego jest opracowanie całkiem nowych, innowacyjnych spoiw, których oddziaływanie na środowisko jest ograniczone. Według szacunków przeprowadzonych przez instytuty badawcze możliwości redukcji emisji gazów cieplarnianych powstałych przy produkcji betonu z cementu portlandzkiego są ograniczone [52-54]. Źródła podają, że przemysł cementowy nie jest w stanie zejść do poziomu poniżej 0,7 tCO<sub>2</sub> na 1 tonę wyprodukowanego cementu. Jednym z przykładów innowacyjnego, środowiskowo zrównoważonego spoiwa jest spoiwo

geopolimerowe, dla którego wartość wskaźnika  $tCO_2/t$  produktu netto może oscylować nawet w granicach 0,2 (rys. 20).



Rys. 20 Porównanie średnich emisyjności dwutlenku węgla w przypadku cementów klinkierowych i geopolimerowych [51]

Jego zminimalizowany wpływ na środowisko naturalne powoduje, że w literaturze spoiwo geopolimerowe nazywane jest „zielonym cementem” [4]. Biorąc pod uwagę bardzo podobne zastosowanie geopolimerów i konwencjonalnego betonu oraz mniejszy wpływ na środowisko tych pierwszych - geopolimery powinny one być pierwszym wyborem w gospodarce opartej na zrównoważonym rozwoju [55]. Właściwości geopolimeru są obiektem badań wielu dyscyplin naukowych oraz przemysłowych, takich jak nowoczesna chemia nieorganiczna, chemia fizyczna, mineralogia, geologia oraz technologia inżynierska. Szeroka gama zastosowań obejmuje wiele obszarów takich jak materiały ognioodporne, dekoracyjne, izolacyjne, ceramiczne, kompozytowe, odlewnicze [47].

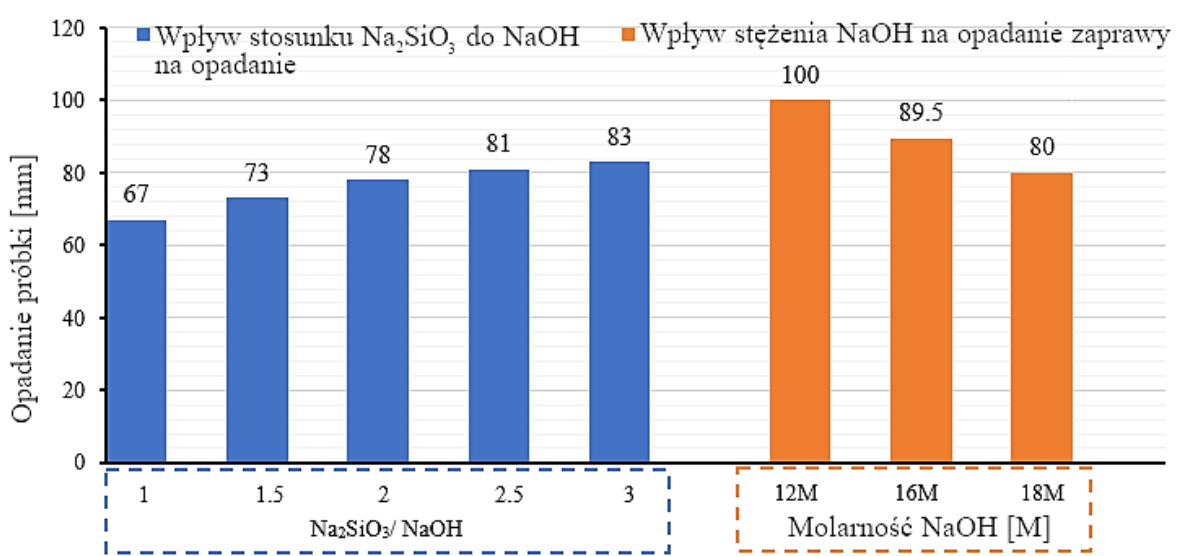
### 3.2.1. Opis techniki geopolimerowej i zmiennych mających wpływ na cechy geopolimeru

Poniższy podrozdział opisuje schemat powstawania geopolimerów oraz zmienne mające wpływ na właściwości uzyskanego geopolimeru. Podstawy techniki geopolimerowej opierają się na zasadzie trójkąta, zaproponowanej przez Prof. Davidovitsa. Wspomniana reguła zawiera trzy niezbędne elementy do wytworzenia geopolimeru. To jest glin, krzem oraz zasadowe środowisko reakcji [3, 56]. Zatem niezbędny jest materiał bogaty w glin i krzem

oraz ciecz alkaliczna, w celu wytworzenia zasadowego środowiska reakcji. Źródła literaturowe podają różne surowce, które wykorzystuje się w syntezie geopolimerów. Mogą to być naturalne minerały czy skały, takie jak kaolinit czy glina. Niemniej jednak najczęściej są to surowce wtórne takie jak popiół lotny, krzemionka odpadowa, żużel czy nawet popiół z łuski ryżowej. Jak podają źródła literaturowe surowcem do produkcji geopolimerów może też być węgla mineralna, która jest przedmiotem badań niniejszej pracy doktorskiej. Wybór materiałów do produkcji geopolimerów zależy od wielu czynników takich jak dostępność, koszt pozyskania, rodzaj zastosowania powstałego geopolimeru i specyficzne zapotrzebowanie rynku. Drugim elementem niezbędnym do przeprowadzenia syntezy geopolimeru jest ciecz pochodząca z rozpuszczalnych metali alkalicznych. Najbardziej powszechną cieczą alkaliczną stosowaną w geopolimeryzacji jest mieszanina roztworów wodorotlenku sodu (NaOH) lub wodorotlenku potasu (KOH) z roztworem krzemianem sodu lub potasu [57]. Z tego względu, że reakcja zachodząca pomiędzy cząsteczkami glinu i krzemu zachodzi w środowisku alkalicznym została ona określona aktywacją alkaliczną. Jest to proces chemiczny, w którym materiał proszkowy o charakterze glinokrzemianowym jest mieszany z aktywatorem alkalicznym w celu wytworzenia plastycznej masy, która jest w stanie związać i stwardnieć w krótkim czasie [58]. Właściwości i cechy końcowego materiały takie jak wytrzymałość, skurcz, odporność na czynniki chemiczne uzyskanych materiałów zależą od rodzaju zastosowanego surowca i zmiennych procesu (aktywator, temperatura, czas etc.). Geopolimeryzacja łączy ze sobą cechy charakterystyczne dla cementów z właściwościami tradycyjnej ceramiki i zeolitów [59]. Większość publikacji dostępnych w literaturze opisuje aktywację alkaliczną na przykładzie aktywacji metakaolinu z uwagi na postrzeganie go jako idealnego glinokrzemianu [60,61,62] oraz pyłu lotnego typu F [63, 64, 65].

Wybór mieszaniny chemicznej tworzącej alkaliczne środowisko reakcji jest odpowiedzialny za szereg zmiennych mających wpływ na ostateczną postać zaprawy geopolimerowej. W przypadku zastosowania NaOH ze względu na jego podwyższoną lepkość zaprawa geopolimerowa może okazać się mniej urabialna niż zaprawa betonowa. W przeciwieństwie do betonu na bazie cementu portlandzkiego woda nie jest dodawana do zaprawy geopolimerowej w celu poprawy jej urabialności. Tworzenie się geopolimeru wynika z reakcji glinokrzemianów, w której wyniku powstaje twardniejąca masa. Zmienne mające wpływ na reakcję geopolimerową są obiektem licznych badań [66]. Jedną z opisywanych zmiennych jest sposób w jaki stosunek alkaliów wpływa na urabialność zaprawy geopolimerowej na bazie popiołu lotnego. Źródła literaturowe podają, że zwiększenie

stosunku  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  do  $\text{NaOH}$  zwiększyło urabialność mieszanki [67]. Inną badaną zmienną jest wpływ molarności roztworu  $\text{NaOH}$  na wartość rozplywu betonu geopolimerowego. Zwiększenie molarności  $\text{NaOH}$  spowodowało zmniejszenie stopnia rozplywu zaprawy. W porównaniu z mieszanką kontrolną o molarności  $\text{NaOH}$  wynoszącej 12 M, wielkość rozplywu zmniejszyła się o 10,5% dla roztworu 16 M i o 20,0% dla roztworu 18 M [68]. Powyższe zależności zobrazowano na poniższym wykresie słupkowym (rys. 21).

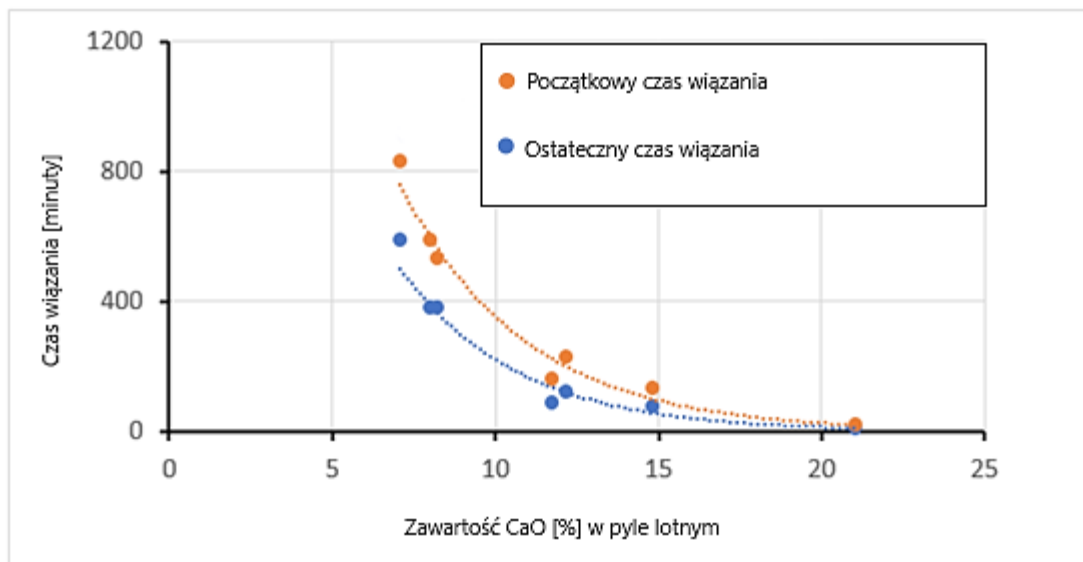


Rys. 21. Wpływ molarności  $\text{NaOH}$  i stosunku  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  do  $\text{NaOH}$  na plastyczność i rozplyw zaprawy geopolimerowej [66].

Bazując na powyższych informacjach można stwierdzić, że na rozplyw zaprawy geopolimerowej istotny wpływ mają dwa czynniki. Pierwszym jest stosunek  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  w roztworze. Im większy tym, większy rozplyw [67]. Drugim czynnikiem jest stężenie molowe  $\text{NaOH}$ . Im mniejsze stężenie, tym większy jest rozplyw [68].

Kolejnym bardzo ważnym elementem właściwości zaprawy jest czas wiązania, który ma kluczowe znaczenie w sektorze budowlanym [69]. W procesie wiązania można wyróżnić dwa odrębne etapy: początkowy i końcowy czas wiązania. Pierwszy z nich trwa stosunkowo dłużej, a drugi krócej. W przywołanym źródle [70] przeanalizowano wpływ różnych rodzajów popiołów lotnych, pochodzących z różnych źródeł, o różnym składzie chemicznym na wiązanie i czas wiązania zaprawy geopolimerowej. Wyniki wykazały, że zawartość tlenku wapnia miała wpływ na czas wiązania. Zaprawy geopolimerowe o zawartości węgla wapnia poniżej 10% wymagały dłuższego czasu wiązania. Natomiast zaprawy o zawartości węgla wapnia większej niż 10% wykazywały podobny czas wiązania

do mieszanki kontrolnej zaprawy na bazie cementu portlandzkiego. Wykres (rys. 22) przedstawia zależność ilości węgla wapnia w popiele lotnym na początkowe i końcowe wiązanie [70].



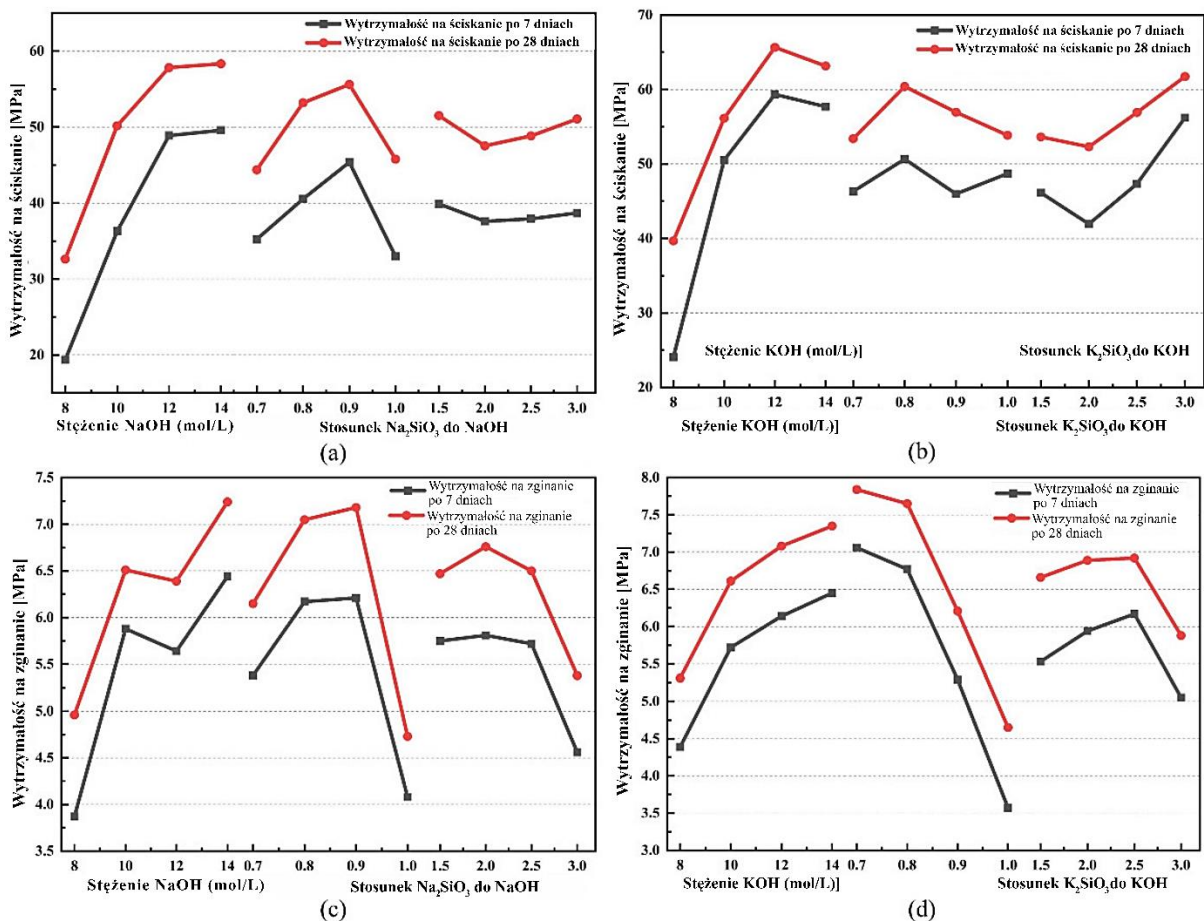
Rys. 22. Wpływ zawartości węgla wapnia na czas wiązania zaprawy geopolimerowej [66]

Inną badaną zmienną w kontekście czasu wiązania zaprawy geopolimerowej jest wpływ stosunku ciała stałego do cieczy [71]. Wyniki badań wykazały, że zwiększenie stosunku spowodowało szybszy czas wiązania zaprawy geopolimerowej. Wynika to z faktu, że wyższy stosunek przyspiesza proces reakcji, co powoduje szybsze wiązanie. Najwyższy testowany stosunek zapewnił najszybszy czas wiązania. Należy jednak zwrócić uwagę, że szybki czas wiązania nie zawsze jest korzystny, ponieważ może prowadzić do niewłaściwego wiązania geopolimeru, niskiego zagęszczenia sieci strukturalnej czy ostatecznie niskiej wytrzymałości na ściskanie [72]. Dlatego ważne jest, aby czas wiązania dopasować go do konkretnego zastosowania w budownictwie. Wyniki podkreślają znaczenie wyznaczenia najlepszego możliwego stosunku ciała stałego do cieczy, który równoważy zalety szybszego czasu wiązania z koniecznością prawidłowego wiązania geopolimeru [66].

Kolejne studium opisujące zmienne cechujące właściwości zaprawy geopolimerowej opisuje zmienne mające wpływ na recepturę geopolimerową [73]. Badanymi zmiennymi są wpływ stężenia roztworu alkalicznego, wpływ stosunku masowego aktywatora alkalicznego do metakaolin oraz wpływ stosunku masowego  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  do NaOH lub KOH na właściwości mechaniczne [73]. Pierwotne i wtórne zależności wpływu każdego czynnika na właściwości



mechaniczne geopolimerów na bazie wodorotlenków Na i K uzyskano za pomocą analizy różnicy biegunowej. Stwierdzono podobieństwo wytrzymałości na ściskanie w przypadku geopolimerów aktywowanych na bazie wodorotlenków Na i K. Natomiast największy wpływ na wytrzymałość na ściskanie obu geopolimerów miało stężenie roztworu alkalicznego. W przypadku geopolimerów aktywowanych roztworem wodorotlenku sodu wpływ stężenia roztworu alkalicznego na wytrzymałość na ściskanie był dodatnio skorelowany, natomiast dla geopolimerów aktywowanych roztworem wodorotlenku potasu wykazywał tendencję rosnącą, a następnie malejącą. Powyższe zależności zostały przedstawione na rysunku 23.



Rys. 23. Wykresy prezentujący wpływ:

- a) stężenia NaOH i stosunku masowego  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  na wytrzymałość na ściskanie;
- b) stężenia KOH i stosunku masowego  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH}$  na wytrzymałość na ściskanie;
- c) stężenia NaOH i stosunku masowego  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  na wytrzymałość na zginanie;
- d) stężenia KOH na i stosunku masowego  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH}$  na wytrzymałość na zginanie [73].

Analizując powyższy wykres można stwierdzić, iż wytrzymałość na ściskanie geopolimeru wzrastała przy wyższych stężeniach NaOH, z powodu wzrostu stężenia alkaliów,

które zwiększyło rozpuszczanie krzemu i glinu [73]. Zjawisko to powoduje powstawanie większej ilości monomerów krzemu i glinu w układzie reakcyjnym powodując, że reakcja jest bardziej kompletna, a tym samym zwiększa się wytrzymałość geopolimeru na ściskanie [74]. Wraz ze wzrostem stosunku masowego  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  do  $\text{KOH}/\text{NaOH}$  wzrastała wytrzymałość na ściskanie w obu przypadkach. Wraz ze wzrostem stosunku masowego roztworu aktywatora alkalicznego do metakaolinu, wytrzymałość na ściskanie obu typów geopolimerów (Na, K) wykazywała tendencję do wzrostu, natomiast po przekroczeniu pewnego punktu zaczynała spadać. Gdy zawartość roztworu w układzie wzrasta, wówczas struktura glinokrzemianowa metakaolinu jest łatwiej rozbijana przez jony alkaliczne w cieczy. Co powoduje zwiększenie rozpuszczalności surowca i wytrzymałość na ściskanie. Wykresy wpływu czynników na wytrzymałość na zginanie geopolimerów na bazie wodorotlenku Na i K różnią się od wytrzymałości na ściskanie. Wytrzymałość na zginanie obu geopolimerów wykazywała tendencję wzrostową wraz ze wzrostem stężenia roztworu alkalicznego. Wynika to z faktu, iż wraz ze wzrostem stężenia roztworu alkalicznego wzrasta wartość pH. Alkaliczność jest zwiększona, a w systemie jest więcej anionów  $\text{OH}^-$ , co generuje amorficzne wiązania Si-O i Al-O na powierzchni glinokrzemianu. Te z kolei są łatwiejsze do zerwania i powstaje więcej oligomerów krzemionki oraz glinu. Gdy powstaje więcej oligomerów, zachodzą dalsze reakcje, które polimeryzują w klastry jonowe, ostatecznie utwardzając się w trójwymiarową strukturę podobną do sieci i poprawiają właściwości mechaniczne geopolimerów [79]. Roztwór krzemianu sodu zasadniczo działa jako spoiwo w reakcji geopolimeryzacji, a wraz ze wzrostem stosunku masowego  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  próbka osiąga maksymalną wytrzymałość na zginanie, gdy jest wystarczająca ilość aktywatora alkalicznego. Niemniej jednak wraz ze wzrostem stosunku masowego nadmiar krzemianu wytrąca się, co nie sprzyja rozpuszczaniu surowca glinokrzemianowego i niszczy reakcję geopolimeryzacji powodując spadek wytrzymałości [80]. Ponadto, jeśli stosunek masy aktywatora alkalicznego do metakaolinu jest zbyt duży, wpłynie to niekorzystnie na wytrzymałość geopolimeru na zginanie. Wraz ze wzrostem masy roztworu aktywatora alkalicznego wzrasta również stosunek wody do ciała stałego w układzie. W warunkach wysokiego stosunku wody do ciała stałego stężenie roztworu alkalicznego jest rozcieńczane, co powoduje, że prędkość reakcji jest niewystarczająca i prowadzi do spadku wytrzymałości na zginanie [81]. Gdy stosunek masowy aktywatora alkalicznego do glinokrzemianu jest zmniejszony, zawartość ciał stałych wzrasta, a kontakt między roztworem aktywującym i materiałem reagującym jest lepszy. To może z kolei sprzyjać rozpuszczaniu struktury glinokrzemianowej w surowcu i poprawiać właściwości mechaniczne geopolimeru [81]. Rozpuszczalność surowca sprzyja migracji jonów w roztworze, tworząc

bardziej amorficzne spoiwa glinokrzemianowe. Powodując zagęszczenie struktury geopolimeru

i zwiększenie wytrzymałości na ściskanie. Jeśli jednak zawartość cieczy jest zbyt duża, to nadmiar wody w układzie nie bierze udziału w reakcji geopolimeryzacji. Po utwardzeniu parująca woda tworzy pory wewnątrz struktury, co niekorzystnie wpływa na właściwości mechaniczne [77, 78].

Inne źródła podają, że wytrzymałość na ściskanie geopolimerów na bazie roztworu KOH może być wyższa niż geopolimerów na bazie Na ze względu na fakt, że  $K^+$  w roztworze KOH ułatwia tworzenie się pary jonowej (kation-jon). Reakcje jon-para kation-anion generował dłuższe oligomery krzemianowe [75]. Roztwór KOH jest bardziej zasadowy w porównaniu do roztworu NaOH o tym samym stężeniu, co prowadzi do znacznego wzrostu szybkości rozpuszczania i polimeryzacji surowców zawierających krzem i aluminium [76]. Niemniej jednak, jeśli stężenie KOH jest zbyt wysokie, spowoduje to, że reakcja geopolimeryzacji będzie zbyt gwałtowna i niektóre rozpuszczone monomery glinokrzemianowe mogą zostać owinięte przez utworzoną koalescencję przed wystąpieniem reakcji. To może sprawić, że ich struktura będzie mniej gęsta i doprowadzi do zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie [73]. Zatem stosowanie roztworów NaOH jest bardziej stabilna dla reakcji.

### **3.2.2. Surowce wykorzystywane do produkcji geopolimerów**

Literatura szczególnie anglojęzyczna zawiera liczne publikacje opisujące surowce stosowane w technice geopolimerowej. Większość publikacji, z jednym wyjątkiem naturalnej skały zeolitu [83, 84], są to badania nad geopolimerami z surowców wtórnych. Wynika to z jednej zasadniczej przyczyny. Surowce pierwotne są zbyt cenne i znajdują bezpośrednie zastosowanie w przemyśle. Geopolimeryzacja jest złożoną techniką, która sprawdza się w przypadku odpadów czy produktów ubocznych, których utylizacja lub inna metoda zagospodarowania jest złożona i kosztowna. Proponowana przez Unię Europejską polityka surowcowa ogranicza możliwość wykorzystania surowców pierwotnych z naciskiem na recykling oraz ponowne wykorzystanie surowców wtórnych [1]. Produkcja geopolimerów jest kierunkiem zgodnym z ideą recyklingu. Bazując na dostępnych publikacjach można wyróżnić poniższe prekursory geopolimerów.

## a) metakaolin

Zasadniczo najczęściej opisywanym i badanym surowcem do produkcji geopolimerów jest metakaolin. Materiał ten jest bezwodnym glinokrzemianem, który jest wytwarzany poprzez rozkład termiczny kaolinu. Naturalnie występującej gliny zawierającej kaolinit oraz śladowe ilości krzemionki i innych minerałów [59]. Wizualnie metakaolin cechuje się jasnobrązową barwą oraz drobną strukturą (rys. 24). W kaolinicie jony hydroksylowe są silnie związane z glinokrzemianową strukturą szkieletową i mogą być wyeliminowane tylko w temperaturach powyżej 550°C. Podczas procesu dehydroksylacji zachodzi znaczne przegrupowanie atomowe. Ze względu na swój amorficzny charakter, metakaolin ma ogromny potencjał reaktywny w obecności roztworów alkalicznych [59,85].



Rys. 24. Metakaolin [73]

Od czasu popularyzacji badań nad geopolimerami wielu badaczy zdecydowało się wykorzystać metakaolin jako surowiec do sporządzenia zapraw geopolimerowych. Metakaolin zawiera wysoką ilość krzemionki i tlenku glinu. Ma niższą zawartość zanieczyszczeń oraz stabilny skład chemiczny, w dodatku jest czystszy w porównaniu z popiołem lotnym czy żużlem [87]. W składzie chemicznym metakaolinu dominują tlenki krzemu i tlenki glinu, dlatego można określić go mianem idealnego glinokrzemianu. Ponadto posiada dodatek amorficznych minerałów glinokrzemianowych, które są wysoce reaktywną domieszką mineralną [88]. Metakaolin jest również stosowany jako zamiennik cementu portlandzkiego w celu poprawy różnych właściwości betonu cementowego [89].

Analizując dostępny w literaturze skład chemiczny metakaolinu (tablica 1) można stwierdzić, iż posiada on wyrównany stosunek Al:Si z średnim udziałem tlenku glinu na poziomie 36% oraz tlenku krzemu na poziomie 55%. Z punktu widzenia procesu

geopolimeryzacji stosunek 1,3:2 jest bardzo pożądany. Z tego też względu metakaolin jest bardzo często opisywany jako surowiec do produkcji geopolimeru.

Tablica 1. Zestawienie składu chemicznego metakaolinu opisanego w literaturze wyrażonego w % wag.

Próbka	źródło	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI 550°C
Metakaolin	[159]	1,82	<b>38,11</b>	<b>51,59</b>	0,14	0,23	0,45	0,43	0,11	b.d.	b.d.	b.d.
Metakaolin	[90]	0,7	<b>38,50</b>	<b>58,70</b>	0,02	0,38	0,2	0,85	0,04	0,49	b.d.	1,67
Metakaolin	[163]	2,09	<b>39,83</b>	<b>51,94</b>	b.d.	0,31	0,13	1,21	0,09	1,66	0,07	2,43
Metakaolin	[164]	2,09	<b>39,00</b>	<b>55,00</b>	b.d.	0,31	0,13	1,21	0,09	1,66	b.d.	2,43
Metakaolin	[165]	3,73	<b>24,10</b>	<b>68,10</b>	0,03	0,22	0,91	0,35	0,08	1,14	b.d.	b.d.
Metakaolin	[166]	0,59	<b>43,85</b>	<b>52,92</b>	0,17	0,17	0,28	0,18	0,18	0,99	0,49	0,83
Metakaolin	[167]	0,6	<b>43,70</b>	<b>52,80</b>	b.d.	0,2	b.d.	1,2	b.d.	0,5	b.d.	b.d.
Metakaolin	[168]	0,23	<b>45,99</b>	<b>51,90</b>	b.d.	0,26	0,12	0,05	0,03	0,47	0,27	0,77
Metakaolin	[169]	2,71	<b>35,47</b>	<b>58,39</b>	b.d.	0,3	0,01	1,44	b.d.	1,51	b.d.	0,1
Metakaolin	[135]	1,25	<b>30,80</b>	<b>62,00</b>	0	0,06	0,03	1,23	0	1,97	0,14	0,73
Metakaolin	[88]	7,65	<b>33,90</b>	<b>47,10</b>	0	0,65	0,15	0,51	0,62	1,5	0,09	1,2
Metakaolin	[4]	0,5	<b>45,00</b>	<b>52,00</b>	0	0,2	0,4	0,05	0,15	1,5	0	b.d.
<b>średnia wartość</b>	-	-	<b>36,293</b>	<b>54,873</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
Próbka	źródło	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI 550°C

Reakcja geopolimeryzacji metakaolinu została opisana przez wielu badaczy przy użyciu różnych technik eksperymentalnych. Wyniki tych prac jednoznacznie stanowią, że na proces geopolimeryzacji ma wpływ: surowiec, temperatura reakcji i zastosowany roztwór alkaliczny [89]. Na gęstość objętościową geopolimeru ma istotny wpływ kilka parametrów takich jak rodzaj utwardzania, rodzaj prekursorów geopolimerowych (surowców), czy charakter krzemianów alkalicznych [90, 91]. Geopolimery metakaolinowe są mniej gęste niż zwykły cement portlandzki czy geopolimery na bazie popiołu lotnego czy żużła wielkopieczowego (92). Beton geopolimerowy na bazie metakaolinu jest zatem produktem lekkim, o gęstości nasypowej w zakresie od 2,10 do 2,40 g/cm<sup>3</sup>. Dla porównania zakres betonu geopolimerowego na bazie popiołu lotnego wynosi od 2,25 do 2,40 g/cm<sup>3</sup>. Gęstość nasypowa stwardniałego betonu geopolimerowego zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury utwardzania, ponieważ struktura geopolimeru staje się mniej gęsta, a tym samym mniej zwarta (90). Utwardzanie w niskiej temperaturze poniżej 60 °C przyspiesza proces twardnienia i poprawia właściwości fizyczne geopolimeru. Natomiast szybkie wiązanie zaczynu w wyższych temperaturach 80-100 °C ogranicza jego przekształcenie w zwartą i wytrzymałą strukturę co osłabia właściwości fizyczne [89]. Badania wytrzymałości na ścislenie próbek geopolimeru na bazie metakaolinu wykazują, że jest ona wyższa niż betonu na bazie cementu

portlandzkiego. Na rozwój wytrzymałości na ściskanie zapraw geopolimerowych znaczący wpływ ma zawartość wody, jak również dostępny stosunek Si/Al w mieszaninie. Zakres wytrzymałości na ściskanie geopolimerów na bazie metakaolinu w różnych badaniach mieści się w zakresie 20-100 MPa [93, 94, 95, 96, 97]. Wytrzymałość na ściskanie uzyskana przez geopolimer wskazuje na stopień procesu geopolimeryzacji. Im wyższy stopień rozpuszczenia materiałów źródłowych, tym więcej materiałów geopolimerowych i tym wyższa wytrzymałość na ściskanie. Na wytrzymałość na ściskanie ma również wpływ szybkość kalcynacji kaolinu. Dlatego też zaobserwowano, że aby uzyskać wysoką wytrzymałość na ściskanie, szybkość kalcynacji musi być niższa [98].

Próbki geopolimerowe na bazie metakaolinu wykazują również dobrą stabilność w agresywnych cieczach. Geopolimery na bazie metakaolinu aktywowane alkaliami wykazywały doskonałą stabilność po zanurzeniu w różnych rodzajach roztworów o kwasowym odczynie. Próbki zanurzone w roztworach kwaśnych, takich jak woda dejonizowana, roztwór siarczanu sodu, woda morska i roztwór  $H_2SO_4$  o stężeniu 0,001 M wykazywały znakomitą wytrzymałość do 270 dni. Nie stwierdzono pogorszenia właściwości mechanicznych po zanurzeniu w agresywnych cieczach [98]. Geopolimery zanurzone w środowisku kwaśnym wykazują przejście fazy amorficznej struktury sieci glinokrzemianowej w sieć bardziej krystaliczną. Nie odnotowano spadku właściwości mechanicznych, gdy próbka znajdowała się w wodzie morskiej o wartości pH równej 8. Podobną zależność zaobserwowano również w roztworze siarczanu sodu (5%  $Na_2SO_4$ ), w którym próbki były umieszczone przez prawie jeden rok [92, 98]. Niemniej jednak geopolimery ulegają poważnemu pogorszeniu po umieszczeniu w roztworze HCl na dłuższy czas. Wysoce kwaśny roztwór powoduje dealuminację glinokrzemianu, czyli reakcję zburzenia struktury krystalicznej. Atak kwasu rozrywa wiązania Si-O-Al, co z kolei zwiększa liczbę jonów kwasu krzemowego w roztworze ostatecznie prowadząc do utraty masy struktury polimerowej. Dodanie piasku jako wypełniacza poprawiło trwałość geopolimeru na bazie metakaolinu w warunkach otoczenia wody dejonizowanej, siarczanu sodu i wody morskiej. W silnie kwaśnym roztworze zaobserwowano jednak utratę masy i spadek wytrzymałości mechanicznej. Jednak mniejsza degradacja produktów geopolimerowych pod wpływem kwasu w porównaniu z cementem portlandzkim wynika z silnych wiązań glinokrzemianowych [99].

Geopolimery na bazie metakaolinu wykazują również doskonałą stabilność termiczną i niski skurcz. Nadają się do zastosowań termicznych w temperaturach do 1100 °C [100, 101]. Geopolimer na bazie metakaolinu wykazał 2% skurcz w temperaturze do 250 °C. Jednak lepsza

stabilność wymiarów próbek mieści się w temperaturze pomiędzy 250 i 800 °C. Zaobserwowano również, że kruszywo kwarcowe lub granitowe pomaga w zmniejszeniu skurczu do 1% [102]. Geopolimer z udziałem 50% metakaolinu i 50% popiołu lotnego zapewnia wysokiej jakości odporność na wysokie temperatury [103]. Zastąpienie metakaolinu obojętnymi wypełniaczami, takimi jak piasek, zmniejsza pękanie skurczowe. Stwierdzono również, że zaprawy geopolimerowe z udziałem piasku powyżej 10% objętościowo wytrzymały ogrzewanie do 110 °C bez pęknięcia. Zaobserwowano, że wartość skurczu liniowego jest ograniczona przez cząstki piasku ze względu na tworzenie sieci podporowej o stałej objętości pustej przestrzeni [104]. W innym badaniu autorzy wskazali na podstawie wyników dylatometrii, że zastosowanie piasku jako wypełniacza zmniejsza początkowy skurcz, który jest związany z utratą wolnej wody z 8% do 1,5%. Co więcej, wyniki pokazują, że wartość skurczu jest niezależna od wielkości wypełniacza [105]. W tabelicy 2 przedstawiono opis właściwości mechanicznych geopolimerów na bazie metakaolinu wraz ze zmiennymi je kształtującymi.

Tablica 2. Zestawienie właściwości mechanicznych geopolimerów na bazie metakaolinu opisanych w literaturze

Badana cecha	Zbadana wartość [MPa]	Źródło	Prekursor badanego geopolimeru	Czas dojrzewania	Opis zmiennych
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	35-72	[50]	metakaolin	240 minut; 80-180°C	Wpływ na wytrzymałość ma molarność roztworu NaOH. Przy najniższej wartości z zakresu roztwór jest 8M, przy największej wytrzymałości 14M. Widoczna jest korelacja pomiędzy czasem dojrzewania, a wytrzymałością (1 dzień najniższa średnia, 28 dni najwyższa). Niemniej przy produkcji masowej ma to ogromne znaczenie (magazynowanie)
	16-19	[159]		5h w 70°C; 28 dni w T pokojowej	b.d.
	15-53	[61]		20 dni w T pokojowej	Wytrzymałość na ściskanie i gęstość pozorna geopolimeru wzrastają wraz ze wzrostem stężenia NaOH w zakresie 4-12 mol/l. Można to przypisać zwiększone rozpuszczanie cząstek metakaolinu i stąd przyspieszona kondensacja monomeru w obecności NaOH o wyższym stężeniu.
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	3,2-4,1	[159]		5h w 70°C; 28 dni w T pokojowej	wpływ na wytrzymałość ma molarność roztworu NaOH. Przy najniższej wartości z zakresu roztwór jest 8M, przy największej wytrzymałości 14M. Większą wytrzymałość osiągnęły również próbki, których stosunek Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> do NaOH był większy

## b) pyły lotne

Geopolimery na bazie popiołów lotnych są opisywane równie często co aktywowane alkalicznie materiały oparte na metakaolinie. Popiół lotny jest drobno rozdrobnioną pozostałością mineralną powstałą ze spalania węgla [59]. Większy popyt na energię jest dodatkowo skorelowany z ilością powstających pyłów lotnych w przemyśle. Podczas spalania węgla w wielu elektrowniach powstaje 80% popiołu lotnego i 20% popiołu dennego, które są utylizowane na składowiskach odpadów, co ma negatywny wpływ na każdy element ekosystemu [106]. W literaturze można rozróżnić dwa rodzaje pyłów lotnych stosowanych do produkcji geopolimerów typ F i typ C. Definicje obu typów pyłów lotnych przedstawiono w tabelicy 3 [66].

Tablica 3. Rodzaje pyłów lotnych stosowanych w aktywacji alkalicznej [66]

Klasa	Opis	Wymóg chemiczny
C	Popiół lotny powstały w wyniku spalania węgla antracytowego i bitumicznego, posiadający właściwości pucolanowe i spełniający odpowiednie warunki.	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$
F	Popiół lotny pochodzący z węgla subbitumicznego lub brunatnego, o właściwościach cementowych i pucolanowych, spełniający odpowiednie warunki. Niektóre popioły lotne klasy C mogą zawierać więcej niż 10% wapna.	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$

W składzie chemicznym popiołów lotnych typu C znajduje się znacznie więcej tlenku wapnia. Oba typy są bogate w tlenki glinu i krzemu, typ F zawiera więcej glinu. Składy obu pyłów porównano w tabelicy 4.

Tablica 4. Składy chemiczne tlenkowy popiołów lotnych typu F i C wyrażone w % wag.

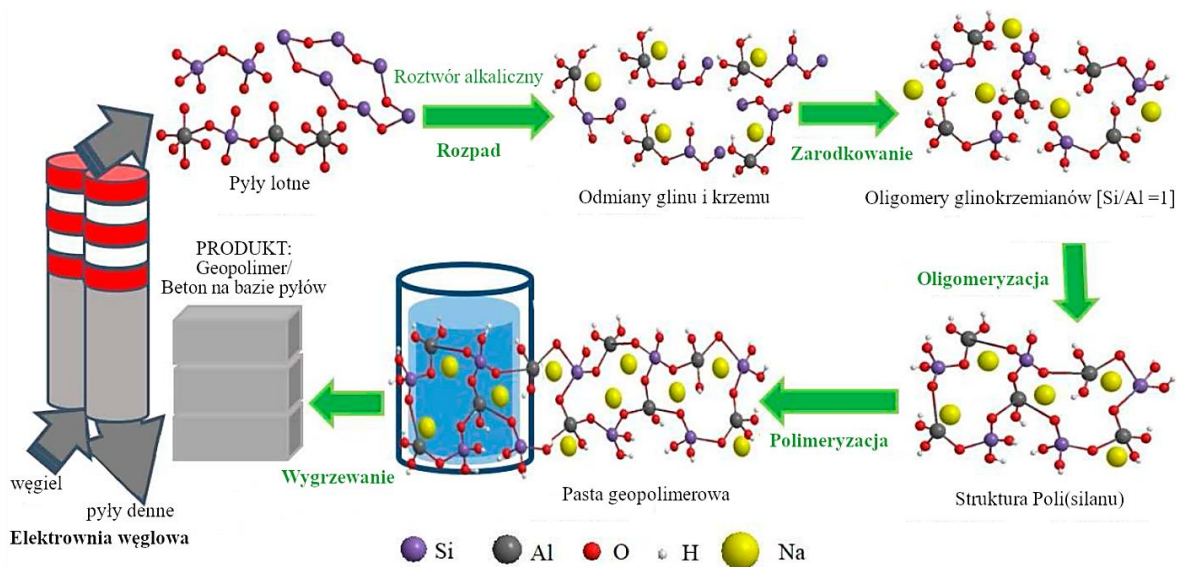
Próbka	źródło	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI 550°C
Pył lotny typ F	[106]	2,25	<b>51,72</b>	<b>29,47</b>	b.d.	0,15	5,21	0,35	0,05	1,83	b.d.	b.d.
Pył lotny typ C	[107]	5,90	<b>22,16</b>	<b>38,63</b>	0,82	6,86	22,3	0,29	0,22	0,58	0,56	b.d.
Pył lotny typ C	[161]	6,6	<b>24,00</b>	<b>51,19</b>	0,88	2,4	5,57	1,14	2,12	b.d.	b.d.	b.d.
Pył lotny typ C	[162]	4,57	<b>30,10</b>	<b>51,30</b>	1,4	b.d.	8,73	1,56	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Pył lotny typ C	[4]	5,5	<b>32,90</b>	<b>53,70</b>	0,46	0,92	1,84	1,76	0,37	2,1	0,15	b.d.

b.d. – brak danych

Cząstki popiołu lotnego zazwyczaj posiadają kulisty kształt, choć niekoniecznie są jednorodne. Większość popiołu składa się z krzemu, aluminium i tlenków żelaza. Ilość fazy



krystalicznej i szklistej zależy w dużej mierze od procesu spalania oraz zgazowania stosowanego w każdej elektrowni [59]. Jest to materiał pucoalanowy o charakterze alkalicznym i ujemnie naładowanej powierzchni, co czyni go odpowiednim do adsorpcji metali śladowych ze środowisk wodnych. Co więcej pyły lotne są dostępnym i tanim odpadem bogatym w glinokrzemiany, co powoduje, że są idealnym materiałem do przekształcania ich w nowe materiały. Obecnie nie ma kompleksowej metody recyklingu popiołu lotnego w produktach o wartości dodanej. Trwają badania nad nową technologią uzdatniania wody poprzez przekształcanie popiołów lotnych w materiały jak: zeolity, katalizatory, fotokatalizatory i geopolimery. Poza kryterium wykonalności dochodzi jeszcze kryterium finansowe wdrożenia ich jako produktów komercyjnych [109]. Analizując metodologię wytwarzania geopolimeru z pyłów lotnych to podobnie jak w przypadku geopolimerów na bazie metakaolinu proces reakcji jest podobny. Materiał bogaty w glin i krzem mieszany jest z roztworami alkalicznymi o odpowiednim stężeniu i krzemianem sodu, powstają geopolimery. Schemat różnych etapów geopolimeryzacji przy użyciu popiołu lotnego przedstawiono na rysunku 25.



Rys. 25. Proces geopolimeryzacji pyłów lotnych [109]

Pomimo, że głównym produktem reakcji aktywacji alkalicznej zarówno metakaolinu jak i popiołu lotnego jest spoiwo glinokrzemianowe, różnice w składzie i mikrostrukturze zastosowanego materiału wpływają na strukturę produktu końcowego. Użycie metakaolinu powoduje bardzo jednorodną matrycę, spoiwo o niskim stosunku Si/Al i wysoki stopień zeolityzacji. Natomiast zastosowanie popiołu lotnego daje powoduje otrzymanie bardziej heterogenicznych matryc (większy procent nieprzereagowanych cząstek popiołu), spoiwo

o wyższym stosunku Si/Al i mniejszy procent zeolitów. Nie są jednak dostępne szczegółowe badania dotyczące mieszaniny tych dwóch materiałów [59].

W literaturze podaje się również informacje dotyczące właściwości mechanicznych geopolimerów na bazie pyłów lotnych. Wytrzymałość na ściskanie zapraw geopolimerowych jest bardzo ważną właściwością w kontekście zastosowania końcowego produktu. Zmiana wytrzymałości geopolimerów na bazie pyłu lotnego wynika przede wszystkim z kształtu, rozkładu wielkości cząstek pyłu, zawartości wapnia czy wysokiej amorficznej mikrostruktury surowca. Związki krzemu i glinu zawarte w pyłach lotnych są aktywowane przez roztwór alkaliczny, który polimeryzuje je w łańcuchy molekularne. Powstałe w ten sposób spoiwo wiąże drobne cząstki w jednorodną masę. Mieszanka osiąga właściwą wytrzymałość ze względu na wysokie właściwości wiążące, ponieważ spoiwo geopolimerowe zależy w większym stopniu od wysokiej zawartości minerałów glinokrzemianowych w surowcu. Stężenia alkaliów również wpływają na wytrzymałość betonu geopolimerowego. Wraz ze wzrostem stężenia alkaliów wzrastała również wytrzymałość. Natomiast wraz ze wzrostem zawartości kaolinu wytrzymałość na ściskanie maleje. Ponadto dodatek żużła zwiększa wytrzymałość na ściskanie. Jest to wynikiem ściślejszego upakowania drobnych cząstek żużłu, który wypełnia pory w mieszance kompozytowej, rezultatem tego jest drobna tekstura powierzchni i wzrost wytrzymałości na ściskanie [110]. W przypadku wytrzymałości na rozciąganie geopolimery na bazie popiołu lotnego posiadają niską wytrzymałość na rozciąganie oraz niską odporność na pękanie. Ze względu na te cechy geopolimery na bazie popiołu lotnego ulegają kruszeniu. Właściwości te można poprawić, jeśli geopolimer zostanie połączony z chitozaniem, włóknami stalowymi, bawełna lub włóknami mineralnymi [109]. Z innych zalet geopolimerów opartych na pyłach lotnych, należy wspomnieć, że mają one niską przewodność cieplną i nie wydzielają toksycznych oparów po podgrzaniu. Spoiwa geopolimerowe są jednym z najważniejszych materiałów budowlanych odpornych na wysokie temperatury. Ten rodzaj spoiw jest bardziej porowaty i sprzyja ucieczce wewnętrznego ciśnienia pary podczas ogrzewania, w wyniku czego staje się dobrym materiałem ognioodpornym. W przytoczonej publikacji wytrzymałość na ściskanie zapraw geopolimerowych na bazie pyłów lotnych została zmierzona w obecności i nieobecności pyłów krzemionkowych w różnych temperaturach utwardzania. Wyniki wykazały, że zarówno w obecności i nieobecności pyłu krzemionkowego w zaprawach geopolimerowych wytrzymałość na ściskanie wzrosła do 600°C, ale później następował ciągły spadek [111].

Wytrzymałość na ściskanie geopolimerów na bazie pyłów lotnych znajduje się w zakresie od 8 do nawet 82 MPa. Jest ona uzależniona od takich czynników jak czasu dojrzewania, wysokości temperatury wygrzewania, niższy stosunek wody do części stałych zaprawy geopolimerowej czy molarność roztworu NaOH. W tablicy 5 przedstawiono opis właściwości mechanicznych geopolimerów na bazie metakaolinu wraz ze zmiennymi je kształtującymi.

Tablica 5. Zestawienie właściwości mechanicznych geopolimerów opisanych w literaturze

Badana cecha	Zbadana wartość	Źródło	Prekursor badanego geopolimeru	Czas dojrzewania	Opis zmiennych
Wytrzymałość na ściskanie	22-82	[57]	pyły lotne	W T 60 °C od 4 do 96 h	Wytrzymałość na ściskanie jest wprost proporcjonalna do czasu dojrzewania geopolimeru. Niemniej jednak od 4h do 50 h wygrzewania wzrost wytrzymałości jest znaczny wynoszący 50 MPa, natomiast w czasie od 50h do 96h wytrzymałość zmienia się jedynie o 10 MPa.
	32-72	[57]	pyły lotne	7 dni w T od 30-90 °C	Wytrzymałość na ściskanie jest wprost proporcjonalna do wysokości temperatury. Niemniej jednak tyczy się to T do 90°C i czasu wygrzewania nie dłuższego niż 7 dni. Pozytywny wpływ na wytrzymałość na ściskanie ma również niższy stosunek wody do części stałych zaprawy geopolimerowej. Jeśli zaprawa jest zbyt rzadka, wówczas spada jej wytrzymałość.
	8-32	[57]	pyły lotne	od 3 dni do 56 dni w 30°C	Wytrzymałość na ściskanie jest wprost proporcjonalna do czasu dojrzewania geopolimeru. Najniższą wartość 3MPa otrzymały próbki dojrzewające jedynie 3 dni. Najwyższą wytrzymałość osiągnęły próbki dojrzewające 56 dni.
	51,83	[161]	pyły lotne	48 h w 70°C	Czas wygrzewania próbki powyżej 48 h nie wpływu na wytrzymałość.
	51,41	[161]	pyły lotne	72 h w 70°C	
	51,68	[161]	pyły lotne	96 h w 70°C	
	41,45 - 46,96	[162]	pyły lotne	48 h w 70°C; 1 dni	Wpływ na wytrzymałość ma molarność roztworu NaOH. Przy najniższej wartości z zakresu roztwór jest 8M, przy największej wytrzymałości 14M. Widoczna jest korelacja pomiędzy czasem dojrzewania, a wytrzymałością (1 dzień najniższa średnia, 28 dni najwyższa). Niemniej przy produkcji masowej ma to ogromne znaczenie (magazynowanie).
	42,14 - 47,64	[162]	pyły lotne	48 h w 70°C; 3 dni	
	43,62 - 48,98	[162]	pyły lotne	48 h w 70°C; 7 dni	
	44,87 - 50,46	[162]	pyły lotne	48 h w 70°C; 28 dni	

### c) żużle wielkopieczowe

Podobnie często opisywanym surowcem, na bazie którego wytwarza się geopolimery jest żużel wielkopieczowy. Żużel wielkopieczowy to produkt uboczny topienia żelaza [112]. Podobnie jak popiół lotny, rozdrobniony żużel jest wykorzystywany jako pucolanowy materiał do produkcji cementu portlandzkiego. Ze względu na dużą dostępność odpadu jest on często badany pod kątem możliwości odzysku tego odpadu. Jest on również obiektem badań jako surowiec do produkcji geopolimeru. Skład chemiczny żużla (tab. 6) jest bogaty w tlenki wapnia, krzemu i glinu. Ze względu na dość niski udział glinu materiał ten jest często uzupełniany w recepturach geopolimerowych przez inne materiały [113].

Tablica 6. Skład chemiczny żużla wielkopieczowego stosowanego w geopolimeryzacji wyrażony w % wag. [113]

Związek	Żużel wielkopieczowy
SiO <sub>2</sub>	36,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,27
FeO	2,39
CaO	42,61
MgO	6,29

Żużel wielkopieczowy jest uzyskiwany jako produkt uboczny wytopienia rudy żelaza w celu jej oczyszczenia. Żużel otrzymywany z rudy żelaza jest oddzielany i powoli schładzany, co powoduje powstawanie niereaktywnego materiału krystalicznego. Materiał ten składa się głównie z krzemianów wapnia i glinokrzemianów. Rozdrobniony żużel wielkopieczowy jest dodawany do betonu ze względu na jego właściwości zwiększające wytrzymałość i trwałość. Mielony i granulowany ma również niższe ciepło hydratacji, a zatem generuje mniej ciepła podczas produkcji i utwardzania betonu. W rezultacie jest on pożądanym materiałem do wykorzystania w betonach, w których kontrola temperatury jest kwestią istotną. Ponowne wykorzystanie tego materiału jest korzystne dla środowiska [114]. Kruszywo żużlowe jest gruboziarniste, o barwie od jasnoszarej do ciemnobrązowej, z dużą ilością porów (rys. 26). Rozdrobniony żużel (rys. 27) może mieć nawet bardzo drobną frakcję i dobre właściwości pucolanowe.



Rys. 26. Żużel gruboziarnisty [115]



Rys. 27. Żużel rozdrobniony [116]

Sposób przygotowania geopolimerów na bazie żużla wielkopieczowego w zasadzie nie różni się od przygotowania geopolimeru na bazie metakaolinu czy pyłów lotnych. Właściwości wytrzymałościowe dla tego typu geopolimerów również są podobne i wahają się w wartościach 48-58 MPa. Powstałe geopolimery osiągają pełne właściwości po 28 dniach [117]. Rodzaj zastosowanego surowca ma znaczenie. Podobnie jak w przypadku geopolimerów opartych na innych surowcach wytrzymałość geopolimeru zależy od wielu czynników, w tym stężenia aktywatora. Niższe stężenie aktywatora powoduje dłuższy czas wiązania betonu geopolimerowego, niższą wytrzymałość na ściskanie, niższy moduł sprężystości oraz niższą wytrzymałość na rozciąganie. Zmniejszony stosunek aktywatora powoduje jednak zwiększenie wartości opadania zaprawy, co definiują się jako urabialność świeżej mieszanki betonowej [117].

Zaobserwowano również, że geopolimer otrzymany na bazie formuły, w której ilość zmielonego granulowanego żużla wielkopieczowego jest na poziomie 70% oraz która była aktywowana alkalicznie za pomocą mieszaniny  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$  miała lepsze właściwości w porównaniu z próbką otrzymaną z tej samej receptury, ale z zastosowaniem samego  $\text{NaOH}$  o stężeniu 8M. W odniesieniu do analizy strukturalnej geopolimeru za pomocą metody mikroskopii elektronowej (SEM), najlepsze wyniki zostały uzyskane przez próbki surowców, z których aktywację alkaliczną uzyskano za pomocą mieszaniny  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Próbki aktywowane alkalicznie za pomocą  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$  utwardzane przez 28 dni miały 85 MPa w porównaniu do 28,5 MPa dla próbki aktywowanej samym 8M roztworem  $\text{NaOH}$  [118]. W ogólnej ocenie porównanie ocen cyklu życia betonu geopolimerowego opartego na żużlu i konwencjonalnym betonie wykazało, że produkcja konwencjonalnego betonu bardziej przyczynia się do degradacji środowiska. Przede wszystkim ma wpływ na globalne ocieplenie,

powodując emisje gazów cieplarnianych oraz powoduje wyczerpywanie zasobów paliw kopalnych [119].

#### **d) pył krzemionkowy**

Podobnie jak pył lotny i żużel wielkopiecowy, pył krzemionkowy jest stosowany jako zamiennik cementu portlandzkiego w betonie [120]. Pył krzemionkowy jest produktem ubocznym produkcji metalu krzemowego lub stopu żelazokrzemu [121]. W skład pyłu krzemionkowego wchodzi głównie z amorficzna (niekrystaliczna) postać dwutlenku krzemu [122]. Pył krzemionkowy ma szczególnie małe cząstki, które stanowią około jedną setną cząstek cementu geopolimerowego [123]. W składzie chemicznym pyłu krzemionkowego dominują tlenki krzemu w udziale 51,7%. Niemniej zawiera również wysoki udział tlenku glinu równy 31,9%. Skład chemiczny pyłu krzemionkowego zestawiono w tabelicy nr 7.

Tablica 7. Zestawienie składu chemicznego pyłu krzemionkowego wyrażonego w % wag. [124]

Związek	Pył krzemionkowy
SiO <sub>2</sub>	51,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,48
CaO	1,21
MgO	0,81
SO <sub>3</sub>	0,25

Krzemionka w materiale puculanowym reaguje z portlandytem uformowanym podczas hydratacji cementu portlandzkiego i przyczynia się do poprawy jego wytrzymałości [125]. Reakcja pyłu krzemionkowego prowadzi również do wytworzenia spoiwa, które wypełnia wyroby betonowe, poprawiając w ten sposób ich nieprzenikalność i wytrzymałość [126, 127]. Geopolimer na bazie pyłów krzemionkowych nadaje się do zastosowań, w których wymagane są wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie. W związku z tym geopolimer na bazie pyłów krzemionkowych może być wykorzystywany jako alternatywa do produkcji betonu o wysokiej wytrzymałości przy mniejszym oddziaływaniu na środowisko. Wykorzystanie pyłu krzemionkowego rozwiązuje również problem jego utylizacji, co skutkuje większymi korzyściami dla zrównoważonego rozwoju [121].

### e) mączka szklana

Innym materiałem, rzadziej opisywanym, który może być wykorzystany jako prekursor w produkcji geopolimerów jest mączka szklana. Stosowana w geopolimeryzacji mączka szklana jest odpadem wysoce zanieczyszczonym, z tego względu nie można jej wykorzystać w innych formach recyklingu. Jest ona przetwarzana z odpadów szklanych, dzięki czemu jej zastosowanie w geopolimerach jest skutecznym i wydajnym sposobem zagospodarowania odpadów [121]. Źródła literaturowe podają, że z drobnej mączki szklanej mona uzyskać geopolimer o dużej porowatości (rys. 28) [129].



Rys. 28. Spieniony geopolimer z dodatkiem mączki szklanej [129]

Przegląd literatury wykazał, że hermetyzacja odpadów szklanych w wytwarzaniu geopolimerów może w pewnym stopniu ograniczyć eksploatację zasobów naturalnych ziemi do produkcji cementu portlandzkiego. Właściwości zaprawy geopolimerowej na bazie odpadu mączki szklanej poprawiają się wraz ze wzrostem jego udziału w składzie receptury. Głównymi czynnikami odpowiedzialnymi za poprawę plastyczności były mniejsza powierzchnia właściwa, niska zdolność absorpcji wody oraz gładka tekstura. Ponadto mączka szklana posiada zdolność wypełniania przestrzeni co zmniejszyło ilość cieczy alkalicznej wymaganej do wypełnienia powierzchni między cząstkami. Częściowe zastąpienie odpadu mączki szklanej w zakresie pomiędzy 20% - 30% innymi materiałami źródłowymi bogatymi w glinokrzemiany poprawiło wytrzymałość na ściskanie spoiwa geopolimerowego. Niemniej jednak wyższy udział odpadu mączki szklanej zmniejsza właściwości wytrzymałościowe na ściskanie ze względu na kruchą naturę, mniejszą reaktywność i tworzenie dużych ilości alkaliów. Włączenie odpadu mączki szklanej w zakresie od 0% - 15% w połączeniu z innymi materiałami źródłowymi spowodowało wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Dodatek mączki szklanej w proporcji powyżej 15% powoduje znaczny spadek wytrzymałości na rozciąganie ze względu na kruche właściwości tego materiału i wysoką zawartość krzemionki. Procentowy udział odpadu mączki szklanej, który zapewnia maksymalną wytrzymałość na zginanie, został ograniczony do 30%. Zastąpienie odpadu mączki szklanej powyżej 30% ma negatywny wpływ

na wytrzymałość na zginanie. Spoiwo geopolimerowe na bazie odpadu mączki szklanej charakteryzuje się znakomitymi właściwościami w stanie świeżym, które stanowią doskonałą opcję dla przemysłu cementowego i betonowego [130].

#### **f) stosowane aktywatory chemiczne**

Należy również zwrócić uwagę na substancje chemiczne stosowane w aktywacji spoiw geopolimerowych. Większość dostępnych publikacji opisuje geopolimeryzację jako aktywację alkaliczną z wykorzystaniem roztworu NaOH lub KOH, często z dodatkiem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Niemniej jednak istnieje również metoda wytwarzania geopolimerów z wykorzystaniem kwasu. Geopolimery na bazie kwasu, konkretnie fosforowego, stanowią nowy rodzaj geopolimerów, który wzbudził duże zainteresowanie zarówno wśród naukowców, jak i przemysłu. Geopolimery na bazie kwasu fosforowego otrzymuje się w wyniku reakcji między prekursorem glinokrzemianowym a roztworem kwasu fosforowego. Nie została jeszcze jasno określona struktura i mechanizm powstawania tego materiału. Niemniej jednak większość badaczy przyznała, że geopolimery na bazie fosforanów mają strukturę kompozytową która jest utworzona przez fazę fosforanu glinu zdyspergowaną w geopolimerowej sieci opartej na jednostkach Si-O-Al-O-P. Obecność niektórych jednostek Si-O-P w końcowych łańcuchach warstwy Si również została potwierdzona. W tym przypadku geopolimeryzacja również zachodzi w temperaturze poniżej 100 stopni [131]. Dodatkowe badania przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego wyposażonego w spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii również potwierdzają amorficzną strukturę geopolimerów na bazie fosforanów [132, 133]. Rozmieszczenie atomów w strukturze geopolimerów na bazie kwasu fosforowego i charakter utworzonych wiązań nie są jeszcze dobrze zdefiniowane [134]. Źródła literaturowe opisują wysoką wytrzymałość geopolimerów aktywowanych kwasem fosforowym, która jest jedną z istotnych zalet tych materiałów. Badania wykazało, że wytrzymałość mechaniczna geopolimerów na bazie metakaolinu uzyskanego poprzez aktywację kwasem fosforowym może osiągnąć nawet 93,8 MPa [135].

### **3.2.3. Właściwości geopolimerów i ich zastosowanie**

Materiały geopolimerowe mają szeroki zakres zastosowań w różnych gałęziach przemysłu takich jak przemysł samochodowy, lotniczy, odlewnictwo metali nieżelaznych czy sektorów związanych z inżynierią lądową i przemysłem tworzyw sztucznych. Badania nad



zastosowaniem materiałów geopolimerowych pokazały, że ich rodzaj zastosowania jest mocno skorelowana ze stosunkiem atomowym Si:Al [56]. Tablica nr 8 przedstawia w pierwszej kolumnie stosunek krzemu do glinu oraz w drugiej kolumnie możliwe zastosowanie geopolimeru. Przy wyrównanym stosunku krzemu i glinu równym 1:1 geopolimery znajdują zastosowanie w budownictwie ogólnym. Przy wyższym udziale krzemu wynoszącym 2:1 z geopolimerów może powstać niskoemisyjny cement czy zaprawy posiadające zdolność immobilizacji odpadów toksycznych czy radioaktywnych. Przy stosunku 3:1 geopolimery znajdują zastosowanie jako kompozyt do ochrony przeciwpożarowej, jako urządzenia odlewnicze czy kompozyty odporne na wysoką temperaturę. Przy bardzo wysokiej przewodze krzemu, powyżej 15:1 nadaje materiałowi geopolimerowemu charakter polimerowy. Dla zastosowań w inżynierii lądowej i wodnej odpowiedni jest wyrównany stosunek krzemu do glinu [57].

Tablica 8. Zastosowanie materiałów geopolimerowych w zależności od stosunki Si:Al [57]

Stosunek Si:Al	Zastosowanie
1	- Cegły - Ceramika - Ochrona przeciwpożarowa
2	- Cementy i betony o niskiej zawartości CO <sub>2</sub> - Hermetyzacja odpadów radioaktywnych i toksycznych
3	- Kompozyt z włókna szklanego do ochrony przeciwpożarowej - Urządzenia odlewnicze - Kompozyty odporne na wysoką temperaturę, od 200°C do 1000°C - Oprzyrządowanie do obróbki tytanu w przemyśle lotniczym
>3	- Uszczelniacze dla przemysłu, 200°C do 600°C - Oprzyrządowanie dla aeronautyki SPF aluminium
20-35	- Ognioodporne i żaroodporne włókna kompozytowe

Beton geopolimerowy cechuje się doskonałą odpornością chemiczną i jest trwały w agresywnych środowiskach, w których trwałość betonu z cementu portlandzkiego nie jest tak efektywna. Ma to szczególne zastosowanie w agresywnych środowiskach morskich, środowiskach o wysokiej zawartości dwutlenku węgla lub glebach bogatych w siarczany. Podobnie w warunkach silnie kwaśnych beton geopolimerowy wykazuje znakomitą odporność na kwasy i może być odpowiedni do zastosowań takich jak górnictwo, czy niektóre branże produkcyjne i systemy kanalizacyjne [57]. Ponadto spoiwa geopolimerowe cechują się dużą wytrzymałością, bardzo małym skurczem i małym pęczaniem. W dodatku posiadają dużą

odporność na korozję kwasową i siarczanową [136, 137]. Niektóre źródła opisują również wysoką odporność tego materiału na korozję węglanową, ognioodporność [138] oraz odporność na promieniowanie ultrafioletowe [139]. Dostępne badania żelbetowych elementów z betonu geopolimerowego przeprowadzono na Curtin University of Technology w Australii w 2006 r. wykazały, że zarówno w wypadku belek, jak i słupów otrzymano wyniki wytrzymałościowe zbliżone do elementów żelbetowych z betonu na cemencie portlandzkim [140]. Pierwsze udokumentowane zastosowania geopolimeru można datować na początek lat 70. XX wieku. Opracowano wówczas ognioodporne płyty wiórowe, składające się z drewnianego rdzenia, obłożonego dwiema powłokami geopolimerowymi. W latach 1978–1980 stworzono w Cordi Laboratory ciekłe spoiwo geopolimerowe na bazie metakaolinu, zawierające rozpuszczalny krzemian alkaliczny [141]. Australijska firma Rocla jako pierwsza na świecie uruchomiła produkcję wyrobów z betonu geopolimerowego na skalę komercyjną [142]. Geopolimery odnajdują również zastosowanie produkcji rur kanalizacyjnych. Również firma Rocla opracowała technologię wytwarzania rur kanalizacyjnych z geopolimerów zbrojonych stalą. W procesie produkcyjnym dostosowano ówczesnie znane procesy produkcji rur, do produkcji rur z zaprawy geopolimerowej. Testy przeprowadzone w symulowanym agresywnym środowisku kanalizacyjnym wykazały, że rury kanalizacyjne z geopolimeru wielokrotnie przewyższały porównywalne rury z betonu opartym na cemencie portlandzkim. W istniejących zakładach przeprowadzono udane próby komercyjne rur o średnicach w zakresie od 375 mm do 1800 mm (rys. 29). Rury te spełniały wszystkie wymagania australijskiej normy strukturalnej w zakresie wytrzymałości na obciążenia i zdolności do wytrzymywania znacznych wewnętrznych ciśnień hydrostatycznych. Do ich produkcji wykorzystano spoiwo geopolimerowe o wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach dojrzewania wynoszącej od 40 do 60 MPa [120].



Rys. 29. Prefabrykaty rurociągów z geopolimeru [120]

Innym zastosowaniem geopolimeru opisywanym w literaturze są podkłady kolejowe. Podobnie Firma Rocla zaadaptowała konwencjonalne procesy produkcji podkładów kolejowych ze spoiwa geopolimerowego. Wytrzymałość tego materiału mieściła się w zakresie od 60 do 80 MPa, a produkty z łatwością przeszły wszystkie testy obciążenia statycznego i cyklicznego zgodnie z australijską normą. Wytrzymałość wiązania zbrojenia na styku geopolimer-stal była tak duża, że nie doszło do poślizgu stali przy maksymalnym obciążeniu. W przypadku zastosowania konwencjonalnego drutu stalowego i betonowej konstrukcji produktu, druty ulegały uszkodzeniu podczas rozciągania, zanim wystąpił poślizg [120]. Podkłady geopolimerowe układane były na przemian z podkładami konwencjonalnymi w głównej linii torów od 2002 roku i nie stwierdzono żadnych problemów. Obecnie opracowywane są podkłady nisko profilowe wykonane z geopolimeru będące alternatywą dla podkładów drewnianych [57].

Spoiva geopolimerowe znajdują również zastosowanie w produkcji prefabrykatów betonowych. W literaturze zagranicznej źródła literaturowe prezentują produkcję zbrojonych przepustów z geopolimeru na skalę przemysłową. Wzmocnione, geopolimerowe przepusty skrzynkowe o wymiarach 1200 mm długości, 600 mm głębokości i 1200 mm szerokości zostały wyprodukowane w komercyjnym zakładzie prefabrykacji betonu zlokalizowanym w Perth w Australii Zachodniej (rys. 30) [143].



Rys. 30. Przepusty skrzynkowe wykonane z geopolimeru [143]

Proces ich produkcji polega na wymieszaniu suchych materiałów, do których dodawany jest roztwór chemiczny. Powstała zaprawa jest wlewana do form. Uformowany geopolimer jest zagęszczany wibracyjnie. Po odlaniu prefabrykaty są przykrywane folią i umieszczane pod formami przepustowymi. Tak przygotowane formy ogrzewa się strumieniem ciepłego powietrza. Prefabrykaty są utwardzane ciepłym powietrzem przez 24 godziny.

Po około czterech godzinach utwardzania próbki osiągają wytrzymałość pozwalającą na wyjęcie ich z form. Prefabrykaty są utwardzane gorącym powietrzem przez kolejne 24 godziny. Testy wytrzymałościowe przepustu wykonanego z geopolimeru przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej o nośności 370 kN zgodnej z normą australijską. Testy obciążeniowe wykazały, że przepusty na bazie spoiwa geopolimerowego spełniają normy wytrzymałościowe [57]. Spoiwa geopolimerowe są również stosowane w budynkach użytku publicznego. Przykładowo w konstrukcji budynku Instytutu Zmian Globalnych Uniwersytetu Queensland w Australii zastosowano trzydzieści trzy prefabrykowane belki geopolimerowe (rys. 31) [57].



Rys. 31. Prefabrykowane geopolimerowe belki podłogowe [57]

W tym przypadku materiałami źródłowymi w składzie mieszanki geopolimerowej był popiół lotny oraz mielony żużel wielkopiecowy. Geopolimerowe prefabrykaty podłogowe cechowały się niskim ciepłem reakcji, co pozwoliło uniknąć możliwości pęknięcia termicznego oraz niskim skurczem. Ponadto posiadały o 30% wyższą trwałość i wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu, niż podobne wyroby z użyciem konwencjonalnego betonu na bazie cementu portlandzkiego. Zastosowana zaprawa geopolimerowa, będąca przedmiotem patentu, spełniła wszystkie parametry konstrukcyjne określone w australijskiej normie dotyczącej konstrukcji betonowych [57, 144]. Spoiwa geopolimerowe zostały również wykorzystane w nowym porcie lotniczym w południowo-wschodniej części Queensland w Australii. Lotnisko było największym na świecie projektem opartym na betonie geopolimerowym. Zużyto 70 000 ton zaprawy geopolimerowej. Opracowane przez firmę Wagners spoiwo geopolimerowe o nazwie handlowej „*Earth Friendly Concrete*” zostało wytypowane jako nadające się do tego rodzaju budowy z powodu wysokiej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu, dobre właściwości urabialne oraz niski skurcz. Nawierzchnie lotniska mają wytrzymałość na zginanie rzędu 4,8 MPa. Zaprawa geopolimerowa o grubości

435 mm użyta do budowy portu lotniczego wytrzymuje ciężki ładunek samolotu osobowego typu Boeing 747 [57, 144].

Kolejną dziedziną, gdzie geopolimery znajdują powszechne zastosowanie jest budownictwo drogowe. Źródła literaturowe podają, że zaprawa geopolimerowa może służyć jako materiał naprawczy stosowany w infrastrukturze autostradowej. Niemniej jednak wykorzystanie tego rodzaju spoiw w drogownictwie jest wciąż ograniczone [121]. Początkowe badania związane z wykorzystaniem lekkich nawierzchni geopolimerowych zostały przetestowane przez firmę produkującą beton cementowo-geopolimerowy. Wstępne badania zostały przeprowadzone na ścieżkach dla pieszych, ścieżkach rowerowych i chodnikach prefabrykowanych wykonanych na bazie spoiw geopolimerowych. Ze względu na dobre właściwości podczas eksploatacji zostały one niezwłocznie przekazane do użytku. Wykorzystane spoiwa nie wykazały żadnych oznak uszkodzeń. Z powodu bardzo wysokiej wydajności widocznej w początkowych fazach stosowania zaprawy geopolimerowej podjęto działania mające na celu uzupełnienie specyfikacji materiałowych regionalnych władz autostradowych o spoiwa geopolimerowe jako alternatywa dla konwencjonalnych rozwiązań [145]. Podobne testy przeprowadzono w Tajlandii, gdzie geopolimer na bazie pyłów lotnych i popiołów został utwardzony i wykorzystany do naprawy dróg autostradowych [121]. Stwierdzono, że naprawa nawierzchni dróg autostradowych jest jednym ze specjalistycznych zagadnień, gdzie spoiwa geopolimerowe mogą znaleźć zastosowanie. Uszkodzone nawierzchnie oraz powstałe dziury są powszechnym problemem, a ich naprawa wiąże się z dużymi kosztami. Beton geopolimerowy jest opłacalną i zrównoważoną środowiskowo metodą rekonstrukcji tych nawierzchni przy zwiększeniu ich ogólnej żywotności [146]. Analizując wyniki badań laboratoryjnych dostępnych w literaturze można stwierdzić, że ze względu na wysoką wytrzymałość na ściskanie i zginanie geopolimer jest dobrym materiałem naprawczym [147].

Źródła literaturowe podają, że zaprawy geopolimerowe z powodzeniem można stosować w ścianach wielowarstwowych, gdzie w połączeniu z innymi materiałami są wartością dodaną. W przywołanym źródle literaturowym [148, 149] wykonano model analityczny służący do symulacji wpływu termicznego na budynki, w których zastosowano ściany wielowarstwowe składające się z warstwy materiałów zmiennofazowych oraz warstwy geopolimeru połączonej z mikrokapsułkowanymi materiałami zmiennofazowymi. W badaniu wybrano geopolimer ze względu na jego zrównoważony wpływ na środowisko naturalne oraz odpowiednie właściwości mechaniczne i termiczne. Co więcej spoiwa geopolimerowe dobrze

integrują się z mikrokapsułkowymi materiałami zmiennofazowymi. Celem takiego połączenia jest opracowanie spoiwa o dużej zdolności magazynowania ciepła, który spełnia wymaganą wytrzymałość mechaniczną dla operacji budowlanych [127]. Stwierdzono, że dodatek spoiwa geopolimerowego zintegrowanego składającego się z warstw mikrokapsułkowanego materiału zmiennofazowego i warstwę materiału zmiennofazowego do ściany wielowarstwowej istotnie wpłynie na zużycie energii przez budynek.

Walorami paneli ściennych z zaprawy geopolimerowej jest ich odporność na środowiska chemiczne i wysoka ognioodporność [57]. Firma Rocla oferuje modułowy system paneli ściennych (rys. 32), który stosuje spoiwo geopolimerowe wzmocnione włóknami piankowymi. Gęstość tego produktu wynosi  $850 \text{ kg/m}^3$  i osiąganą po 7 dniach wytrzymałość na ściszenie rzędu 5 MPa. Panele o szerokości 60 cm i długości 300 cm osiągnęły wysoką odporność ogniową w teście trwającym 150 minut ekspozycji na ogień, zgodnie z normą australijską [120].



Rys. 32. Fragment panelu geopolimerowego podczas testów ognioodporności [120]

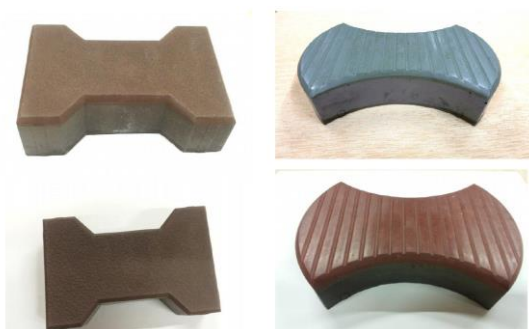
Geopolimery posiadają również walory estetyczne. Polska firma AlsiTech specjalizuje się w wyrobach z geopolimeru. Najczęściej są one wykonane z zaprawy na bazie metakaolinu. W asortymencie firmy można znaleźć wyroby czysto budowlane, które na etapie badań są konkurencją dla obecnie stosowanych rozwiązań w budownictwie jednorodzinym (rys. 33). Geopolimery również znajdują zastosowanie jako płytki (rys. 34), kostki brukowe (rys. 35), parapety (rys. 36) czy rozwiązania czysto dekoracyjne (rys. 37) [150].



Rys. 33. Budowlane materiały konstrukcyjne [150]



Rys. 34. Płytki geopolimerowe [150]



Rys. 35. Kostki brukowe z geopolimeru [150]



Rys. 36. Parapet ze spoiwa geopolimerowego [150].



Rys. 37. Dekoracje wykonane z geopolimeru [150]

W Czechach opracowano nowy nieorganiczny układ wiążący ze spoiwa geopolimerowego w połączeniu z masą samoutwardzalną. Stosowany do przygotowywania form i rdzeni odlewniczych. Materiały te stwarzają odlewniom możliwość środowiskowo zrównoważonej i ekonomicznej produkcji rdzeni z mas samoutwardzalnych [151]. Geopolimery znajdują również zastosowania w innych gałęziach przemysłu ciężkiego takiego jak górnictwo. Badano możliwość zastosowania materiałów geopolimerowych przy prowadzeniu prac wiertniczych, górniczych oraz w budownictwie hydrotechnicznym jako materiał do wzmacniania i uszczelniania przy wierceniu [152]. Alkalicznie aktywowane geopolimerowe betony zostały skomercjalizowane w Australii pod nazwą „e-Crete” i cieszą się dużym powodzeniem wśród odbiorców. Zastosowanie betonu „e-Crete” spowodowało ograniczenie emisji gazów cieplarnianych w produkcji betonu o blisko 80% w porównaniu do betonów wykonanych z cementu portlandzkiego [153].

Obecnie na rynku zaczyna pojawiać się coraz więcej produktów na bazie geopolimerów. W chwili obecnej na polskim rynku dostępne są komercyjnie produkty geopolimerowe, jak na przykład fuga geopolimerowa PCI-Geofug firmy Basf [154] oraz zaprawa geopolimerowa GeoLite firmy Kerakoll [155]. Z kolei geopolimerowy kompozyt betonowy ASTRA GKB to beton wytwarzany na bazie ogólnie dostępnych kruszyw, cementów, domieszek chemicznych z dodatkiem syntetycznych włókien zbrojących oraz geopolimerowych dodatków mineralnych [156]. Natomiast iniekcje geopolimerowe to szybka i nieinwazyjna metoda wzmacniania podłoża, stosowana w budownictwie zarówno liniowym (infrastruktura transportowa), jak i kubaturowym (obiekty przemysłowe, komercyjne, mieszkalne). Z powodzeniem są stosowane w krajach Europy Zachodniej i Skandynawii od ponad 40 lat. W Polsce jest to metoda zyskująca na popularności z uwagi na wyjątkowe parametry użytkowe, wygodę stosowania, ekstremalnie szybki czas robót naprawczych i właściwie znikomą uciążliwość podczas prowadzenia prac geoinżynierskich. Oprócz wymienionych powyżej zastosowań geopolimery wykorzystywane są również do produkcji różnego rodzaju wyrobów drobnowymiarowych czy elementów dekoracyjnych. Geopolimery swoje zastosowanie znalazły także jako iniekcje gruntowe, wzmacniające grunt. Masy geopolimerowe posiadają znakomite właściwości lejne i wręcz idealnie odwzorowują nawet skomplikowane formy. Ponadto, betony geopolimerowe stosowane są także do immobilizacji odpadów niebezpiecznych, w tym radioaktywnych [121].

Spoiwa geopolimerowe mogą być odpowiednim zamiennikiem dla konwencjonalnych rozwiązań. Dostępne badania potwierdzają, że geopolimer może być doskonałym



zamiennikiem obecnych metod produkcji spoiw. Wysoka odporność na trudne warunki takie jak środowisko siarczanowe powoduje, że geopolimer może być stosowany w kontakcie z glebami siarczanowymi. Odporność na chlorki powoduje, że można go stosować w sezonach zimowych, kiedy jest stosowana sól, również jako spoiwo naprawcze. Geopolimery dzięki swoim pożądanym cechom oraz dodatnim bilansom ekologicznym z powodzeniem stosowane są w różnych branżach przemysłu przedstawionych na rysunku 38 [157].



Rys. 38. Zalety stosowania geopolimeru w przemyśle [121]

## 4. Koncepcja geopolimerów z wykorzystaniem odpadów wełny i ich właściwości

Tematyka związana z zaprawami geopolimerowymi wykonanymi na bazie mineralnej wełny odpadowej jest zagadnieniem stosunkowo dość młodym i wstępnie rozpoznany. Pierwsze publikacje dotyczące tego zagadnienia są autorstwa zespołu projektowego z Finlandii i pochodzą z 2016 roku [19]. Istnieją niewiele publikacji wyników badań nad tymi materiałami. Dostępne w literaturze zagranicznej wyniki dotyczą jedynie badania składu chemicznego, mikrostruktury i wybranych aspektów mechanicznych [6, 19, 45].

Dostępne badania na temat wełny mineralnej podają, że ma ona ogromny potencjał jako surowiec do aktywacji alkalicznej ze względu na pożądany skład chemiczny i mineralogiczny. Z chemicznego punktu widzenia skład chemiczny wełny mineralnej podobnie jak innych prekursorów geopolimeru zawiera tlenki glinu oraz krzemu. Związki niezbędne do przeprowadzenia syntezy geopolimerowej. W tabelicy 9 zestawiono ze sobą dostępne w literaturze składy chemiczne wełny szklanej oraz mineralnej. Następnie zestawiono je z średnią zawartością pierwiastków w innych wcześniej opisanych prekursorach geopolimerowych. Wełna szklana posiada wysoki udział tlenków krzemu równy 61,3% przy dużo niższym udziale tlenków gliny wynoszącego zaledwie 2%. Wełna mineralna posiada bardziej zbilansowany stosunek Al:Si z udziałem tlenków krzemu równego 39,4% oraz udziałem tlenków glinu równego 15,9 %. Niemniej jednak w przypadku obu rodzajów wełny izolacyjnej bilans jest nierówny. Dla wełny szklanej stosunek Al:Si wynosi prawie 1:10. Dla wełny mineralnej jest to 1:5. Widoczna jest istotna dysproporcja, szczególnie w składzie chemicznym wełny szklanej. Jak zauważono w dziale 2.2.3 niniejszej pracy stosunek Al:Si jest odpowiedzialny za właściwości geopolimeru oraz możliwości jego zastosowania. Z tego też względu wspomniany stosunek jest istotną zmienną przy planowaniu receptury zaprawy geopolimerowej. Wyrównanie stosunku Al:Si szczególnie dla wełny szklanej, jest jednym z problemów badawczych w niniejszej dysertacji doktorskiej. Porównując skład chemiczny do powszechnie stosowanych prekursorów geopolimerowych można stwierdzić, iż metakaolin posiada najbardziej wyrównany stosunek Al:Si z średnim udziałem tlenu glinu na poziomie 36% oraz tlenu krzemu na poziomie 55%. W przypadku pyłu lotnego poziom ten też również jest zbliżony z większą przewagą tlenków krzemu 53% Si do 31% tlenków

**Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z wełny szklanej i mineralnej**

glinu. Zarówno metakaolin jak i pyły lotne posiadają bardziej zbilansowany stosunek Al:Si co wpływa na siłę reakcji geopolimeryzacji. W tablicy 9 zestawiono składy chemiczne wełny szklanej i mineralnej oraz metakaolinu i pyłów lotnych.

Tablica 9. Porównanie składów chemicznych prekursorów do produkcji geopolimerów ze składem chemicznym wełny szklanej oraz mineralnej.

Próbka	źródło	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI 550°C
Wełna szklana (WS)	[5]	1,4	<b>2,00</b>	<b>61,30</b>	0,2	2	7,9	1	16,3	0,1	0,2	9,4
WS (z rozbiórki)	[5]	1,2	<b>3,30</b>	<b>61,90</b>	0	2,9	7,3	0,8	16	1	0	8,8
WS	[19]	0,6	<b>1,80</b>	<b>62,40</b>	0,9	2,2	7,1	0,9	16,8	b.d.	b.d.	5,1
WS	[45]	1,4	<b>2,00</b>	<b>61,30</b>	2,0	2,0	7,9	1,0	16,3	0,1	0,2	b.d.
WS	[171]	0,9	<b>4,06</b>	<b>58,50</b>	b.d.	5,24	1,55	b.d.	15	b.d.	b.d.	5,8
WS (średnia z 15 pomiarów)	[172]	0,48	<b>4,90</b>	<b>62,70</b>	0,41	2,48	8,19	0,56	16,93	0,07	0,14	7,95
WS (średnia z 18 pomiarów)	[172]	0,21	<b>3,50</b>	<b>63,60</b>	0,17	3	7,41	1,23	15,34	0,06	0	b.d.
<b>średnia wartość</b>	-	-	<b>5,05</b>	<b>56,50</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
próbka	źródło	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI 550°C
Wełna mineralna (WM)	[5]	9,8	<b>15,90</b>	<b>39,40</b>	0,1	11,4	18,2	0,5	1,3	1	0,1	4,3
WM (z rozbiórki)	[5]	5,5	<b>14,30</b>	<b>44,10</b>	0	14,7	16,6	0,3	1,2	0,2	0	2,6
WM	[22]	5,30	<b>18,60</b>	<b>38,70</b>	b.d.	7,00	20,90	2,00	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
WM	[22]	16,20	<b>5,40</b>	<b>16,90</b>	b.d.	2,60	46,90	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
WM	[22]	6,91	<b>2,14</b>	<b>40,60</b>	2,41	11,1	3,52	6,34	6,71	0,23	b.d.	b.d.
WM	[22]	9,20	<b>1,80</b>	<b>40,40</b>	b.d.	12,60	17,40	0,40	b.d.	0,80	b.d.	b.d.
WM	[22]	11,30	<b>16,60</b>	<b>42,00</b>	0,03	12,20	14,70	0,50	1,60	0,90	b.d.	b.d.
WM	[22]	11,93	<b>15,94</b>	<b>44,06</b>	b.d.	5,68	16,36	0,57	3,71	1,58	b.d.	b.d.
WM	[22]	8,03	<b>6,31</b>	<b>27,04</b>	5,05	5,85	9,57	5,45	3,43	b.d.	b.d.	b.d.
WM	[22]	11,30	<b>11,48</b>	<b>40,76</b>	b.d.	b.d.	21,09	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
WM	[22]	1,36	<b>0,76</b>	<b>60,10</b>	1,36	1,39	22,60	0,58	5,29	0,20	b.d.	b.d.
WM	[22]	7,10	<b>18,10</b>	<b>42,60</b>	b.d.	8,40	18,30	0,60	2,10	0,80	b.d.	b.d.
WM	[22]	9,00	<b>16,00</b>	<b>40,00</b>	b.d.	14,50	14,50	2,00	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
WM	[22]	5,5	<b>14,30</b>	<b>44,10</b>	0,0	14,7	16,6	0,3	1,2	0,2	b.d.	b.d.
WM	[22]	0,36	<b>1,07</b>	<b>51,54</b>	0,3	2,92	13,94	0,56	8,20	0,04	b.d.	b.d.
WM	[45]	9,8	<b>15,90</b>	<b>39,40</b>	0,1	11,4	18,2	0,5	1,3	1,0	0,1	b.d.
WM	[170]	6,45	<b>17,20</b>	<b>38,40</b>	b.d.	11,6	16,1	b.d.	2	b.d.	b.d.	4,6
WM	[171]	5,11	<b>15,10</b>	<b>41,80</b>	b.d.	11	16	b.d.	3,82	b.d.	b.d.	4,62
<b>średnia wartość</b>	-	-	<b>10,99</b>	<b>40,67</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
próbka	źródło	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI 550°C
<b>Metakaolin (średnia z tab. 1)</b>			<b>36,293</b>	<b>54,873</b>								
<b>Pyły lotne (średnia z tab. 4)</b>			<b>30,823</b>	<b>52,766</b>								

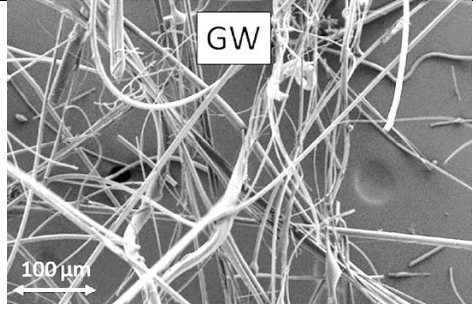
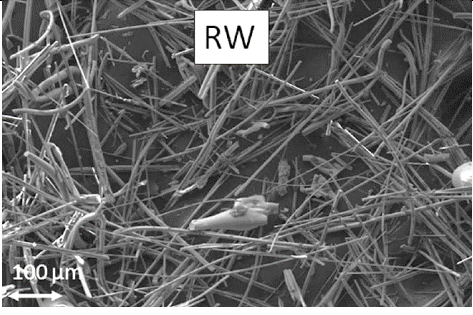
Analizując proces wytwarzania geopolimeru z odpadu wełny mineralnej pierwszym etapem jest rozdrobnienie odpadu wełny mineralnej, w celu uzyskania jednolitej, drobnoziarnistej frakcji przypominającej mączkę (rys. 39).



Rys. 39. Rozdrobniona wełna mineralna przygotowana do wytworzenia geopolimeru [materiały własne]

W literaturze opisano kilka metod rozdrabniania wełny mineralnej, które z różną skutecznością poradziły sobie z tym wyzwaniem. Dlatego bardzo ważnym aspektem jest dobranie odpowiedniej metodyki oraz urządzenia do rozdrabniania. Dobrze dobrana metoda wpływa na wydajność produkcji oraz jej koszt. Dane zebrane w tablicy 10 przedstawiają informację dotyczące pierwotnej długości i grubości włókien surowej wełny bez rozdrabniania. Surowe włókna mineralne mają różną długość w zakresie 162-612  $\mu\text{m}$ , bez widocznej różnicy pomiędzy wełną szklaną, a mineralną w zakresie długości. Pod względem grubości włókna, widoczna jest różnica. Włókna wełny mineralnej są grubsze nawet o 30% względem włókien szklanych. Na mikrofotografiach obu próbek wełny można również zaobserwować różnice pomiędzy gęstością materiałów. Wełna mineralna jest bardziej gęsta, co za tym idzie włókna są gęściej upakowane.

Tablica 10. Zestawienie wymiarów surowego włókna szklanego i mineralnego

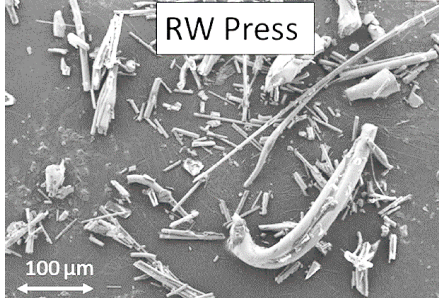
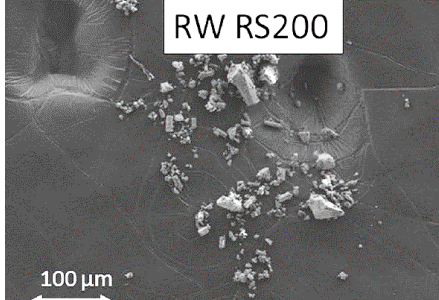
Badana próbka	źródło	średnia długość włókna [ $\mu\text{m}$ ]	średnia grubość włókna [ $\mu\text{m}$ ]	Mikrofotografia
surowa WS	[171]	162	8,2	b.d.
surowa WS	[171]	480	9,2	b.d.
surowa WS	[171]	390	8,6	b.d.
surowa WS	[171]	347	8,2	b.d.
surowa WM	[171]	419	11,1	b.d.
surowa WM	[171]	395	11,3	b.d.
surowa WM	[171]	543	10,3	b.d.
surowa WM	[171]	524	11,1	b.d.
surowa WS	[9]	424	7,6	
surowa WM	[9]	612	8,2	

Tablica 11 zawiera zestawienie dostępnych metod rozdrabniania wełny opisanych w literaturze wraz zastosowanym urządzeniem, grubością i długością włókna po rozdrobnieniu. Wyniki dotyczące rozdrobnionych próbek wełny dostarczają informacji na temat, która z wybranych metod jest najskuteczniejsza. Granulator Rapid 200, homogenizator ZRI (Haarla Oy) oraz młyn udarowy Alpine Hosokawa 100 UPZ osiągnęły najgorsze wyniki zachowując długość włókna powyżej 295  $\mu\text{m}$ . Wełna o takiej frakcji nie może zostać wykorzystana jako surowiec do produkcji geopolimeru, gdzie pożądana jest długość włókna poniżej 100  $\mu\text{m}$ . Wykorzystanie wibracyjnego młyna dyskowego RS 200 oraz prasy hydraulicznej 30 ton przyniosła najlepsze rezultaty. Przy użyciu młyna wibracyjnego wełna

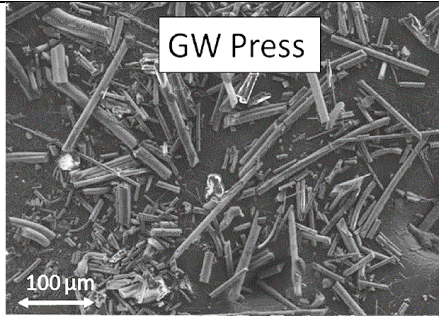
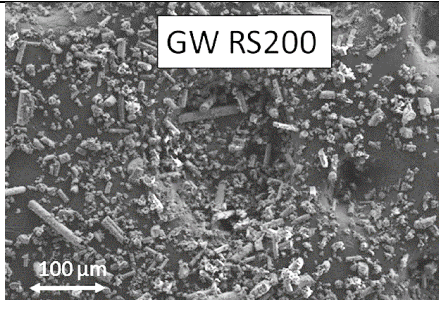
## Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z wełny szklanej i mineralnej

została rozdrobniona do średniej długości włókna również 37  $\mu\text{m}$  oraz 76  $\mu\text{m}$  przy wykorzystaniu prasy [9].

Tablica 11. Zestawienie metod rozdrabniania wełny mineralnej

Metoda rozdrabniania	Badana próbka	źródło	średnia długość włókna [ $\mu\text{m}$ ]	średnia szerokość włókna [ $\mu\text{m}$ ]	Mikrofotografia
Granulator Rapid 200	Rozdrobniona WM	[9]	387	7,6	b.d.
Homogenizator ZRI (Haarla Oy)	Rozdrobniona WM	[9]	365	8,1	b.d.
Młyn laboratoryjny Alpine Hosokawa 100 UPZ	Rozdrobniona WM	[9]	191	7,7	b.d.
Prasa hydrauliczna 30 ton	Rozdrobniona WM	[9]	76	10,3	
Wibracyjny młyn dyskowy RS 200	Rozdrobniona WM	[9]	37	11,7	
Granulator Rapid 200	rozdrobiona WS	[9]	363	8,8	b.d.
Homogenizator ZRI (Haarla Oy)	rozdrobiona WS	[9]	403	9	b.d.
Młyn udarowy Alpine Hosokawa 100 UPZ	rozdrobiona WS	[9]	295	8,3	b.d.

**Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z wełny szklanej i mineralnej**

Prasa hydrauliczna 30 ton	rozdrobiona WS	[9]	87	9,4	
Wibracyjny młyn dyskowy RS 200	rozdrobiona WS	[9]	49	10,6	
<b>Metoda rozdrabniania</b>	<b>Badana próbka</b>	<b>źródło</b>	<b>średnia długość włókna [μm]</b>	<b>średnia szerokość włókna [μm]</b>	<b>Mikrofotografia</b>

Po uzyskaniu materiału o odpowiednim składzie chemicznym oraz frakcji, następnym etapem jest wymieszanie rozdrobionej wełny mineralnej z odpowiednio dobraną mieszaniną chemiczną. Analiza literatury dostarczyła informacji, iż mieszanina roztworu wodnego krzemianów sodu i potasu oraz roztworu wodnego wodorotlenku sodu przynosi najlepsze rezultaty. W zależności od receptury mieszanie odbywa się w mieszarce zgodnie z normą PN-EN 196-1. Powstała zaprawa (rys. 40) podobna jest do zaprawy cementowej. Gęstość oraz rozpliw receptury zależny jest przyjętych zmiennych.



Rys. 40. Zaprawa geopolimerowa na bazie wełny mineralnej [materiały własne]

Uzyskana zaprawa w zależności do zapotrzebowania jest formowana. Na potrzeby badania wytrzymałości zgodnie z normą PN-EN 196-1 zaprawa została uformowana w trójdzielne formy o wymiarach 40x40x160 mm (rys. 41).



Rys. 41. Zaprawa geopolimerowa w formie trójdzielnej o wymiarach 40x40x160 mm

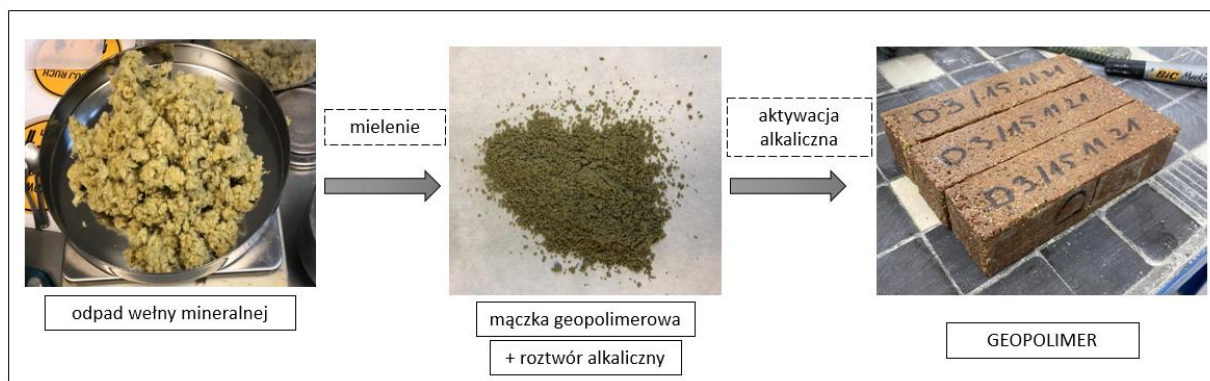
Po rozformowaniu, suszeniu i sezonowaniu powstaje gotowy geopolimer. Widoczny na rysunku 42 blok geopolimerowy został przygotowany na potrzeby badania gazoprzepuszczalności.



Rys. 42. Blok geopolimerowy wykonany z odpadów wełny szklanej

Analogicznie do innych procesów geopolimeryzacji z wykorzystaniem aktywacji alkalicznej przy geopolimerach na bazie pyłów lotnych czy metakaolinu proces chemiczny jest bardzo podobny. W uproszczeniu schemat przygotowania geopolimeru na bazie wełny mineralnej można przedstawić jak niżej (rys. 43).





Rys. 43. Uproszczony proces produkcji geopolimeru na bazie wełny mineralnej

Źródła literaturowe opisują zmienne mające wpływ na ostateczne właściwości geopolimeru. Utwardzanie w podwyższonej temperaturze oraz dodatek żywicy organicznej zwiększają właściwości mechaniczne geopolimeru. Podane w publikacji wyniki wytrzymałości na ściskanie wynoszą kolejno 48,7 MPa dla wełny szklanej i 30 MPa dla wełny mineralnej [19]. Bardzo ważny aspekt, który należy wskazać to geopolimery na bazie wełny cechują się doskonałą wytrzymałością na zginanie. Badane próbki osiągnęły wytrzymałość na zginanie 13,2 MPa dla geopolimeru z wełny szklanej i 20,1 MPa dla geopolimeru z wełny mineralnej. Co wykazała opublikowana w artykule analiza XRD spoiwo geopolimerowe składa się z żelu glinokrzemianowego wypełniającego luźno ułożone włókna wełny mineralnej. Zazwyczaj struktura geopolimerowa jest amorficzna, niemniej jednak w przywołanej publikacji, dla geopolimeru z wełny szklanej zaobserwowano występowanie fazy krystalicznej. Gęstość pozorną badanych próbek mieściła się pomiędzy 1750 a 2100 kg/m<sup>3</sup>. Wyniki opublikowane w tym artykule jednoznacznie określają, iż alkalicznie aktywowany materiał można otrzymać bez dodatkowych spoiw i aktywować je jedynie alkalicznym roztworem [19].

W innej publikacji związanej z geopolimerami na bazie wełny mineralnej również wykonano badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Zgodnie z artykułem próbki geopolimeru wytworzonego na bazie wełny mineralnej wykazuje krótszy czas twardnienia w porównaniu do analogicznych próbek z wełny szklanej. Testowane próbki geopolimeru osiągnęły wytrzymałość na ściskanie w zakresie 25-45 MPa. Już po jednym dniu utwardzania wytrzymałość na ściskanie wynosiła od 15-20 MPa [45].

W tabelicy 12 zawarto informacje pochodzące z przeglądu literatury dotyczące powierzchni właściwej rozdrobnionej wełny oraz właściwości fizycznych geopolimeru. Jego gęstości oraz porowatości. Z badań zawartych w publikacji [19] wynika, że próbki na bazie wełny mineralnej aktywowane alkalicznie miały gęstość pozorną około 2000 kg/m<sup>3</sup>,

**Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z wełny szklanej i mineralnej**

niezależnie od warunków utwardzania. Gęstość pozorna próbek GW1 i GW2 wynosiła około 1800 kg/m<sup>3</sup>, natomiast próbka bez zawartości żywicy organicznej miała gęstość 2037 kg/m<sup>3</sup>. Istotną obserwacją jest wpływ dodania mniejszej ilości czystej wody do zaprawy na redukcję porowatość.

Tablica 12. Zestawienie właściwości mączki geopolimerowej uzyskanej z wełny mineralnej

Badany parametr	Uzyskany wynik	źródło	prekursor	sezonowanie	Opis
Powierzchnia właściwa wełna [m <sup>2</sup> /g]	0,6331	[171]	wełna mineralna	n.d.	n.d.
	0,57	[171]	wełna szklana	n.d.	n.d.
Gęstość pozorna geopolimeru [kg/m <sup>3</sup> ]	2093	[19]	RW1 wełna mineralna	28 dni w 22 st. C	n.d.
	1779	[19]	GW1 wełna szklana	28 dni w 22 st. C	n.d.
	2003	[19]	RW2 wełna mineralna	4 dni w 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	n.d.
	1802	[19]	GW2 wełna szklana	4 dni w 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	n.d.
	1956	[19]	RW3 wełna mineralna	4 dni w 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	n.d.
	2037	[19]	GW3 wełna szklana	4 dni w 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	n.d.
Porowatość [%]	25,3-32,2	[171]	wełna mineralna	40 °C przez 3 dni	n.d.
	15,2-33,8	[171]	wełna szklana	40 °C przez 3 dni	Istotny wpływ na redukcję porowatość miało dodanie mniejszej ilości czystej wody do zaprawy

## 4.1. Właściwości geopolimerów z wełny szklanej oraz mineralnej

Dzięki dobrym parametrom mechanicznym geopolimery z wełny mogą mieć szerokie możliwości zastosowania. Idea gospodarki zamkniętej odpadów wełny mineralnej na przykładzie techniki geopolimeru opiera się na ponownym wykorzystaniu glinokrzemianów po zakończeniu ich życia jako produktu. Proces ten obrazuje rysunek 44 [38, 39].



Rys. 44. Zamknięty cykl życia materiałów geopolimerowych [37]

Materiały aktywowane alkaliem, w których skład wchodzi geopolimery, mogą zapewnić znaczną redukcję emisji CO<sub>2</sub> dla przemysłu budowlanego. Kluczową kwestią jest wykorzystanie lokalnych surowców w celu zminimalizowania obciążenia środowiska związanego z transportem surowców. Jednym z obecnie niedostatecznie wykorzystywanych surowców bogatych w minerały nieorganiczne są odpady wełny mineralnej. W oparciu o przedstawione wyniki, odpady wełny mineralnej mogą być wykorzystywane jako prekursor geopolimerów pomimo ich wieku oraz niewielkiej ilości zanieczyszczeń. W szczególności wełna mineralna i mieszanka wełny mineralnej i szklanej wykazały dobrą trwałość nawet w agresywnych warunkach zamrażania i rozmrażania. Dalsze badania powinny skupić się na optymalizacji receptury ze szczególnym uwzględnieniem wyboru aktywatora alkalicznego i skrócenia długości włókien wełny mineralnej. Niemniej jednak należy wspomnieć również o wadach stosowania odpadu wełny mineralnej jako surowca do produkcji geopolimerów. Największy problem jest związany z kosztami przeróbki wełny mineralnej. Samo rozdrobnienie płyt oraz mat z wełny mineralnej jest związane z pełnym parkiem maszynowym, eksploatacją elementów tnąco-szarpiących. Drugim elementem jest zmielenie powstałego granulatu wełny do frakcji proszku. Przemysłowe metody mielenia wełny są możliwe do realizacji. Natomiast wiążą się z wysokimi.

W tablicy 13 zestawiono wyniki testów wytrzymałościowych różnych próbek geopolimerów opisanych w literaturze. Wytrzymałość na ściskanie wahała się w zakresie od 0 do 78 MPa. Natomiast wytrzymałość na zginanie wahała się w zakresie od 0 do 20 MPa. Wpływ na wytrzymałość mechaniczną mają:

- Dodatni wpływ na wytrzymałość na ściskanie geopolimeru ma większa zawartość żywicy w wełnie.
- Wytrzymałość na ściskanie jest dodatnio skorelowana z wygrzewaniem geopolimeru zaraz po zaformowaniu.
- Wytrzymałość na ściskanie jest dodatnio skorelowana z czasem dojrzewania próbki.
- Wytrzymałość na ściskanie jest ściśle skorelowana z gęstością materiału. Im wyższa gęstość tym wyższa wytrzymałość.
- Niski stosunek wody do spoiwa znacząco poprawiają wytrzymałość mechaniczną.
- Wytrzymałość na zginanie jest ściśle skorelowana z gęstością materiału. Im wyższa gęstość tym wyższa wytrzymałość. Niemniej jednak gęstość nie ma tak dużego wpływu jak ma to miejsce w przypadku wytrzymałości na ściskanie.
- wpływ na wytrzymałość ma molarność roztworu NaOH. Najniższa wytrzymałość jest przy stężeniu 8M, a największa przy 14M.
- Większą wytrzymałość osiągnęły próbki, których stosunek  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  do NaOH był większy.
- Wytrzymałość na zginanie rosła wprost proporcjonalnie do czasu dojrzewania. Przy czym zazwyczaj pomiar po 1 oraz 2 dniu nie wykazał żadnej wytrzymałości.

Tablica 13. Zestawienie właściwości mechanicznych geopolimerów opisanych w literaturze

Badana cecha	Zbadana wartość [MPa]	Źródło	Prekursor badanego geopolimeru	Czas dojrzewania	Opis zmiennych
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	27	[19]	RW1 wełna mineralna	28 dni w 22 st. C	Dodatni wpływ na wytrzymałość geopolimeru ma większa zawartość żywicy w wełnie - stąd taka różnica w wytrzymałości pomiędzy próbkami RW1 i GW1 przy takim samym T i czasie dojrzewania. Wytrzymałość jest również dodatnio skorelowana z wygrzewaniem geopolimeru na początku.
	5	[19]	GW1 wełna szklana	28 dni w 22 st. C	
	30	[19]	RW2 wełna mineralna	4 dni w 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	
	49	[19]	GW2 wełna szklana	4 dni w 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	
	29	[19]	RW3 wełna mineralna	4 dni w 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	
	28	[19]	GW3 wełna szklana	4 dni w 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	
	19-44	[5]	Wełna mineralna	28 dni w 23°C	Badanie ukazało wpływ czasu na wytrzymałość (od 1 dnia dojrzewania do 28 dni). Wytrzymałość jest dodatnio skorelowana z czasem dojrzewania próbki.
	18-35	[5]	Wełna mineralna (z rozbiórki)	28 dni w 23°C	
	0-34	[5]	Wełna szklana (nowa)	28 dni w 23°C	Próbki z wełny szklanej osiągnęły minimalną wytrzymałość dopiero po 3 dniach. Wytrzymałość jest dodatnio skorelowana z czasem dojrzewania próbki.
	0-28	[5]	Wełna szklana (z rozbiórki)	28 dni w 23°C	
	24-40	[171]	wełna mineralna	40 °C przez 3 dni	W badaniu porównano ze sobą próbki o różnych gęstościach dojrzewające w takich samych warunkach. Wytrzymałość na ściskanie jest ściśle skorelowana z gęstością materiału. Im wyższa gęstość tym wyższa wytrzymałość. Niski stosunek wody do spoiwa znacząco poprawiają wytrzymałość mechaniczną,
	10-53	[171]	wełna szklana	40 °C przez 3 dni	W badaniu porównano ze sobą próbki o różnych gęstościach dojrzewające w takich samych warunkach. Wytrzymałość na ściskanie jest ściśle skorelowana z gęstością materiału. Im wyższa gęstość tym wyższa wytrzymałość. Dla próbki geopolimeru na bazie wełny szklanej różnica w wytrzymałości wynosiła nawet 43 MPa. Dla próbki o gęstości 1,86 kg/dm <sup>3</sup> wytrzymałość na ściskanie wyniosła 53 MPa, gdzie dla próbki o gęstości 1,52 kg/dm <sup>3</sup> było to zaledwie 10 MPa.
	10-58	[171]	wełna mineralna	od 1 do 90 dni w T pokojowej	W badaniu badano wpływ czasu dojrzewania próbki w warunkach pogodowych na wytrzymałość na ściskanie. Wytrzymałość rosła wprost proporcjonalnie do czasu dojrzewania. Przy czym pomiar po 1 oraz 2 dniu nie wykazał żadnej wytrzymałości.
	4-78	[171]	wełna szklana	od 1 do 90 dni w T pokojowej	

**Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z wełny szklanej i mineralnej**

Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Zbadana wartość [MPa]	Źródło	Prekursor badanego geopolimeru	Czas dojrzewania	Opis zmiennych
	9	[19]	RW1 wełna mineralna	28 dni w 22 st. C	n.d.
	0,2	[19]	GW1 wełna szklana	28 dni w 22 st. C	n.d.
	20	[19]	RW2 wełna mineralna	4 dni in 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	n.d.
	13	[19]	GW2 wełna szklana	4 dni in 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	n.d.
	13	[19]	RW3 wełna mineralna	4 dni in 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	n.d.
	9	[19]	GW3 wełna szklana	4 dni in 50 st. C, następnie 24 dni w 22 st. C	n.d.
	6-10	[171]	wełna mineralna	40 °C przez 3 dni	W badaniu porównano ze sobą próbki o różnych gęstościach dojrzewające w takich samych warunkach. Wytrzymałość na zginanie jest ściśle skorelowana z gęstością materiału. Im wyższa gęstość tym wyższa wytrzymałość. Niemniej jednak gęstość nie ma tak dużego wpływu jak ma to miejsce w przypadku wytrzymałości na ściskanie.
	4-15	[171]	wełna szklana	40 °C przez 3 dni	W badaniu porównano ze sobą próbki o różnych gęstościach dojrzewające w takich samych warunkach. Wytrzymałość na zginanie jest ściśle skorelowana z gęstością materiału. Im wyższa gęstość tym wyższa wytrzymałość. Niemniej jednak gęstość nie ma tak dużego wpływu jak ma to miejsce w przypadku wytrzymałości na ściskanie.
	2-17	[171]	wełna mineralna	od 1 do 90 dni w T pokojowej	W badaniu badano wpływ czasu dojrzewania próbki w warunkach pogodowych na wytrzymałość na zginanie. Wytrzymałość rosła wprost proporcjonalnie do czasu dojrzewania. Przy czym pomiar po 1 oraz 2 dniu nie wykazał żadnej wytrzymałości.
2-28	[171]	wełna szklana	od 1 do 90 dni w T pokojowej		

W niniejszej dysertacji doktorskiej zaplanowano badania dotyczące właściwości geopolimerów dotyczących ich właściwości mechanicznych, wymywania substancji szkodliwych, odporności na agresję siarczanową czy współczynnika przewodności cieplnej.

## Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z wełny szklanej i mineralnej

W tabelicy 14 przedstawiono wyniki dostępne w literaturze na temat wyżej wymienionych właściwości. W literaturze polskiej jak i zagranicznej nie znaleziono informacji dotyczącej odporności na agresję siarczanową geopolimerów wykonanych na bazie wełny mineralnej. Znaleziono szczerkowe informacje na temat czy wielkości współczynnika przewodności cieplnej czy wymywania substancji szkodliwych wymienione w tabelicy poniżej.

Tablica 14. Zestawienie wybranych właściwości geopolimerów opisanych w literaturze

Badana cecha	Zbadana wartość	Źródło	Prekursor badanego geopolimeru	Czas dojrzewania	Opis zmiennych
Wymywanie substancji szkodliwych	Badanie wskazało przekroczenie dopuszczalnych limitów związków: As; Co; Cr; Mo; Ni; Se; Sb	[170]	wełna mineralna	56 dni w T pokojowej, następnie 24h w 70oC	Badanie zgodne z EN 12457-2
Odporność na agresję siarczanową	brak danych				
Współczynnik przewodności cieplnej	0,7-1,2 [159]	[159]	metakaolin	5h w 70°C; 28 dni w T pokojowej	Współczynnik przewodności cieplnej ( $\lambda$ ) zależy od molarności NaOH. Dla roztworu 8M $\lambda$ była najniższa dla 14M najwyższa.

Brak informacji na temat tych cech geopolimerów stanowi lukę badawczą, którą niniejsza praca doktorska ma na celu wypełnić.

## 4.2. Zastosowanie geopolimerów z wełny szklanej oraz mineralnej

Informacje dotyczące zastosowania geopolimerów z wełny szklanej czy mineralnej są nieliczne. Zgodnie z opracowaniem grupy Wool2loop [6] geopolimery na bazie wełny mineralnej mogą znaleźć zastosowanie w produkcji suchej zaprawy, paneli ognioodpornych, paneli fasadowych oraz akustycznych czy nawet w druku 3D. Dostępne publikacje opisują możliwość wykorzystania zapraw geopolimerowej do formowania paneli ściennych [170]. Niemniej jednak nie są dostępne informacje dotyczące sprzedaży gotowych produktów.

Technika geopolimerowa może również zostać wykorzystana przy brykietowaniu odpadów z wełny mineralnej opisanej w dziale 3.1.2 niniejszej pracy. Problemem pojawiającym się przy klasycznej metodzie brykietowania odpadów wełny jest konieczność włączenia do składu brykietu cementu, który pełni rolę spoiwa zapewniającego dobre właściwości mechaniczne brykietu. W przypadku zastosowania techniki geopolimeryzacji w brykietowaniu nie ma konieczności wykorzystania dodatkowego wypełniacza, ponieważ zawarte w wełnie mineralnej związki glinu i krzemu ulegają roztworzeniu jednocześnie tworząc spoiwo. Tą metodą można uzyskać brykiet o zawartości powyżej 90% wełna w brykiecie, gdzie w standardowej praktyce brykietowania jest to 50-60%. Rysunek 45 przedstawia recepturę brykietu badaną pod kątem wdrożeniowym składającą się ze 100% z wełny.



Rys. 45. Brykiet geopolimerowy wykonany w warunkach laboratoryjnych

Ze względu na wielkość użytej frakcji problemem tych brykietów była niska wytrzymałość mechaniczna. Rodzaj podawania surowca do procesu produkcyjnego wełny



mineralnej wymaga wytrzymałości około 5 MPa. Powyższy brykiet rozpadł się zanim trafił do strefy topienia. Kolejnym badanym brykietem był brykiet o dużo większej wytrzymałości składający się z 95% wełny oraz domieszek gliny, której dodatek miał na celu poprawę stosunku Al:Si. Istotną różnicą była również wielkość fragmentów wełny zastosowanych w recepturze brykietu. W brykiecie widocznym na rys. 45 frakcją wełny wynosił od 2-4 cm, natomiast w brykiecie widocznym na rys. 46 wełna została zmielona do frakcji poniżej 100  $\mu\text{m}$ . Zastosowanie drobniejszej frakcji istotnie przyczyniło się do poprawy właściwości mechanicznych.



Rys. 46. Brykiet na bazie spoiwa geopolimerowego wykorzystany w próbach przemysłowych przy produkcji wełny mineralnej

### **4.3. Podsumowanie właściwości geopolimeru na bazie wełny mineralnej**

Geopolimery są nowoczesnymi, wciąż badanymi materiałami, które coraz częściej znajdują powszechnie zastosowanie. Niemniej wełna mineralna nadal nie jest powszechnym surowcem do ich produkcji. Pomimo faktu, że wełna mineralna jest postrzegana jako odpad inny niż niebezpieczne odpady z wełny stanowią problem ze względu na słabo rozpoznane metody recyklingu. Ponadto rosnące tempo modernizacji przyczynia się do dynamicznego wzrostu ilości powstających odpadów. Rosnące koszty utylizacji czy składowania tego odpadu zachęcają producentów do rozpoznawania dostępnych metod recyklingu wełny [173].

Studium literaturowe przeprowadzone w niniejszej dysertacji doktorskiej wskazuje jednoznacznie na niedostatecznie rozpoznanie tematu właściwości geopolimerów na bazie wełny szklanej i mineralnej. Dotychczas opisane wyniki badań tych materiałów dostarczają podstawowych informacji na temat ich mikrostruktury czy właściwości mechanicznych. Niniejsza praca doktorska zakłada uzupełnienie oceny dostępnej w literaturze o nowe wyniki badań geopolimerów na bazie odpadu wełny dotyczących oceny ich właściwości mechanicznych, wymywania substancji szkodliwych, odporności na agresję siarczanową oraz współczynnika przewodności cieplnej. Dalsza część pracy ma na celu weryfikację czy geopolimery wykazują podobne cechy do geopolimerów na bazie innych prekursorów oraz odniesienie ich do właściwości konwencjonalnego betonu.

## **5. Badania własne**

Rozdział poświęcony badaniom własnym został podzielony na dwie części. Na blok badań wstępnych zawierających opis metody rozdrabniania, wpływu procesu mielenia na skład chemiczny wełny po mieleniu. Celem badań przygotowawczych opisanych w bloku I było uzyskanie odpadu wełny o odpowiedniej granulacji możliwego do użycia przy sporządzeniu próbek do dalszych badań. Blok II badania zasadnicze zawiera opis poszczególnych właściwości gotowych już próbek geopolimerów przy wykorzystaniu odpady wełny przygotowanego w bloku I.

### **BLOK I – badania wstępne**

#### **5.1. Analiza procesu przygotowania wełny mineralnej do frakcji możliwej do wykorzystania w procesie aktywacji alkalicznej**

Celem niniejszego rozdziału jest analiza procesu rozdrobnienia włókien wełny mineralnej oraz wytypowanie odpowiednich urządzeń. W części poświęconej analizie literatury, w rozdziale dotyczącym zastosowania wełny mineralnej jako surowca do produkcji geopolimeru zebrano opisane metody rozdrabniania włókien mineralnych. W części badawczej podjęto próbę przeniesienia tych informacji do badań własnych. Rozdział podzielony jest na dwie główne części. Pierwsza poświęcona analizie zmianie wielkości cząstki (włókna) wełny mineralnej względem zastosowanego procesu rozdrabniania. Druga dotyczy zmiany składu chemicznego wełny mineralnej względem dobranego procesu rozdrabniania.

##### **5.1.1. Wpływ dodatków na wielkość cząstki wełny mineralnej**

Dział poświęcony jest analizie rozdrabniania wełny do określonej frakcji poniżej 100  $\mu\text{m}$ . Proces ten został uzupełniony o wdrożenie dodatków, które mają poprawić efektywność mielenia. W toku badań przetestowano dodatki takie jak stłuczka szklana, boksyt oraz elektrokorund oraz porównano ze sobą efekty rozdrabniania przy udziale tych dodatków.

a) Wpływ dodatku mączki szklanej oraz boksytu

**Wykorzystane surowce**

Materiałem mielonym był odpad z produkcji wełny szklanej i mineralnej pochodzący z zakładu produkcyjnego. Makroskopową morfologię wytypowanych odpadów przedstawiono na rysunku 47.



a)

b)

Rys. 47. Makroskopowa postać wełny użytej w badaniach: a) wełna szklana; b) wełna mineralna

Na etapie planowania procesu rozdrabniania wytypowano trzy dodatki, które dodano do wełny przed rozpoczęciem mielenia przy założeniu kryterium braku negatywnego wpływu dodatku na skład chemiczny pod kątem aktywacji alkalicznej. W pierwszej kolejności przetestowano wpływ dodatku przedstawionych na rysunku 48 stłuczki szklanej oraz boksytu.

Stłuczka szklana została wytypowana ze względu na współwystępowanie z wełną szklaną w procesie produkcyjnym, gruboziarnistą frakcją oraz zbliżony skład chemiczny do wełny szklanej. Niewątpliwą wadą stłuczki szklanej była niska twardość. Określona twardość w skali Mohsa dla stłuczki szklanej mieści się w zakresie 5-7 [174]. Analizując skład chemiczny stłuczki szklanej oraz boksytu, stłuczka szklana zawiera większą zawartość krzemu. Natomiast zaletą boksytu jest wysoki poziom zawartości glinu, który w aktywacji alkalicznej jest pożądany. Zestawienie składów chemicznych dodatków przedstawiono w tabelicy 15. Makroskopową morfologię wytypowanych dodatków do mielenia przedstawiono na rysunku 48.

Tablica 15. Porównanie składu chemicznego dodatków do procesu mielenia wyrażone w % wagowych

Próbka	[źródło]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	LOI
Stłuczka szklana	[174]	0,599	2,22	71,27	0,052	12,17	13,06	b.d.	b.d.	b.d.
Boksyt	[175]	4,50	53,0	1,70	b.d.	b.d.	2,70	b.d.	b.d.	30,60

b.d. – brak danych



Rys. 48. Wytypowane materiały dodane do procesu mielenia: a) boksyt, b) stłuczka szklana [175]

### Metodologia badawcza

Badanie polegało na porównaniu wpływu na efektywność procesu mielenia dodatków w postaci mączki szklanej i boksytu. W badaniu wykorzystano młyn planetarno-kulowy model Fritsch Pulverisette 5 (rys. 49a). Misy o objętości 500 cm<sup>3</sup> (rys. 49b) wypełniono mieszanką materiału mającego usprawnić mielenie (stłuczka szklana, boksyt) oraz wełnę w postaci surowej, niezmiętej. Do wsadu młyną dodano kule ze stali nierdzewnej o średnicy 18 mm każda. Stosunek masy kul mielących do masy proszku wynosił 20:1. Prędkość mielenia została ustawiona na 300 obrotów na minutę. Czas mielenia był zmienną, regulowaną w zależności od efektu mielenia. Analiza rozkładu wielkości cząstek została zrealizowana na laserowym analizatorze wielkości cząstek Analysette 22 MicroTec Plus firmy Fritsch GmbH, który został oparty na systemie podwójnej dyfrakcji laserowej. Natomiast badanie mikrostruktury i morfologii uzyskanego urobku mielenia wykonano w skaningowym mikroskopie elektronowym model ZEISS SUPRA 35 przy maksymalnym powiększeniu 50000x i zastosowaniu detekcji elektronów wtórnych przy napięciu przyspieszającym 20 kV [175]. W tablicy 16 przedstawiono przyjęty czas mielenia w zależności od zastosowanego dodatku.

Tablica 16. Czas mielenia w zależności od rodzaju wełny i zastosowanego dodatku [175].

Rodzaj wełny	Bez dodatku	10% dodatku boksytu	10% dodatku stłuczki szklanej
szklana	5, 15, 25 min	5 min	5, 15, 25 min
mineralna	5, 10, 15 min	5 min	5, 10 min



a)

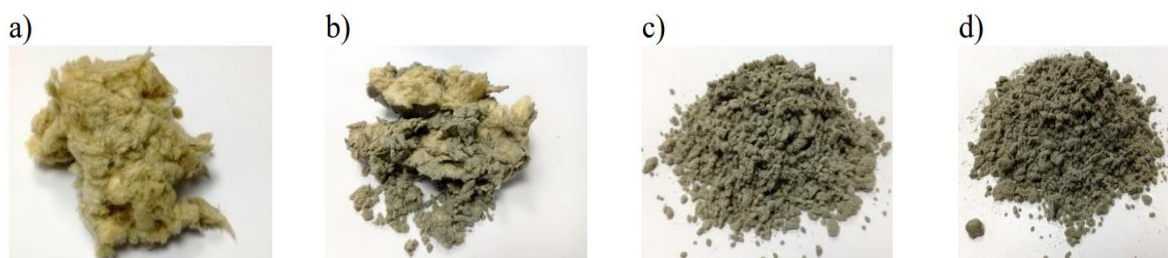


b)

Rys. 49. Widok (a) zastosowanego planetarnego młynka kulowego oraz (b) pojemników wypełnionych mielnikami ze stali nierdzewnej [175].

## **Wyniki badań**

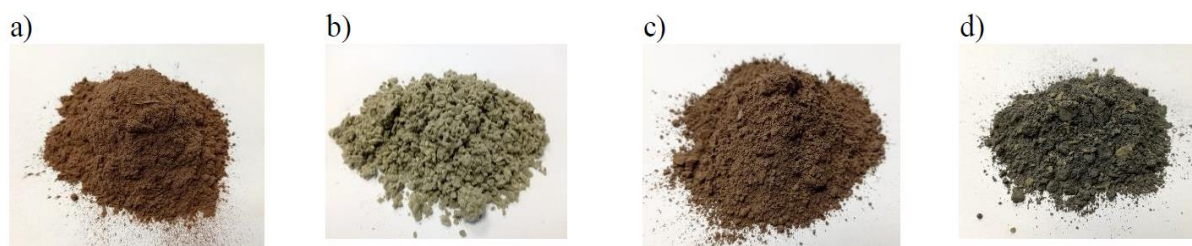
Uzyskane wyniki mielenia dwóch wskazanych typów wełny mineralnej w młynie kulowym przedstawiono na rysunku 50 i 51. Był to pierwszy przemiał bez dodatku boksytu czy stłuczki szklanej. Rysunek 50a przedstawia makrostrukturę wełny w stanie surowym. Natomiast rysunki 50b, 50c i 50d przedstawiają stopień rozdrobnienia materiału kolejno po 5, 15 i 25 minutach mielenia. Oceniając stopień rozdrobnienia wełny bez korzystania z metod mikroskopowych można stwierdzić, iż oba rodzaje wełny: szklana i mineralna może zostać efektywnie rozdrobniona przy użyciu młyna planetarno-kulowego. Niemniej jest to nieefektywne i wiąże się to z wadami takimi jak dłuższy czas mielenia (25 minut) oraz nagrzewanie się elementów mielących. Dodatek materiału proszkowego pod postacią boksytu istotnie wpływa czas mielenia (rys. 52). Poprzez zastosowanie boksytu czas mielenia został skrócony z 25 minut do 5 minut. Użycie w podobny sposób mączki szklanej nie wpływa w podobnie pozytywny sposób [175].



Rys. 50. Rezultat rozdrabniania wełny szklanej przez a) 0, b) 5, c) 15 i d) 25 minut [175]



Rys. 51. Rezultat rozdrabniania wełny mineralnej przez a) 0, b) 5, c) 15 i d) 25 minut [175]

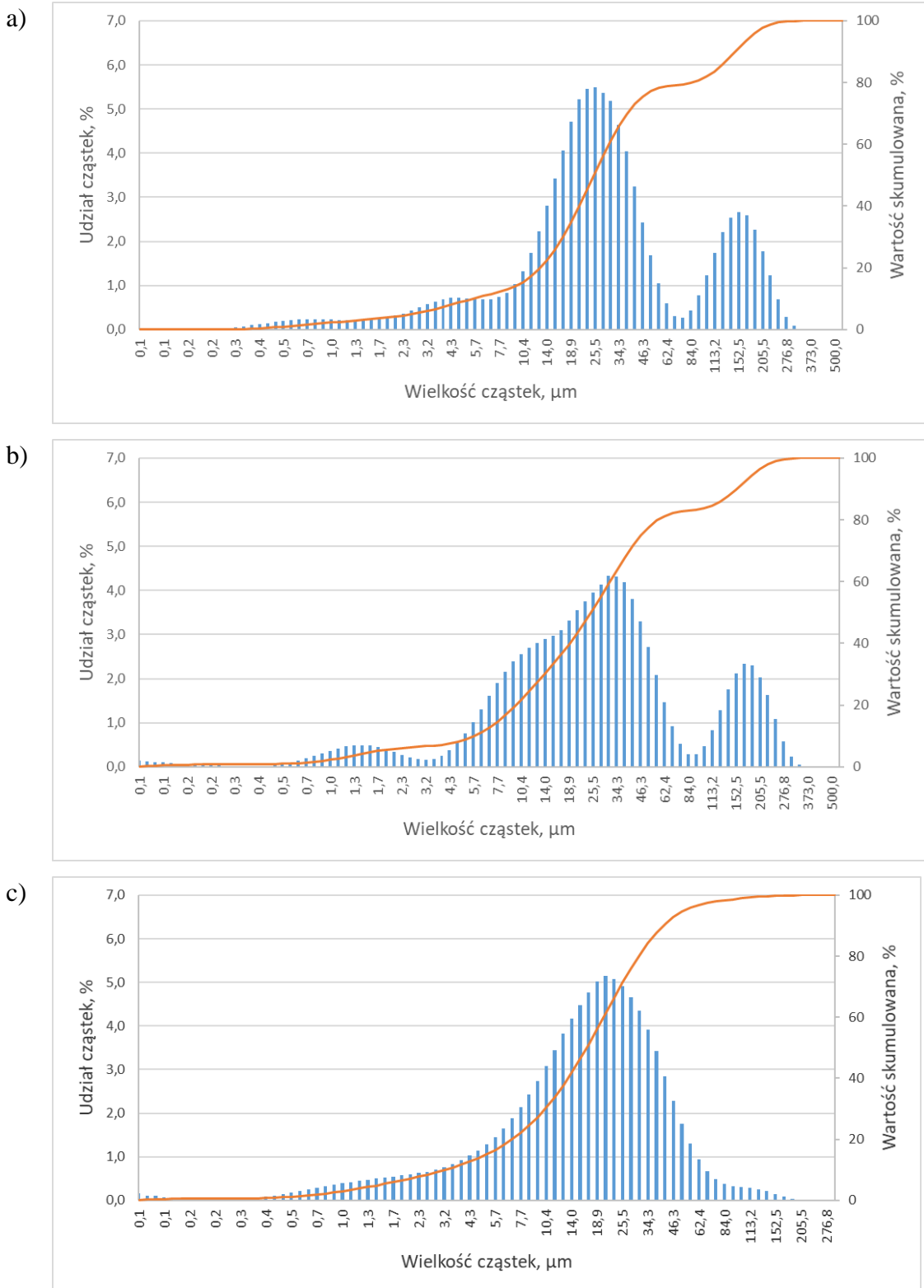


Rys. 52. Rezultat rozdrabniania przez 5 min wełny szklanej z 10% dodatkiem a) boksytu i b) stłuczki szklanej oraz wełny mineralnej z 10% dodatkiem c) boksytu i d) stłuczki szklanej [175]

Powstały urobek został przebadany z wykorzystaniem laserowego analizatora wielkości cząstek. Wyniki przedstawiono na wykresach poniżej (Rys. 53 i 54).

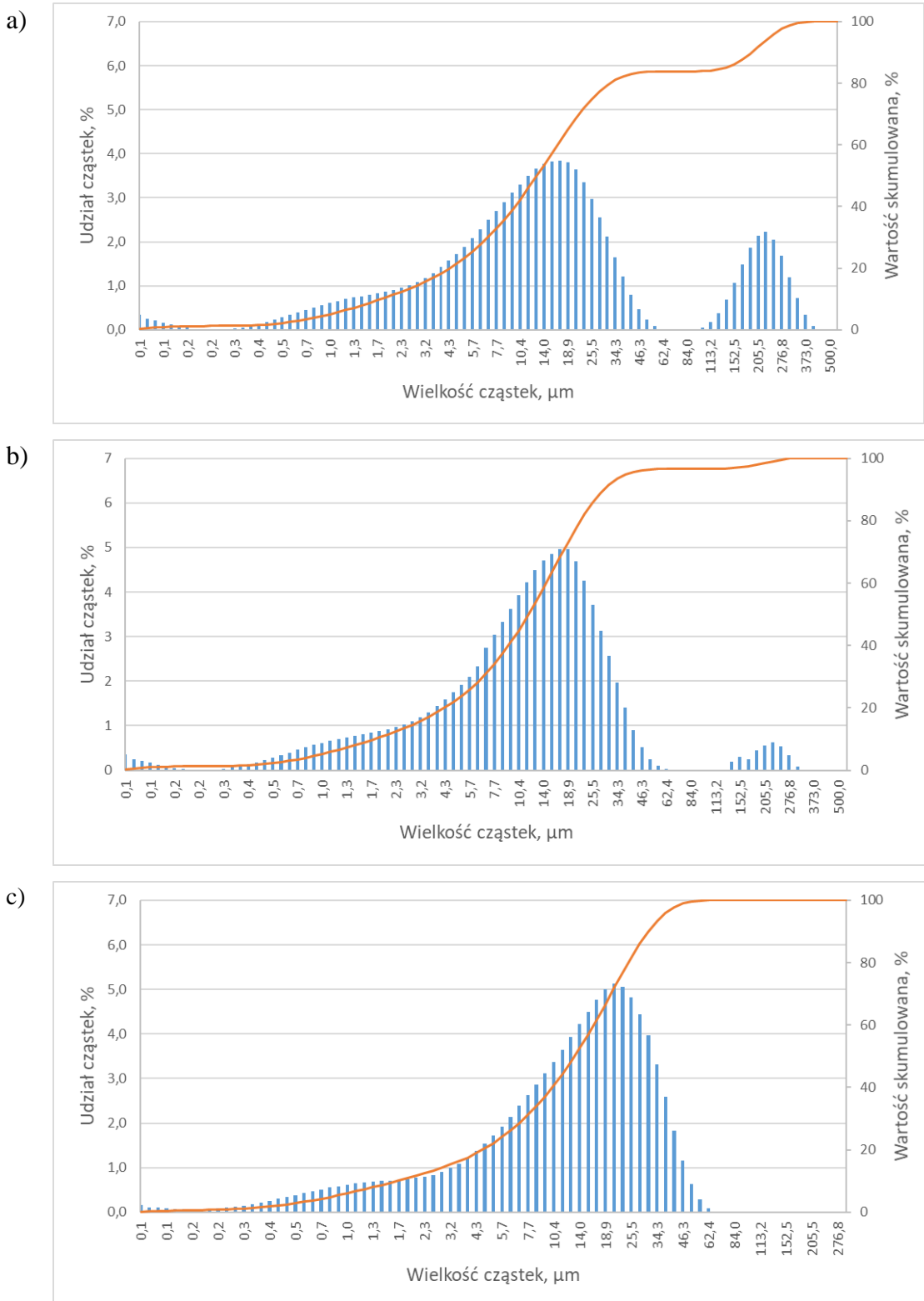
Analizując wykresy przedstawione rysunku 53 oraz 54 można zauważyć istotne różnice pomiędzy rozdrabnianiem próbek odpadu wełny szklanej: bez dodatku, z dodatkiem stłuczki szklanej oraz z dodatkiem boksytu. Wykres 53a prezentuje, że mielenie wełny bez dodatków jest nieefektywne. Po mieleniu przez 25 minut najwyższa ilość cząstek znajduje się w przedziale 18,9-34,3  $\mu\text{m}$ . Natomiast drugie skupienie największego udziału cząstek znajduje się w przedziale 152,5-205,5  $\mu\text{m}$ , co wskazuje na fakt, że duża ilość cząstek została bardzo słabo rozdrobniona oraz materiał nie jest homogeniczny. Podobnie niską homogenicznością cechuje się wełna zmielona z 10% dodatkiem stłuczki szklanej. Dodatek

boksytu spowodował znaczne usprawnienie mielenia oraz wysoką homogeniczność zmielonej próbki.



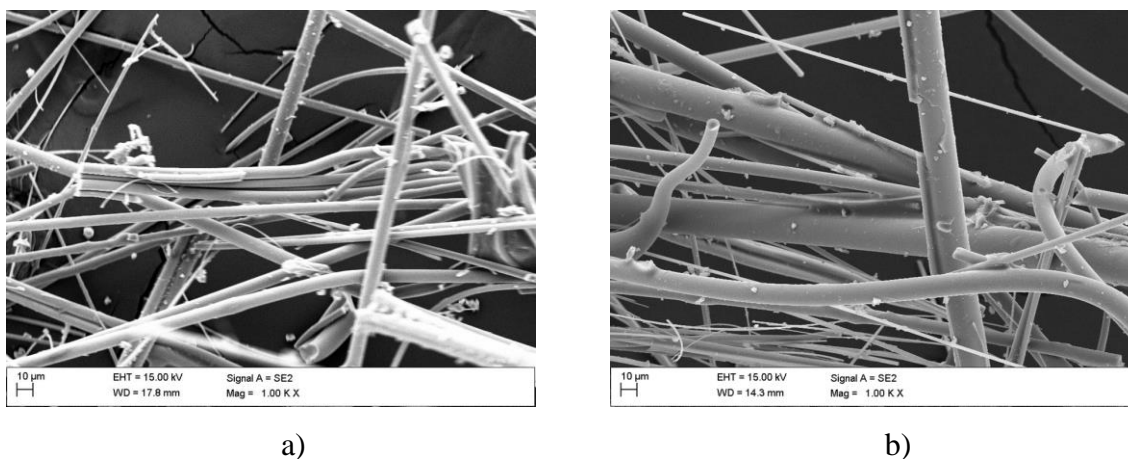
Rys. 53. Rozkład wielkości cząstek wełny szklanej mielonej przez a) 25 min (bez dodatków), b) wraz z 10% dodatkiem stłuczki szklanej oraz c) przez 5 min wraz z 10% dodatkiem boksytu [175]



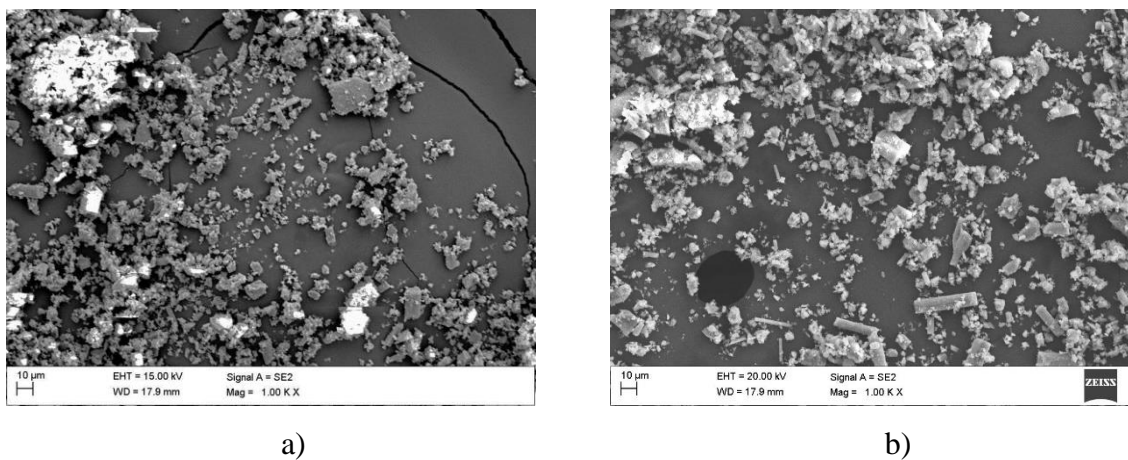


Rys. 54. Rozkład wielkości cząstek wólwy mineralnej mielonej przez a) 15 min (bez dodatków), b) przez 10 min wraz z 10% dodatkiem stłuczki szklanej oraz c) przez 5 min wraz z 10% dodatkiem boksytu [175]

W toku badań została również zbadana mikrostruktura wełny szklanej oraz mineralnej przed i po mieleniu. Mikrofotografie zostały przedstawione na rysunku 55 i 56. Dowodzą one, iż włókna mineralne można skutecznie pokruszyć, w efekcie uzyskać bardzo krótkie cząstki o wymiarach kilku mikrometrów [175].



Rys. 55. Morfologia włókien wełny a) szklanej i b) mineralnej przed mieleniem [175]



Rys. 56. Morfologia zmielonych cząstek wełny a) szklanej i b) mineralnej po mieleniu przez 5 min z 10% dodatkiem boksytu [175]

Badania wykazały, że dodanie do wełny mineralnej składnika w postaci proszku boksytu przyspiesza proces mielenia i pozwala na jego skrócenie nawet do 5 minut. Jednak dodatek stłuczki szklanej nie daje podobnego efektu. Zatem można wnioskować, że twardość proszku jest niezwykle istotna.

## **b) Wpływ dodatku boksytu oraz elektrokorundu**

Chronologicznie stłuczka szklana oraz boksyt były pierwszymi testowanymi dodatkami. Ze względu na niedoskonałości boksytu w postaci trudnej dostępności oraz niższej zawartości glinu zdecydowano o przebadaniu kolejnego dodatku w postaci elektrokorundu. Teoretycznie jest on idealnym dodatkiem do procesu mielenia, ponieważ wzbogaca mielony materiał w glin, którego zaobserwowano niedobór szczególnie w składzie chemicznym wełny szklanej. Ponadto jest bardzo twardym materiałem, wykorzystywanym przy produkcji materiałów ściernych, o twardości w skali Mohsa również 9. Elektrokorund jest otrzymywany syntetycznie poprzez topienie boksytu w piecach oporowo-łukowych [176]. W niniejszej pracy wykorzystano elektrokorund szlachetny biały [177]. Posiada on bardziej jednolity skład chemiczny (wyższa zawartość  $Al_2O_3$ ) w porównaniu do zwykłego brązowego elektrokorundu. Niemniej w dalszych pracach rozważa się zastąpienie elektrokorundu szlachetnego, elektrokorundem brązowym lub nawet odpadem z procesu produkcyjnego materiałów ściernych. Druga część rozdziału jest poświęcona rozwinięciu pierwszej części badań i dotyczy zastosowania elektrokorundu jako dodatku do procesu mielenia i porównania efektów do mielenia z użyciem boksytu. Efekty rozdrabniania wełny przy użyciu boksytu są satysfakcjonujące, niemniej problemem jest jego dostępność oraz dużo niższa zawartość glinu w składzie chemicznym.

### **Wykorzystane surowce**

Materiałem mielonym był odpad z produkcji wełny mineralnej i szklanej pochodzący z zakładu produkcyjnego. Makroskopową morfologię wytypowanych odpadów przedstawiono na rysunku 57. W drugiej części badań do przetestowanego już boksytu porównano wpływ dodatku elektrokorundu na proces rozdrabniania. Skład chemiczny dodatków dodanych w drugiej części badania przedstawiono w Tablicy 17. Makroskopową morfologię dodatków mielących przedstawiono na rysunku 57.

Tablica 17. Porównanie składu chemicznego dodatków do procesu mielenia wyrażone w % wagowych.

Próbka	źródło	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	LOI
Elektrokorund	[3]	0	99,9	0,03	0,05	0	0	b.d.	0,02	0
Boksyt	[175]	4,50	53,0	1,70	b.d.	b.d.	2,70	b.d.	b.d.	30,60



a)

b)

Rys. 57. Materiały wykorzystane jako dodatek do mielenia: a) boksyt; b) elektrokorund [materiały własne]

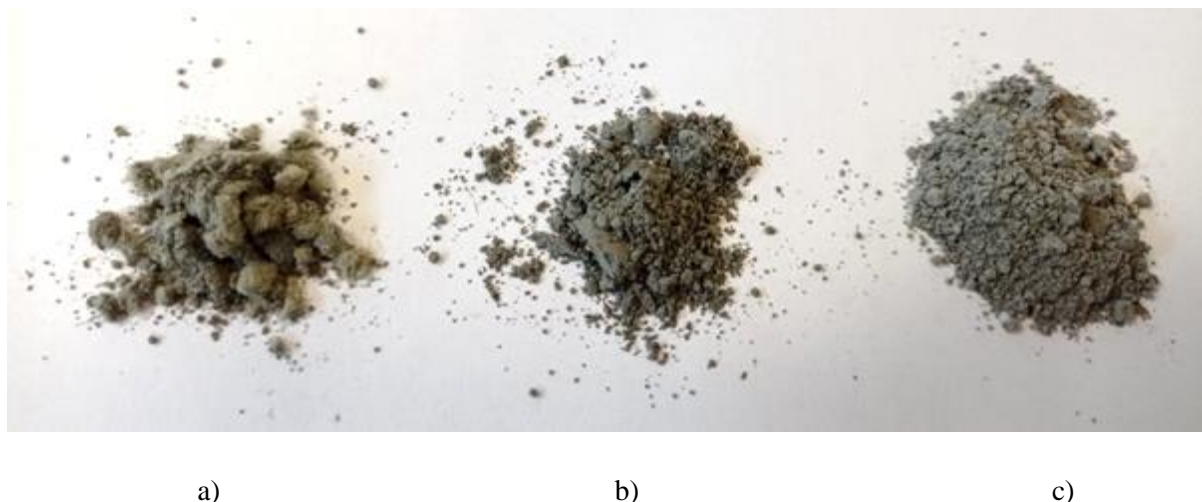
### **Metodologia badawcza**

Analogicznie badanie polegało na zmieleniu wełny mineralnej oraz szklanej przy użyciu 4-stanowiskowego planetarnego młynka kulowego Pulverisette 5 firmy Fritsch. Na bazie uzyskanych doświadczeń w drugiej części badania zmieniono ustawienia młyna i elementów mielących. W celu określenia wpływu czasu mielenia oraz energii regulowanej prędkością obrotową prowadzono proces przez 2, 5, 10, 15 i 20 minut z prędkością obrotową 350 obrotów na minutę dla mielonej próbki o wielkość 40 g, przy 28 kulach o średnicy 20 mm o łącznej masie około 800g. Zachowując w ten sposób stosunek masy proszku do pasy mielników (BPR) 1:20. Rozdrabnianie przeprowadzono dla próbek wełny szklanej, mineralnej oraz dla mieszanin wełny z proszkiem boksytu oraz elektrokorundu w udziale masowym od 10 do 30% dla wełny szklanej i od 5 do 20% dla wełny mineralnej. Wyższy udział elektrokorundu dla wełny szklanej jest efektem analizy składu chemicznego, w której składzie chemicznym zaobserwowano dużo niższy udział glinu. Z tego względu w celu zbilansowania składu chemicznego dodano więcej tlenku glinu w postaci elektrokorundu. Analiza wpływu zastosowanego mielenia na zmianę morfologii wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy Zeiss, a rozkład wielkości cząstek zbadano z wykorzystaniem laserowego miernika wielkości cząstek Analysette 22 MicroTec plus firmy Fritsch.

### **Wyniki badań**

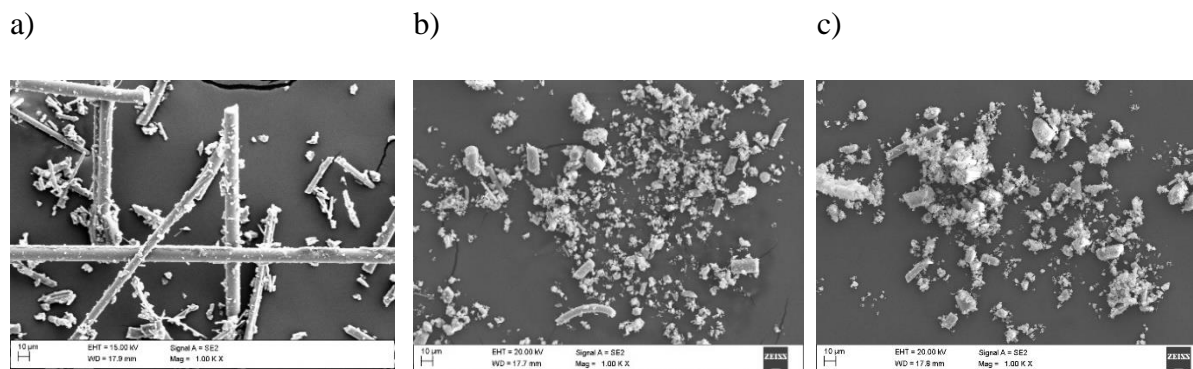
Makroskopową morfologię rozdrobionych próbek przedstawiono na rysunku 58. Pomimo tego samego czasu mielenia dodatek elektrokorundu istotnie wpłynął na stopień

rozdrobienia wełny. Przede wszystkim na długość włókien. Próbka c) z 30% udziałem elektrokorundu jest najdrobniej zmielona.



Rys. 58. Widok proszków po mieleniu przez 5 min: a) wełny szklanej oraz mieszaniny wełny szklanej z dodatkiem b) 15% i c) 30% elektrokorundu

Rys. 59 przedstawia analogiczne próbki w mikroskali. Na mikrofotografii (rys. 59a) zawierającej zmieloną wełnę bez dodatku elektrokorundu widoczne jest zachowanie długości włókna. Już przy zastosowaniu udziału 15 % elektrokorundu włókna są istotnie skrócone i rozdrobnione przy tym samym czasie mielenia (rys. 59b).



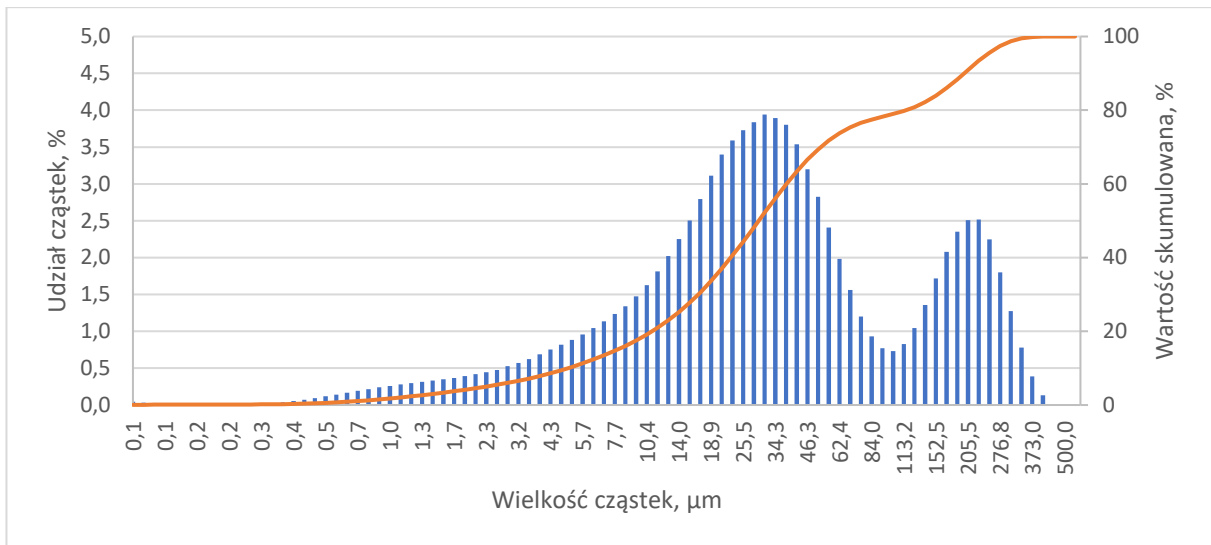
Rys. 59. Morfologia proszków po mieleniu przez 5 min: a) wełny szklanej oraz mieszaniny wełny szklanej z dodatkiem b) 15% i c) 30% korundu

Analizy wykazały, że dodanie do mielonej wełny składnika proszkowego w postaci boksytu lub korundu znacznie przyspieszyło proces mielenia i pozwoliło go skrócić nawet do 2 minut. Na bazie wyników badania z użyciem laserowego miernika cząstek sporządzono wykresy rozkładu wielkości cząstek wraz z krzywą kumulacyjną. Rozkład wielkości cząstek przedstawiony na rysunku 60 przedstawia próbkę zmieloną wełny szklanej. Analizując efekt

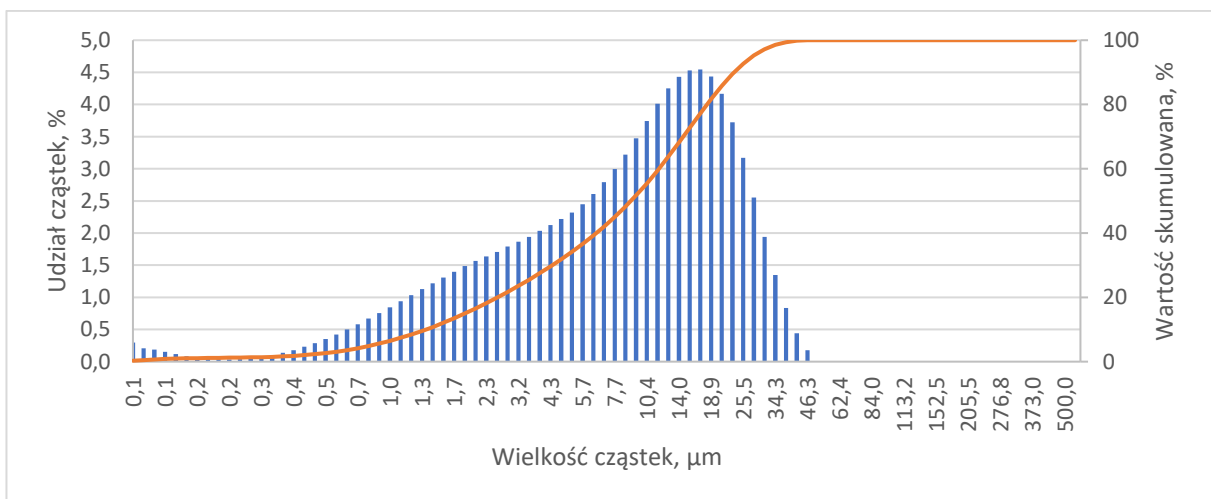
## Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z welny szklanej i mineralnej

mielenia po 5 minutach mielenia na wykresie widoczne są cząstki powyżej 200  $\mu\text{m}$ , prawdopodobnie będące zbryleniami. Niemniej pomiar wielkości cząstek metodami laserowymi wykorzystuje dwa podstawowe zjawiska optyczne: absorbcja oraz dyfrakcja światła laserowego. Ze względu na charakter metody oraz sposób uzyskiwania wyników badania wielkości włókien mogą być obarczone błędem pomiarowym. Z tego względu po analizie wymagań metrologicznych, wykonano porównawcze pomiaru wielkości mielonych cząstek.

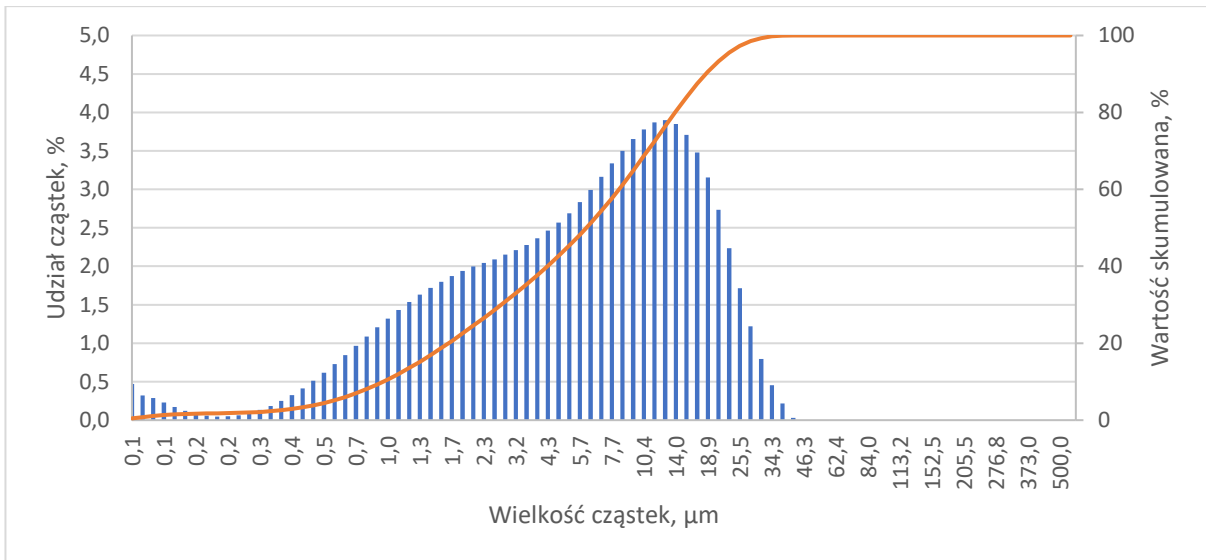
a)



b)

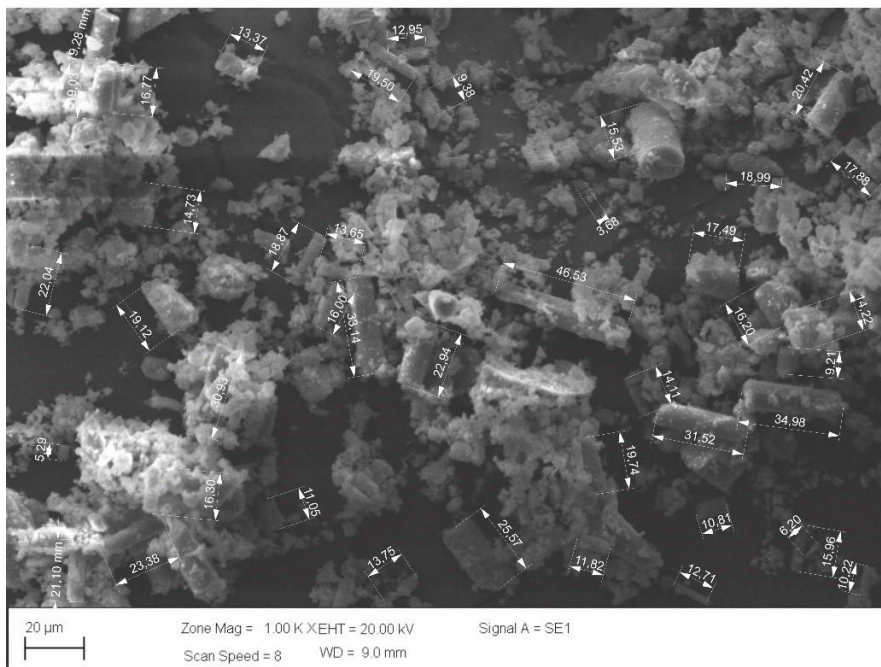


c)



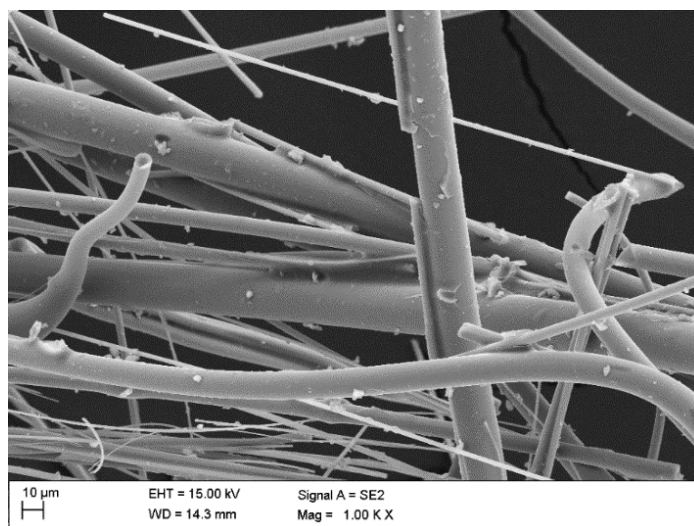
Rys. 60. Rozkład wielkości cząstek wraz z krzywą kumulacyjną wełny szklanej po a) 5; b) 10; c) 15min mielenia

Czas mielenia powyżej 10 minut z dodatkiem 15% elektrokorundu daje wymierny efekt mielenia zapewniający homogeniczność. Na rysunku 61 zaprezentowany został obraz zmielonego materiału ze skaningowego mikroskopu elektronowego oraz metodę pomiaru cząstek. Mikrofotografia prezentuje dobrze rozdrobioną, homogeniczną próbkę.

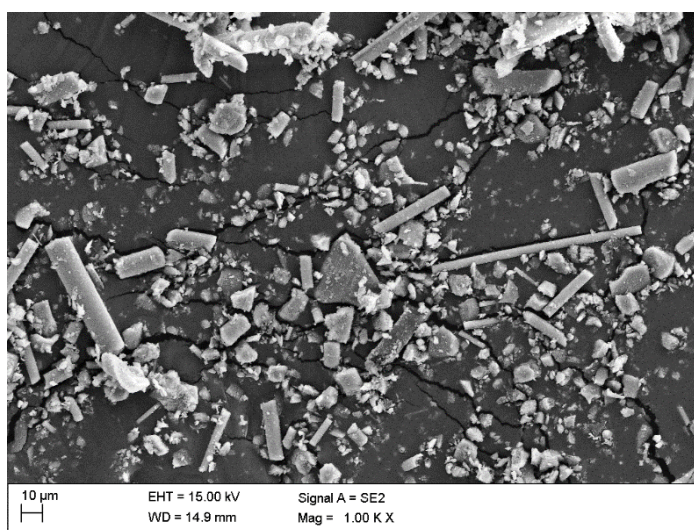


Rys. 61. Sposób pomiaru wielkości mielonych cząstek wełny na zdjęciu SEM

Analiza obrazów SEM dowodzi, że zbyt krótkie mielenie (poniżej 5 minut) bez zastosowania dodatku elektrokorundu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nie pozwala uzyskać odpowiedniego rozdrobnienia wełny mineralnej. Wykonano także analizę SEM włókien wełny mineralnej przed i po procesie rozdrabniania. Rysunki od 62 do 64 przedstawiają obraz SEM próbek odpadu wełny mineralnej surowej oraz zmielonej wełny w powiększeniu:

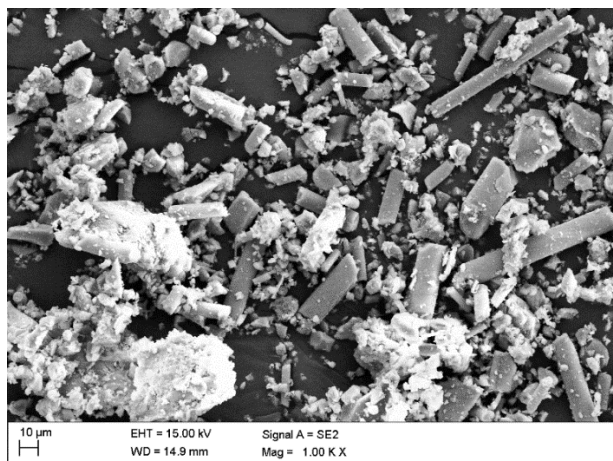


Rys. 62. Wełna mineralna odpadowa 100% (bez mielenia)



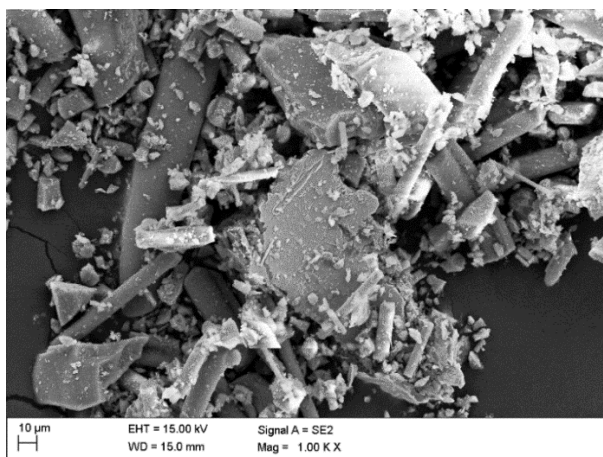
Rys. 63. Wełna mineralna odpadowa 85% + 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – czas mielenia 2 minuty



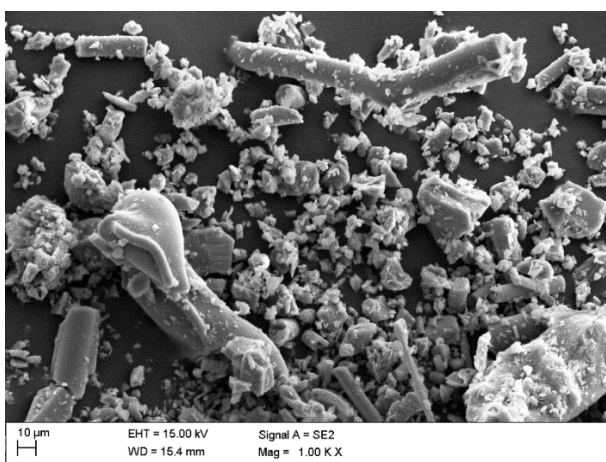


Rys. 64. Wełna mineralna odpadowa 100% – czas mielenia 5 minut

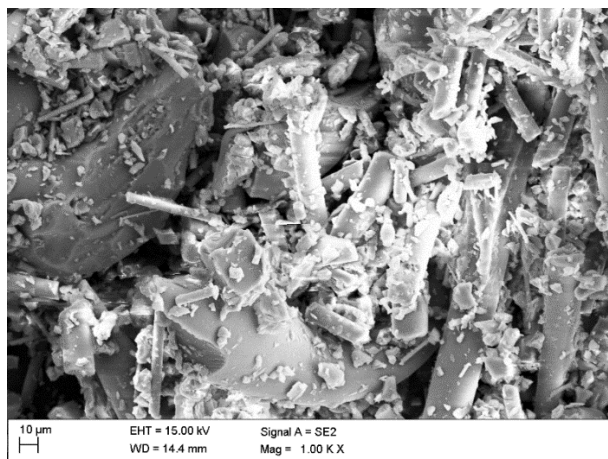
Rysunki od 65 do 68 prezentują mikrofotografie rozdrobionych włókien wełny mineralnej.



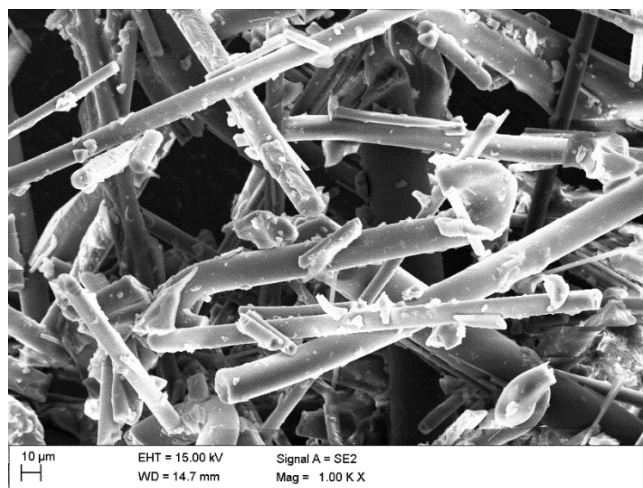
Rys. 65. Wełna mineralna 95% + 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 min),



Rys. 66. Wełna mineralna 100% (5 min),



Rys. 67. Wełna mineralna 100% (3 min mielenie),



Rys. 68. Wełna mineralna 100% (1 min)

Dodatek elektrokorundu zamiast boksytu do geopolimeru pozwolił na skrócenie czasu mielenia z 20 min do 5 minut. Ponadto jest to korzystniejsze rozwiązanie z materiałowego punktu widzenia ze względu na czystość elektrokorundu.

Wnioski badawcze wskazują, że możliwym jest zmielenie samej wełny mineralnej do wymaganej frakcji poniżej 100 μ bez dodatku wspomagaczy mielenia. Niemniej jednak czas mielenia jest długi co powoduje wzrost kosztów procesu. Ponadto zaobserwowano efekt uboczny w postaci nagrzewania się kul oraz misy mielącej. Z tego względu zaleca się stosowanie dodatków do mielenia usprawniających ten proces. Ze względu na jednorodny skład oraz dużą dostępność najlepszym wyborem będzie elektrokorund.

c) Przeniesienie skali procesu rozdrabniania

Bazując na wynikach uzyskanych w poprzednich badaniach zdecydowano o kontynuowaniu prac związanych z rozdrabnianiem odpadów wełny izolacyjnej z dodatkiem elektrokorundu. Do wełny szklanej dodano 25% wag. elektrokorundu uzyskując drobnoziarnistą mączkę o oznaczeniu WS2, natomiast do wełny mineralnej 10% wag. uzyskując mączkę o oznaczeniu WM2. Obie mączki zostały wykorzystane w dalszych badaniach. Stosowanie młyna planetarno-kulowego było właściwym rozwiązaniem, niemniej jednak stwierdzonym problemem była niska wydajność mielenia. Dlatego powtórzono badania z zastosowaniem większych urządzeń. Poniżej na rysunku 69 przedstawiono odpad wełny szklanej oraz mineralnej pozyskanej na potrzeby testów mielenia w młynie kulowym typu Los Angeles [3].



a)



b)

Rys. 69. a) Surowy odpad wełny szklanej; (b) Surowy odpad wełny mineralnej

Na rysunku 70 przedstawiono młyn kulowy typu Los Angeles wykorzystany do badań.



a)



b)

Rys. 70. a) młyn typu Los Angeles wykorzystany do mielenia wełny; b) wełna wraz z elektrokorundem przygotowana do mielenia

Młyn kulowy typu Los Angeles ustawiono na ilość 3000 obrotów. Do mielenia dodano elektrokorund. Rysunek 71 przedstawia urobek wełny po zmieleniu.



Rys. 71. Urobek mielenia wełny szklanej w młynie kulowym typu Los Angeles

Zmielona wełna szklana (WS2) cechowała się modalną wielkością cząsteczki na poziomie 21,20  $\mu\text{m}$  przy powierzchni właściwej równej 2,36  $\text{m}^2/\text{g}$ . Natomiast wełna mineralna (WM2) cechowała się modalną wielkością cząsteczki na poziomie 18,08  $\mu\text{m}$  przy powierzchni właściwej równej 0,92  $\text{m}^2/\text{g}$ . Parametry fizyczne zmielonej wełny przedstawiono w tablicy 18.

Tablica. 18. Porównanie frakcji wełny szklanej i mineralnej po zmieleniu w młynie Los Angeles

Oznaczenie próbki	Mediana [ $\mu\text{m}$ ]	Wartość modalna [ $\mu\text{m}$ ]	Powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
WS2	18,32	21,20	2,36
WM2	21,90	18,08	0,92

Istotna różnica w powierzchni właściwej między zmieloną frakcją wełny mineralnej, a wełny szklanej pomimo podobnej wielkości ziarna była pobocznym problemem badawczym. Pomocne okazały się publikacje dotyczące badań nad glebami i korelacją pomiędzy zawartością części organicznych, a powierzchnią właściwą [178, 179]. Im więcej części organicznych w badanym materiale, tym mniejsza jest jego powierzchnia właściwa. Wełna mineralna ze względu na bardziej techniczne zastosowania zawiera więcej żywicy, co przekłada się na większą ilość części organicznych.

W celach wdrożeniowych uzyskane wyniki przeniesiono do jeszcze większej skali rozdrabniania. Badanie wykonano przy użyciu młyna przemysłowego o wymiarach 650 mm oraz długości 1100 mm. Jedna parta mielonego urobku wynosiła 875 kg. Młyn przemysłowy ustawiono podobnie na liczbę 3000 obrotów. Młyn użyty do próby przedstawiono na rysunku 72.

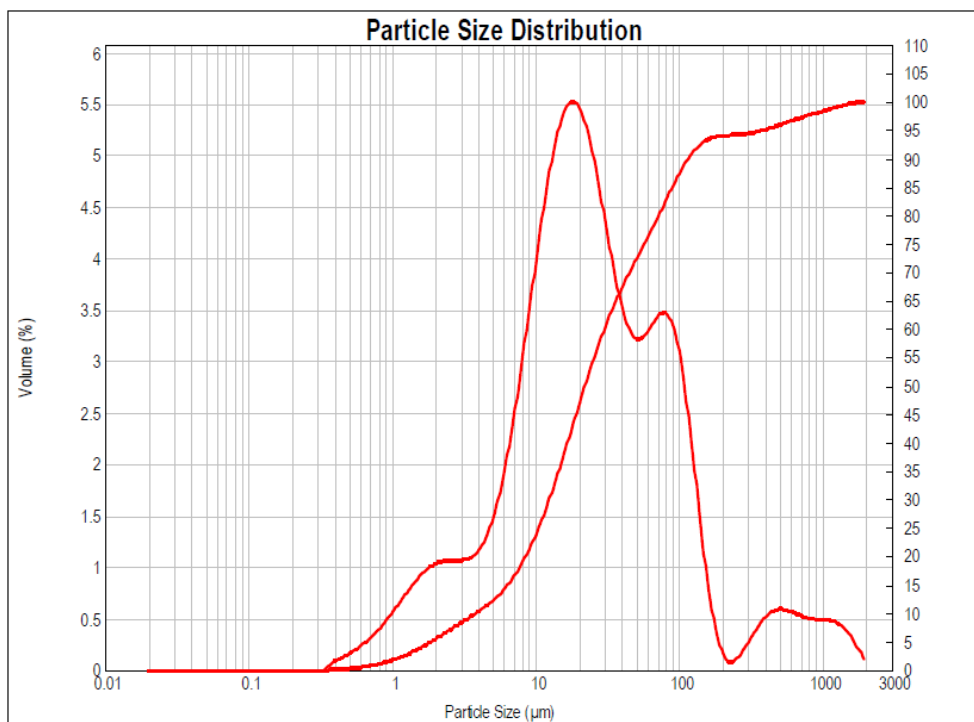


Rys. 72. Młyn zastosowany do wykonania próby przemysłowej

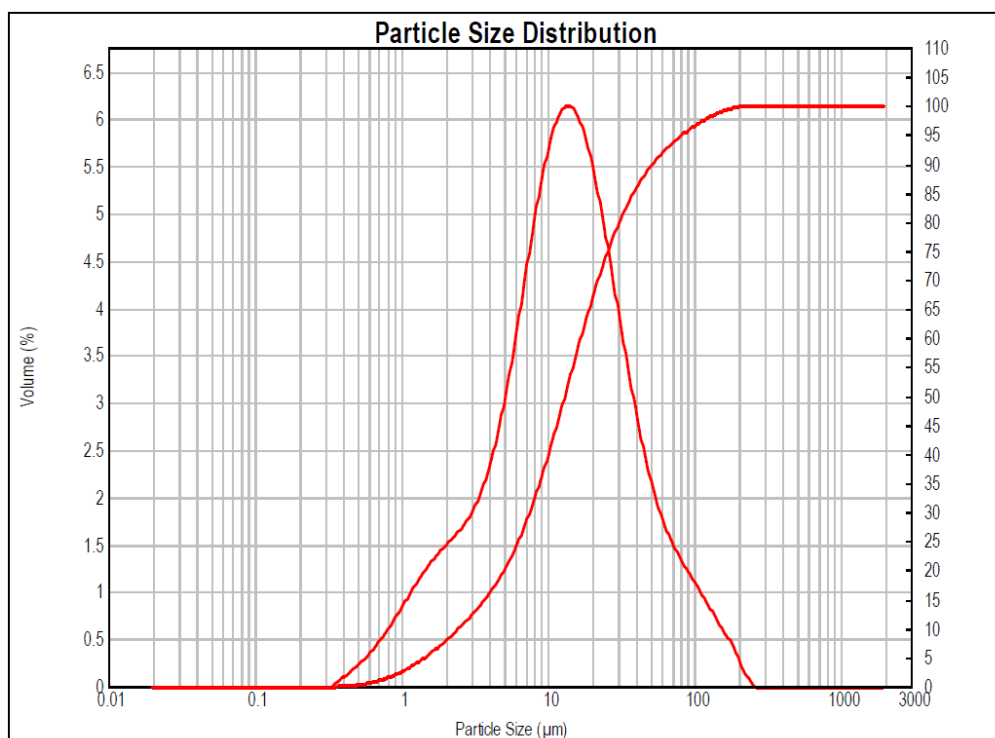
Porównanie wyników mielenia wełny szklanej w młynie przemysłowym (WS3) oraz w młynie Los Angeles (WS2) przedstawiono w tabelicy 19. Na rysunku 73 i 74 przedstawiono krzywe uziarnienia uzyskane w procencie mielenia przy użyciu młyna kulowego typu Los Angeles i młyna przemysłowego.

Tablica 19. Porównanie frakcji wełny po zmieleniu w młynie Los Angeles (WS2) oraz w młynie przemysłowym (WS3).

	<b>Moda, <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>d (0.1), <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>d (0.5), <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>d (0.9), <math>\mu\text{m}</math></b>
WS2	18,080	3,826	21,991	115,515
WS3	13,682	2,448	12,984	51,520



Rys. 73. Rozkład wielkości cząsteczek dla próbki wełny szklanej (WS2) zmielonej za pomocą młyna typu Los Angeles.



Rys. 74. Rozkład wielkości cząsteczek dla próbki wełny szklanej (WS3) zmielonej za pomocą młyna przemysłowego.

Testy porównawcze metody laboratoryjnej Los Angeles oraz metody przemysłowej pokazały, że z powodzeniem można rozdrobnić wełnę w skali przemysłowej do frakcji równej lub drobniejszej jaką uzyskano podczas mielenia w próbie laboratoryjnej. Uzyskanie efektywnej metody rozdrobienia wełny w skali przemysłowej jest istotnym krokiem w kierunku recyklingu wełny mineralnej. Uzyskany proszek może być wykorzystany w wielu dziedzinach przemysłu, gdzie surowce glinokrzemianowe są niezbędne (budownictwo, odlewnictwo).

### **5.1.2. Wpływ dodatków na skład chemiczny wełny w procesie mielenia kulowego**

Drugim ważnym aspektem powiązanim z procesem mielenia jest uzyskanie określonego składu chemicznego mielonego materiału. Aby proces geopolimeryzacji zaszedł prawidłowo uzyskany proszek powinien być bogaty w glin i krzem. Wstępne badania wykazały, że wełna izolacyjna zawiera glin i krzem w nierównych udziałach z przewagą krzemu.

#### **Wykorzystane surowce**

Do badań wykorzystano zmielone bez żadnego dodatku próbki odpadu wełny szklanej o oznaczeniu WS1 oraz wełny mineralnej o oznaczeniu WM1. Ich makroskopowa struktura została przedstawiona na rysunku 73.



Rys. 73 Uzyskany urobek zmielonej wełny szklanej (WS1) i mineralnej (WM1)

#### **Metodologia badawcza**

Skład chemiczny próbek został wyznaczony metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali z wykorzystaniem Spektrometru WDXRF Axios mAX z lampą Rh. Analizę jakościową widma wykonano poprzez identyfikację linii spektralnych. Jakościowa

analiza została opracowana z użyciem metody parametrów fundamentalnych w zakresie sód – uran (Na-U). Zawartości oznaczonych pierwiastków normalizowano do 100% wagowych. Preparatyka próbek została sporządzona z wykorzystaniem techniki pastylkowania z dodatkiem lepiszcza na bazie celulozy. Następnie próbki zmielone bez dodatków porównano z próbkami zmielonymi z dodatkiem elektrokorundu.

## Wyniki badań

Analiza składu chemicznego zmielonej wełny szklanej (WS1) i mineralnej (WM1) przedstawiona w tablicy 20 prezentuje udział glinu i krzemu bez wzbogacenia. Można stwierdzić, szczególnie w przypadku wełny szklanej, że przeważa krzem, z niewielką ilością glinu. Wartości nie są zbilansowane.

Tablica 20. Porównanie składu chemicznego wełny szklanej (WS1) oraz mineralnej (WM1) bez wzbogacenia (bez udziału elektrokorundu) wyrażonego w % wag.

Numer próbki	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	K
WS1	42,6	13,2	1,63	1,3	34,7	5,8	-	-	-	0,7
WM1	37,5	2	5,9	10	20,1	16,95	0,5	1	7	-

Z powodu niskiej zawartości glinu względem krzemu podjęto decyzję o dodaniu do procesu mielenia elektrokorund. Zabieg ten pozwolił wzbogacić zmieloną wełnę o glin oraz usprawnić proces mielenia. Wpływ dodatku elektrokorundu na skład chemiczny wełny po zmieleniu przedstawiono w tablicy 21. Po dodaniu elektrokorundu do zasypu młyna zauważalna jest duża różnica w proporcjach glinu i krzemu w badanych wełnach o oznaczeniu WS2 oraz WM2. Zarówno w przypadku wełny szklanej jak i mineralnej znacząco zwiększył się udział glinu.

Tablica 21. Porównanie składu chemicznego wełny szklanej (WS2) oraz mineralnej (WM2) po wzbogaceniu (z udziałem elektrokorundu, kolejno WS2 25%; WM2 10%) wyrażonego w % wag.

	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	K
WS2	45,8	9,8	1,1	13,3	23,4	4,6	-	-	0,4	0,4
WM2	43,4	1,6	4,1	15,8	15,8	13,9	0,3	0,7	4,2	0,1

W ten sposób przygotowane materiały w postaci zmielonej wełny mineralnej (WM2) oraz szklanej (WS2) zostały wykorzystane do wytworzenia geopolimeru w dalszych badaniach.



## **BLOK II – badania zasadnicze**

### **5.2. Ocena właściwości mechanicznych oraz wpływ zmiennych na kształtowanie wytrzymałości**

Ocena właściwości mechanicznych spoiwa geopolimerowego ma na celu określenie zakresu wytrzymałości mechanicznej, którą może uzyskać spoiwo glinokrzemianowe na bazie odpadów wełny mineralnej lub szklanej. Drugim celem jest określenie zmiennych jakie mają wpływ na kształtowanie tej wytrzymałości.

#### **5.2.1. Porównanie właściwości mechanicznych próbek geopolimeru oraz konwencjonalnego cementu CEM II**

Pierwszym zadaniem zrealizowanym w tym rozdziale było porównanie właściwości mechanicznych próbek geopolimeru oraz cementu typu CEM II przy założeniu zastosowania w ich recepturze odpadu wełny mineralnej. W badaniu zestawiono ze sobą trzy serie próbek zaprawy geopolimerowej z rosnącym udziałem wełny mineralnej oraz trzy serie zaprawy cementowej podobnie z rosnącym udziałem wełny mineralnej. W próbkach geopolimerowych spoiwem uzupełniającym reakcję aktywacji alkalicznej był metakaolin. Spoiwem w próbkach cementowych był cement portlandzki żuźlowy [180]

#### **Wykorzystane surowce**

Na potrzeby niniejszego badania wykorzystano odpad wełny mineralnej pochodzący z zakładu produkcyjnego, który charakteryzował się jednorodnością i niską zawartością wilgoci. Makroskopową strukturę pobranej wełny przedstawiono na rysunku 74.



Rys. 74. Wełna mineralna przed zmieleniem [180]

Próbka wełny mineralnej została sproszkowana przy użyciu młyna kulowego typu Los Angeles zgodnie z normą EN 1097-2. Bęben ustawiono na 3000 obrotów na minutę. Uzyskany urobek przedstawiono na rysunku nr 75, który został rozdrobiony do drobnej frakcji. Po zmieleniu wartość modalna zmielonej próbki wynosiła 21,20  $\mu\text{m}$ , a mediana 18,31  $\mu\text{m}$ . Zmierzona powierzchnia właściwa wełny po zmieleniu wynosiła 25700  $\text{cm}^2/\text{g}$  [180].



Rys. 75. Wełna mineralna po zmieleniu: (a) wewnątrz młyna kulowego; (b) przed zmieszaniem z zaprawą [180]

Skład chemiczny wełny został uzupełniony tlenkiem glinu w celu zbilansowania składu chemicznego. Do wełny dodano 10% wagowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W recepturze zastosowano również metakaolin, który ze względu na swoją amorficzną strukturę jest bardzo reaktywny w kontakcie z roztworem alkalicznym. Z tego powodu metakaolin idealnie nadaje się jako surowiec do produkcji geopolimerów. Metakaolin użyty w tym badaniu (rys. 76) pochodzi od producenta ASTRA MK-40. Gęstość względna metakaolinu użytego w badaniu wynosi 2,30 - 2,80  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Powierzchnia właściwa materiału wynosi 20000  $\text{cm}^2/\text{g}$  [180]



Rys 76. Metakaolin wykorzystany do badań [180]

## Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z wełny szklanej i mineralnej

Porównując ze sobą składy chemiczne wełny mineralnej i metakaolinu można zaobserwować podobieństwa. Tablica 22 przedstawia zestawienie składu chemicznego wełny mineralnej i metakaolinu. Analizując skład chemiczny metakaolinu widoczna jest wysoka zawartość tlenku krzemu i tlenku glinu przy bardzo niskich proporcjach tlenków resztkowych. W przypadku wełny mineralnej widoczna jest dominacja tlenku krzemu, tlenku wapnia i tlenku glinu. Jednak niższy udział tlenku glinu niż w metakaolinie może powodować trudności w aktywacji alkalicznej, dlatego wełna mineralna została wzbogacona podczas badań poprzez dodanie 10% tlenku glinu w postaci proszku podczas mielenia [180].

Tablica 22. Porównanie składów chemicznych badanych materiałów wyrażone w % wagowych

Badana próbka	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Wełna mineralna	<b>43.8</b>	<b>16.4</b>	5.4	0.5	21.83	0.21	9.7	0.0	1.9	0.1
Wełna mineralna z dodatkiem 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>33.9</b>	<b>29.9</b>	6	0.5	19.4	0.18	6.8	0.5	2.1	0.1
Metakaolin	<b>52.00</b>	<b>45.00</b>	0.50	1.50	0.40	0.05	0.20	0	0.15	0

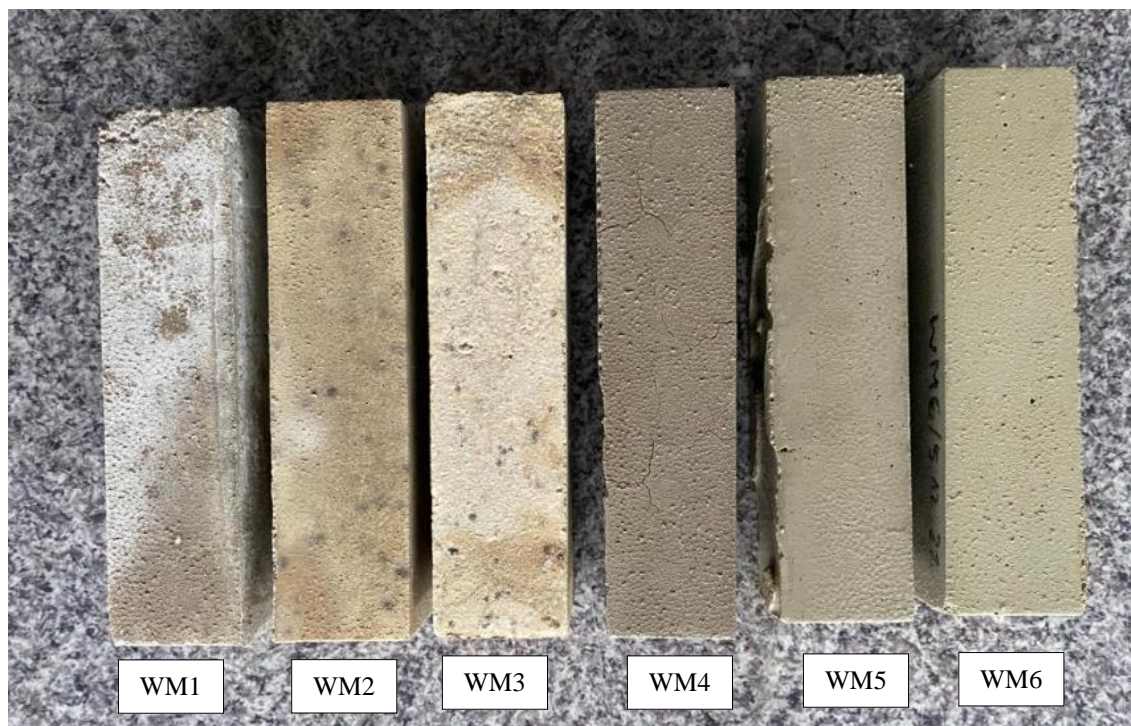
Zestawienie receptur badanych próbek przedstawiono w tablicy 23. We wszystkich sześciu recepturach wypełniaczem był piasek normowy (NSD), a poszczególne receptury zawierały różne proporcje zmielonej wełny mineralnej (MSW) i metakaolinu (MK). Trzy serie próbek, w których spoiwem był wodorotlenek sodu (NaOH) w stężeniu 50% oraz trzy serie próbek, w których spoiwem był cement żuźlowy (CEM II). Receptury zostały opracowane na podstawie rosnących proporcji wełny mineralnej w stosunku do malejących proporcji MK i CEM II. [180]

Tablica 23. Zestawienie receptur przygotowanych próbek [180]

		NSD [g]	WM2 [g]	MK [g]	CEM II [g]	NaOH [g]	H <sub>2</sub> O [g]
Zaprawa geopolimerowa	WM1	1350	135	315	0	425	
	WM2	1350	225	225	0	375	
	WM3	1350	315	135	0	325	
Zaprawa cementowa	WM4	1350	135	0	315	0	225
	WM5	1350	225	0	225	0	225
	WM6	1350	315	0	135	0	225

Celem przygotowania zapraw było ich przebadanie pod kątem wytrzymałości na ścislenie i zginanie. Geopolimer zaformowano w formach o wymiarach 20x20x160 mm i poddawano obróbce cieplnej przez 48 h w temperaturze 70°C dla zapraw geopolimerowych

i przez 72 h w temperaturze 45°C dla zapraw cementowych. Próbki testowe były następnie utwardzane w warunkach laboratoryjnych przez kolejne 26 dni w temperaturze powietrza około 20°C i wilgotności około 50%. Próbki przygotowane do badania przedstawiono na rysunku 77.



Rys. 77. Próbki geopolimerowe (WM1; WM2; WM3) oraz próbki cementowe (WM4; WM5; WM6) przygotowane do badań [180]

### **Metodyka badawcza**

Badanie wytrzymałości na zginanie i ściskanie geopolimerów i zapraw na bazie wełny przeprowadzono zgodnie z normą EN 196-1:2016. Do badań wykorzystano maszynę do ściskania i zginania cementu firmy Controls model 65-L27C12. Badania przeprowadzono po 26 dniach twardnienia w warunkach powietrza o temperaturze ok. 20°C i wilgotności ok. 50% [180]

### **Uzyskane wyniki**

Wyniki badań wytrzymałości zapraw na ściskanie i zginanie przedstawiono w tablicy 24.

Tablica 24. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i zginanie próbek WM1-WM6 [180]

Numer próbki	Seria 1			Seria 2			Seria 3		
	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	
WM1	3,21	12,92	12,38	1,89	10,66	13,21	3,79	9,24	9,61
WM2	2,82	8,58	9,02	3,17	11,16	9,37	3,36	9,96	7,36
WM3	3,69	11,03	8,53	3,27	8,66	6,96	4,07	6,15	9,83
WM4	0,91	14,19	18,29	1,87	18,69	18,73	1,67	18,35	18,41
WM5	2,66	17,93	18,53	2,66	17,46	16,56	2,41	15,80	16,14
WM6	1,81	6,54	6,00	2,11	7,05	6,03	1,78	6,54	3,76

Receptury na bazie cementu o najwyższym stosunku zawartości cementu do wełny wykazały najwyższą wytrzymałość na ściskanie. Połączenie wysokiej zawartości cementu i niskiej zawartości wełny dało w rezultacie próbki o najwyższej wytrzymałości na ściskanie. Zatem można wywnioskować, iż im mniejsza zawartość spoiwa oraz wyższa zawartość wełny tym niższa wytrzymałość na ściskanie. Podobną zależność można zaobserwować w przypadku zapraw geopolimerowych. Receptury, w których wełna mineralna dominowała nad metakaolinem (MK) miały niższe wytrzymałości na ściskanie. Natomiast odwrotną zależność obserwuje się w przypadku wytrzymałości na zginanie dla próbek geopolimerowych. Gdzie wraz ze wzrostem zawartości wełny wzrasta wytrzymałość na zginanie.

Na trwałość geopolimeru wpływa również homogenizacja i granulacja wełny. Istotnym czynnikiem jest również czystość odpadów wełny wykorzystywanych do recyklingu. Ważne jest, aby nie były one zanieczyszczone gipsem, zaprawą klejową lub innymi zanieczyszczeniami budowlanymi [180].

### 5.2.2. Wpływ zmiennych na kształtowanie wytrzymałości

Celem badań przeprowadzonych w niniejszym rozdziale jest ocena istotności wpływu zmiennych na wytrzymałość na ściskanie i zginanie zapraw glinokrzemianowych. Zmienne przyjęte do dalszych badań zostały przedstawione w tablicy 25.

Tablica 25. Opis badanych zmiennych oraz ich zakres

Oznaczenie zmiennej	Opis zmiennej	Jednostka	Zakres zmiennej		
X <sub>1</sub>	temperatura dojrzewania w komorze grzewczej	[°C]	50	70	90
X <sub>2</sub>	czas dojrzewania w komorze grzewczej	[h]	24	48	72
X <sub>3</sub>	stężenie molowego roztworu wodorotlenku sodu	[mol/dm <sup>3</sup> ]	6	8	10

Zakres zmiennych określono na podstawie analizy danych literaturowych. Najczęściej opisywany proces geopolimeryzacji zachodzi w temperaturach poniżej 100 °C, dlatego też taki zakres został przyjęty. Z punktu widzenia procesu technologicznego czas od 1 do 3 jest najbardziej odpowiednim czasem. Zakres stężenia molowego został dobrany na podstawie analizy innych prac badawczych [181, 182].

Plan przeprowadzonych badań obejmował przygotowanie próbek geopolimerowych z uwzględnieniem przyjętych zmiennych. Otrzymane próbki zostały zbadane pod kątem ich właściwości mechanicznych. Określona została ich wytrzymałość na ściskanie oraz zginanie. W celu planowania eksperymentu zastosowano randomizowany kwadrat łaciński 3x3 przedstawiony w tablicy 26.

Tablica 26. Plan statystyczny, łaciński kwadrat PS/RQ-L

Plan	x <sub>2</sub> =24 h	x <sub>2</sub> =48 h	x <sub>2</sub> =72 h
x <sub>1</sub> =50°C	x <sub>3</sub> =10M	x <sub>3</sub> =6M	x <sub>3</sub> =8M
x <sub>1</sub> =70°C	x <sub>3</sub> =6M	x <sub>3</sub> =8M	x <sub>3</sub> =10M
x <sub>1</sub> =90°C	x <sub>3</sub> =8M	x <sub>3</sub> =10M	x <sub>3</sub> =6M

Stosując metody statystyczne określono czy badany czynnik istotnie oddziałuje na przebieg reakcji. Miarą przebiegu reakcji jest wytrzymałość na ściskanie uzyskanej próbki.

Tablica 27 przedstawia zestawienie receptur wszystkich przygotowanych próbek.

Tablica 27. Zestawienie poszczególnych receptur z uwzględnieniem różnych zmiennych

Nr próbki	Temperatura dojrzewania [°C]	Czas dojrzewania w komorze [h]	Stężeni molowe NaOH [mol/dm <sup>3</sup> ]
P1	50	24	10
P2	50	48	6
P3	50	72	8
P4	70	24	6
P5	70	48	8
P6	70	72	10
P7	90	24	8
P8	90	48	10
P9	90	72	6

Stałe receptur geopolimerowych przyjęte w przygotowaniu receptur zestawiono w tablicy 28.

Tablica 28. Stałe receptur użyte do badań

Rodzaj próbki	Wełna mineralna [g]	Woda [g]	Szkło wodne [g]	NaOH [g]	SUMA [g]
Próbka P2, P4 i P9 (stężenie molowe 6M)	1350	120	450	30	1950
Próbka P3, P5 i P7 (stężenie molowe 8M)	1350	112	450	38	1950
Próbka P1, P6 i P8 (stężenie molowe 10M)	1350	105	450	45	1950

### Wykorzystane surowce

W celu przygotowania poszczególnych próbek geopolimeru użyto zmieloną wcześniej wełnę mineralną. Do rozdrobnienia wełny wykorzystano opisany wcześniej młyn kulowy typu Los Angeles, ponieważ doskonale łączy ze sobą dużą skuteczność w rozdrobnieniu wełny do frakcji poniżej 100  $\mu\text{m}$  oraz dużą wydajność. Tablica nr 29 przedstawia właściwości fizyczne użytej wełny natomiast, tablica nr 30 skład chemiczny zastosowanej wełny.

Tablica nr 29. Właściwości fizyczne użytej wełny (WM2)

Oznaczenie Próbki	Opis próbki	Wielkość cząsteczki wełny szklanej		Powierzchnia właściwa [m <sup>2</sup> /g]
		Mediana [ $\mu\text{m}$ ]	Wartość modalna [ $\mu\text{m}$ ]	
WM2	wełna mineralna 90%+ 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zmielone w płynie kulowym Los Angeles	10,44	20,07	0,9222

Tablica nr 30. Skład chemiczny użytej wełny mineralnej wyrażony w % wag.

Oznaczenie Próbki	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	K
WM2	43,4	1,6	4,1	15,8	15,8	13,9	0,3	0,7	4,2	0,1

Przygotowanie próbek uwzględniało wcześniejsze zmieszanie we wskazanych proporcjach roztworu wodorotlenku sodu i wody. Stosunek masowy roztworu wodnego wodorotlenku sodu do szkła wodnego wynosił 1:3 dla każdej próbki. Wcześniejsze przygotowanie mieszaniny pozwoliło na obniżenie temperatury roztworu do temperatury pokojowej. Powstały roztwór wleto do misy automatycznej mieszarki do zapraw cementowych wg normy PN-EN 196-1, do której dodano szkło wodne zgodnie z recepturą. Homogenizacja mieszaniny trwała 30 sekund przy obrotach mieszarki 140 obr./min. Po wstępnym zmieszaniu do mieszaniny dodano zmieloną wełną mineralną o oznaczeniu WM2. Po wstępnej homogenizacji roztworu z rozdrobnioną wełną mineralną zmieniono obroty mieszarki na

280 obr./min. Czas mieszania na wyższych obrotach wynosił 90 sekund. W pierwszej kolejności przeprowadzono badanie homogeniczności przygotowanych zapraw metodą stożka rozpliwowego. Następnie homogeniczną masę przełożono do form o wymiarach 40 x 40 x 160 [mm] w celu przygotowania próbek do badania wytrzymałości mechanicznej. Zaformowane próbki zagęszczono z wykorzystaniem stołu wibracyjnego. Procedura ta miała na celu usunięcie zalegających w próbkach pęcherzyków powietrza. Aby ograniczyć nagłe parowanie oraz osuszanie próbki formy zapakowano szczelnie w folię. Tak przygotowane formy wstawiono do komory grzewczej. Po czasie wygrzewania, który dla tego badania jest zmienny formy zostały wyjęte z komory grzewczej. Następnie próbki zostały wyjęte z formy. Po wyjęciu leżakowały przez kolejne 26 dni w temperaturze powietrza około 20° C i wilgotności około 50%.

### **Metodologia badawcza**

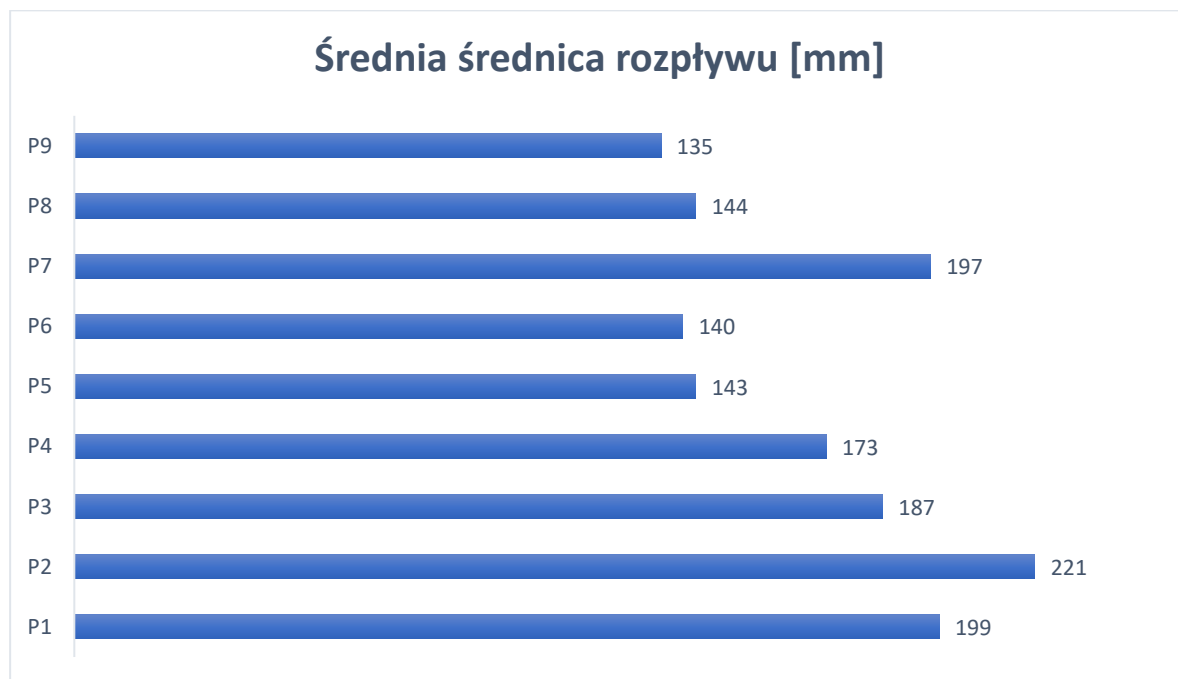
Badanie konsystencji wykonano metodą stolika rozpliwu zgodnie z PN-EN 1015-3 [183]. Badanie wytrzymałości na ścislenie oraz zginanie wykonano zgodnie z normą EN 196-1:2016 [184]. Do badań wykorzystano maszynę do ścislenia i zginania cementu firmy Controls model 65-L27C12 po okresie leżakowania próbek równym 26 dni.



## Uzyskane wyniki

a) Ocena konsystencji metodą stolika rozplýwu wg PN-EN 1015-3.

Zakres średnicy rozplýwu badanych zapraw wynosił od 135 do 221 mm. Wyniki uzyskane przez poszczególne receptury próbek przedstawiono na rysunku 78.



Rys. 78. Uzyskane wyniki średniej średnicy rozplýwu dla próbek P1-P9

W zastosowanych recepturach w zależności od stężenia molowego różniła się również zawartość wody. To przełożyło się na większy rozplýw. Próbki o 6 molowym stężeniu NaOH cechowały się rozplýwem równym 176 mm, przy stężeniu 8 molowym średnica rozplýwu wynosiła 175 mm, a przy stężeniu 10 molowym już tylko 161 mm. Zatem przy mniejszym udziale wody i wyższej zawartości NaOH rozplýw jest mniejszy.

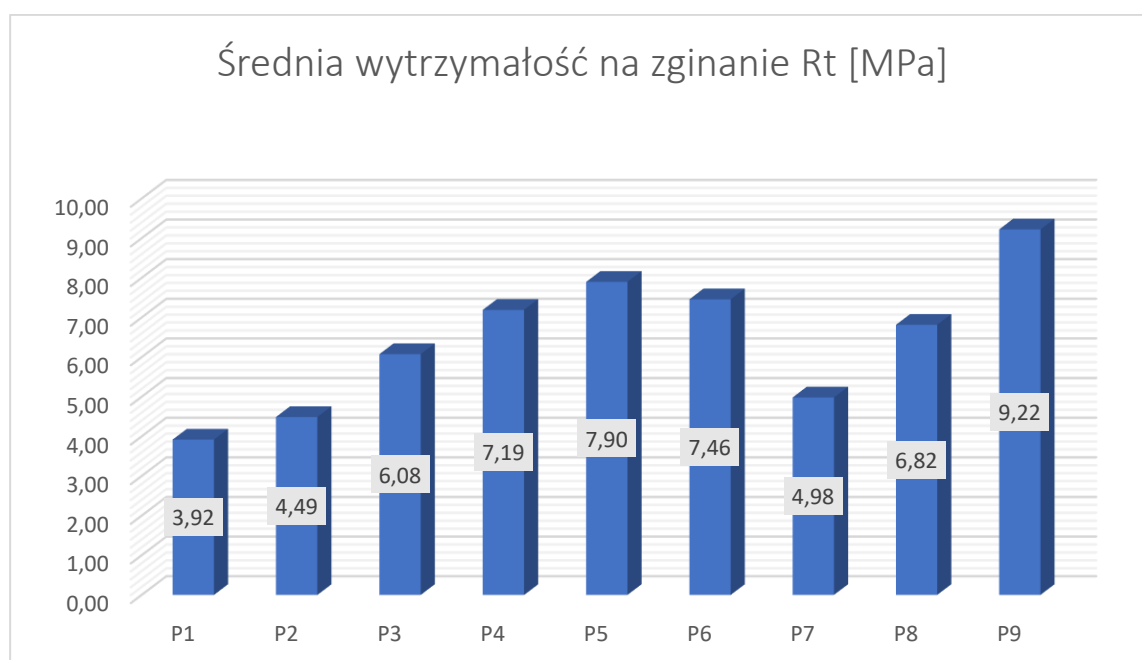
### b) Wyniki badania właściwości mechanicznych: wytrzymałości na zginanie wg PN-EN 196-1:2016

Zestawienie wyników wytrzymałości uzyskanych przez poszczególne próbki zestawiono w tablicy 31. Najwyższą wytrzymałość na zginanie uzyskała próbka P9 (stężenie NaOH równe 6, czas dojrzewania 72h w T=90°C). Najniższą wartość uzyskała próbka P1 (stężenie NaOH równe 10, czas dojrzewania 24h w T=50°C).

Tablica 31. Wyniki wytrzymałość na zginanie  $R_t$  wg PN-EN 196-1:2016

Próbka	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Wytrzymałość na zginanie $R_t$ wg PN-EN 196-1:2016 [MPa]	4,61	4,13	6,78	7,14	8,03	8,72	5,64	6,13	9,29
	3,63	4,58	5,71	7,25	8,83	6,44	5,87	6,35	8,78
	3,52	4,76	5,74	7,19	6,84	7,22	3,42	7,98	9,60
<b>Średnia [MPa]</b>	<b>3,92</b>	<b>4,49</b>	<b>6,08</b>	<b>7,19</b>	<b>7,90</b>	<b>7,46</b>	<b>4,98</b>	<b>6,82</b>	<b>9,22</b>

Na rysunku 79 przedstawioną średnią uzyskaną wytrzymałość na zginanie dla każdej serii próbek.



Rys. 79. Wykres przedstawiający średnie wartości uzyskanej wytrzymałości na zginanie [MPa]

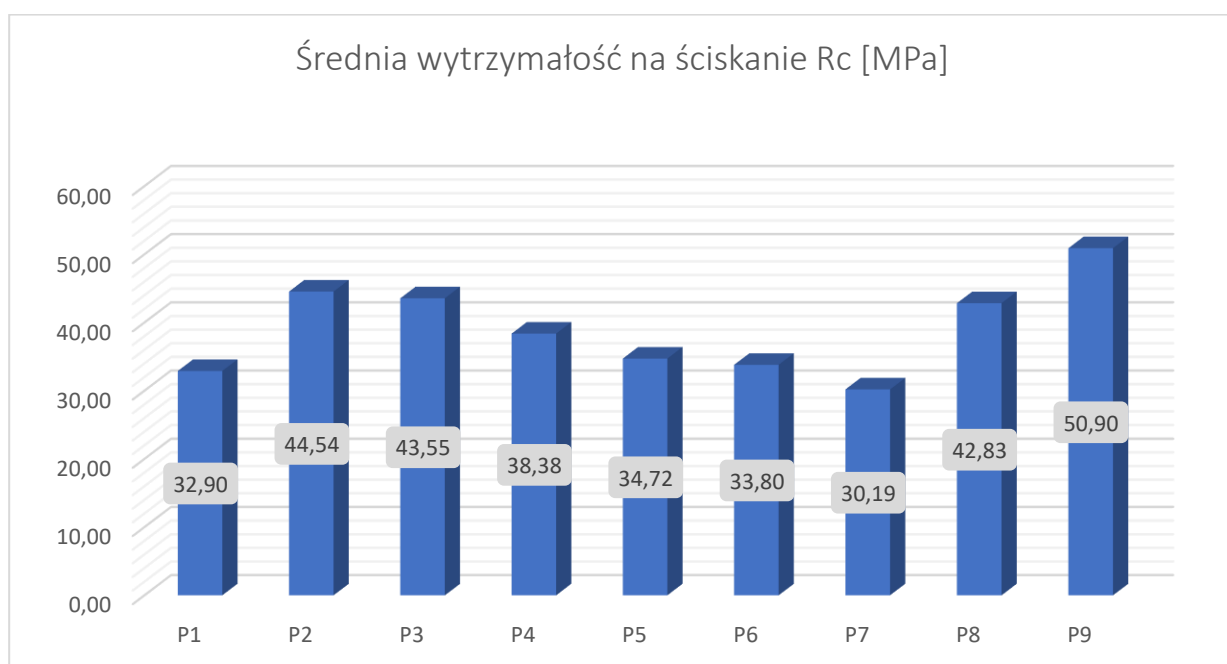
**c) Wyniki badania właściwości mechanicznych: wytrzymałości na ściskanie wg PN-EN 196-1:2016**

Zestawienie wyników wytrzymałości uzyskanych przez poszczególne próbki zestawiono w tablicy 32. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie uzyskała próbka P9 (stężenie NaOH równe 6, czas dojrzewania 72h w  $T=90^{\circ}\text{C}$ ). Najniższą wartość uzyskała próbka P7 (stężenie NaOH równe 8, czas dojrzewania 24h w  $T=90^{\circ}\text{C}$ ).

Tablica 32. Wyniki wytrzymałość na ściskanie Rt wg PN-EN 196-1:2016

Próbka	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Wytrzymałość na ściskanie Rc wg PN-EN 196-1:2016 [MPa]	32,91	39,26	35,12	35,33	35,48	18,36	30,11	35,19	53,12
	32,53	43,14	40,53	34,14	33,10	36,99	32,45	42,57	44,74
	31,65	50,24	47,41	39,19	38,59	37,09	32,01	52,90	54,15
	34,12	50,28	52,27	44,96	36,72	36,32	31,54	45,57	46,16
	32,19	42,05	44,22	39,19	30,63	36,37	30,21	43,25	53,01
	33,99	42,26	41,74	37,44	33,77	37,65	24,82	37,51	54,21
Średnia [MPa]	32,90	44,54	43,55	38,38	34,72	33,80	30,19	42,83	50,90

Na rysunku 80 przedstawioną średnią uzyskaną wytrzymałość na ściskanie dla każdej serii próbek.



Rys. 80. Wykres przedstawiający średnie wartości uzyskanej wytrzymałości na ściskanie [MPa]

Oceniono również stosunek wytrzymałości na zginanie do wytrzymałości na ściskanie, który przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 81. Wykres przedstawiający uzyskany stosunek wytrzymałości na zginanie do wytrzymałości na ściskanie

Analiza uzyskanych wyników wykazała wpływ każdego z badanych czynników na kształtowanie poziomu właściwości mechanicznych zapraw geopolimerowych. Na tym etapie badań nie można jednoznacznie określić jak istotny wpływ posiada każda badana zmienna z osobna. Niemniej przy projektowaniu zapraw geopolimerowych na bazie wełny mineralnej należy uwzględnić wpływ stężenie aktywatora, czas dojrzewania oraz temperaturę dojrzewania. Dotychczasowe badania wskazują również, że istotny wpływ na wytrzymałość wełny ma również stopień rozdrobnienia cząstek wełny.

### **5.2.3. Ocena wpływu wielkości cząsteczki na wytrzymałość geopolimeru**

W poniższym dziale określono wpływ wielkości cząsteczki wełny szklanej na wytrzymałość geopolimeru. Do badania przyjęto stałe analogicznie jak w próbce P5 z poprzedniego badania, która cechowała się najlepszym stosunkiem wytrzymałości na zginanie do wytrzymałości na ściskanie. W tabelicy 33 przedstawiono stałe oraz zmienną, która jest wyrażona w postaci wielkości cząsteczki wełny.

Tablica 33. Opis parametrów przyjętych do badania

Oznaczenie stałej	Opis stałej	Jednostka	Wartość stałej	
X1	temperatura dojrzewania w komorze grzewczej	[°C]	70	
X2	czas dojrzewania w komorze grzewczej	[h]	48	
X3	stężenie molowego roztworu wodorotlenku sodu	[mol/dm <sup>3</sup> ]	8	
Oznaczenie zmiennej	Opis zmiennej	Jednostka	Zakres zmiennej	
X4	Wielkość cząsteczki wełny mineralnej (mediana)	[μm]	9,83	21,99

**Wykorzystane surowce**

W badaniu zastosowano dwa rodzaje wełny kolejno WS1 oraz WS2. Próbka WS2 została rozdrobniona przy pomocy młyna typu Los Angeles. Próbka WS1 za pomocą młynka planetarno- kulowego. Cechy fizyczne poszczególnych próbek zmielonej wełny przedstawiono w tablicy 34.

Tablica 34. Opis parametrów próbek rodzaju wełny użytej do badań

Oznaczenie próbki	Opis próbki	Wielkość cząsteczki wełny szklanej	
		Mediana [μm]	Wartość modalna [μm]
WS2	wełna szklana 75% + 25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zmielone w płynie kulowym Los Angeles	21,99	18,08
WS1	wełna szklana 75% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25% zmielone w płynie planetarno-kulowym Fritsch	9,83	13,69

Aby wykluczyć wpływ składu chemicznego poszczególnej próbki porównano ze sobą składy chemiczne zestawione w tablicy 35. Nie zaobserwowano istotnych różnic w składzie chemicznym badanych próbek.

Tablica 35. Opis składu chemicznego próbek rodzaju wełny użytej do badań

Oznaczenie próbki	Opis próbki	O	Na	Mg	Al	Si	Ca
WS2	wełna szklana 75% + 25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zmielone w płynie kulowym Los Angeles	45,8	9,8	1,1	<b>13,3</b>	<b>23,4</b>	4,6
WS1	wełna szklana 75% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25% zmielone w płynie planetarno-kulowym Fritsch	45,93	11,81	1,47	<b>12,86</b>	<b>25,19</b>	4,21

Sporządzono dwie serie próbek. W serii oznaczonej S1 wykorzystano wełnę WS1 o drobniejszej granulacji i większej powierzchni właściwej. Natomiast w serii oznaczonej użyto wełnę WS2 o większej granulacji rozdrobnioną przy udziale młyna typu Los Angeles. W obu przypadkach receptur S1 oraz S2 rozdrobnioną wełnę zmieszano na sucho w premiksie z piaskiem normowym. Następnie do sypkiego materiału dodano aktywator chemiczny, konkretnie zastosowano mieszaninę 8 M roztworu NaOH oraz szkła wodno-sodowego w stosunku molowym 3.0 i gęstości  $1,41 \text{ g/cm}^3$ . Proporcja szkła wodnego do NaOH wynosiła 2.5. Do wykonania próbek wykorzystano 450 g mączki geopolimerowej (WS2 oraz WS1), 1350 g piasku normowego. Dla obu receptur dodano 483,18 g roztworu NaOH oraz szkła wodno-sodowego. Homogenizacja mieszaniny trwała 30 sekund przy obrotach mieszarki 140 obr./min. Po wstępnym zmieszaniu do mieszaniny dodano zmieloną wełną mineralną o oznaczeniu WM2. Po wstępnej homogenizacji roztworu z rozdrobnioną wełną mineralną zmieniono obroty mieszarki na 280 obr./min. Czas mieszania na wyższych obrotach wynosił 90 sekund. Zaformowane próbki zagęszczono z wykorzystaniem stołu wibracyjnego. Podobnie formy zapakowano szczelnie w folię. Tak przygotowane formy wstawiono do komory grzewczej. Na potrzeby badania wytrzymałości geopolimer uformowano w bloczki o wymiarach 20x20x160 mm (rys. 85) i poddano obróbce termicznej przez 48 godzin w temperaturze 70°C. Następnie próbki wyjęto z form.

### **Metodologia badawcza**

Badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie geopolimerów i zapraw na bazie wełny przeprowadzono zgodnie z normą EN 196-1:2016 [184]. Do badań wykorzystano maszynę do ściskania i zginania cementu firmy Controls model 65-L27C12. Badania przeprowadzono po 26 dniach od rozformowania, gdzie próbki twardniały w warunkach powietrza o temperaturze ok. 20°C i wilgotności ok. 50%.

### **Wyniki badań**

Wyniki uzyskanych badań wytrzymałości na ściskanie oraz na zginanie przedstawiono w tablicy 44. Widoczna jest istotna różnica w wytrzymałości na ściskanie z przewagą receptur z wykorzystaniem wełny o drobniejszej frakcji. Zatem z dużą dozą prawdopodobieństwa można stwierdzić, iż im mniejsza cząsteczka wełny tym lepsza jest wytrzymałość na ściskanie. Analizując wyniki wytrzymałości na ściskanie można zauważyć wyraźną różnicę. Próbki z serii oznaczonej S1 oparte o wełnę szklaną WS1, która cechowała się drobniejszą frakcją posiadają

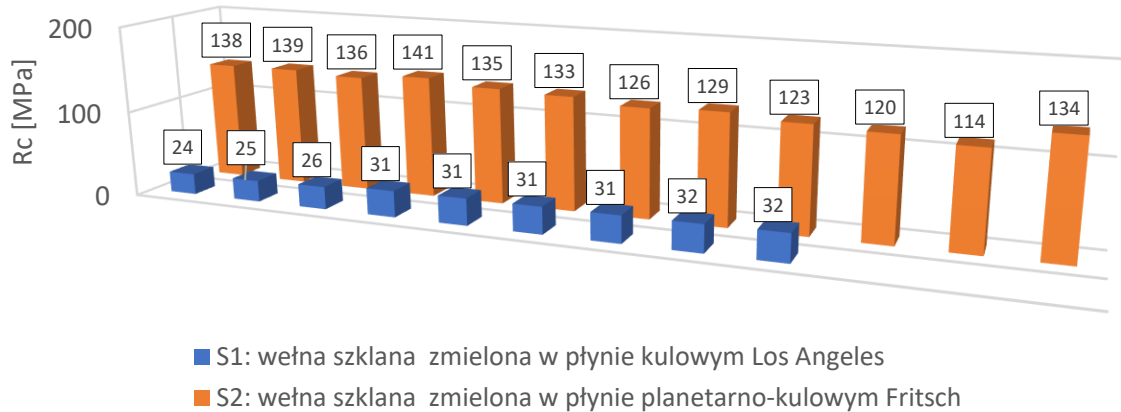
dużo wyższą wytrzymałość na ściskanie. Najwyższa wartość zmierzona przy badaniu próbek z serii S1 wynosi 141,46 MPa. Natomiast najwyższa wartość z serii próbek o oznaczeniu S2 wynosi zaledwie 31,82 MPa.

Tablica 36. Opis składu chemicznego próbek rodzaju wełny użytej do badań

	S2	S1
<b>Wytrzymałość na ściskanie [MPa]</b>	24,17	138,34
	24,61	138,91
	26,22	135,62
	31,82	141,46
	31,27	135,01
	31,35	132,55
	30,52	126,48
	32,43	129,12
	31,1	123,49
	-	120,31
	-	114,01
	-	134,26
<b>Średnia</b>	29,28	130,80
<b>Wytrzymałość na zginanie [MPa]</b>	6,14	5,36
	6,21	5,44
	3,44	5,1
	2,97	10,28
	3,93	11,5
	-	12
<b>Średnia</b>	4,538	8,28

Wniosek badawczy z tego testu stanowi, iż wielkość cząstki wełny mineralnej ma istotny wpływ na wytrzymałość na ściskanie. Im mniejsza cząstka tym wyższa jest wytrzymałość na ściskanie. Uzyskane wartości wytrzymałości na ściskanie przedstawiono na rysunku 82.

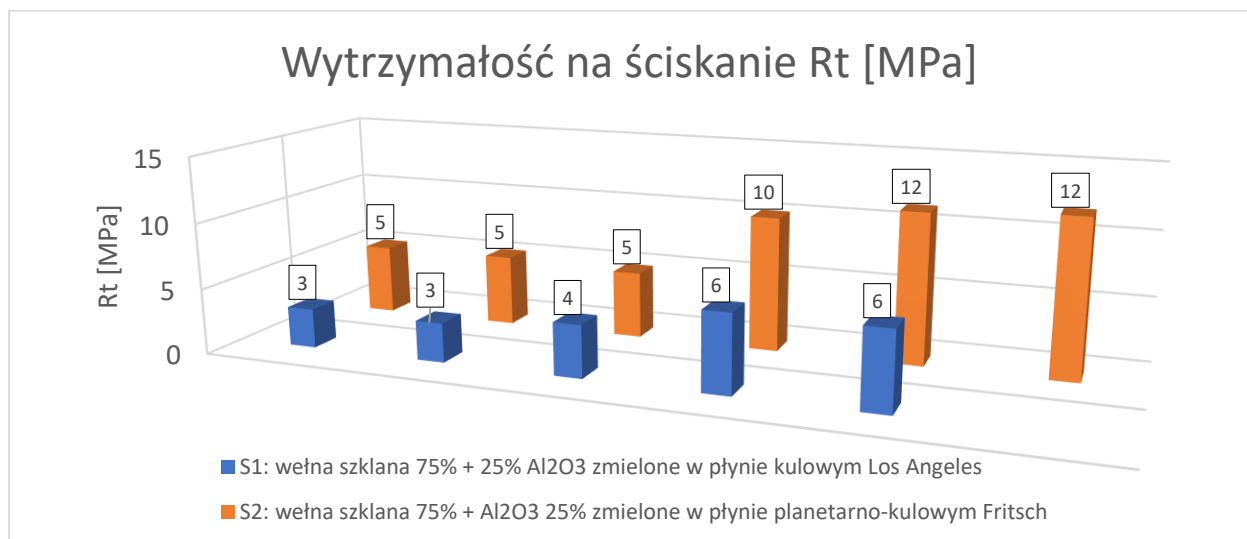
### Wytrzymałość na ściskanie Rc [MPa]



Rys. 82. Wykres ukazujący porównanie wytrzymałości na ściskanie próbek geopolimerowych opartych o wełnę S1 oraz S2

Następnie została zmierzona wytrzymałość na zginanie. Uzyskane wartości przedstawiono na rysunku 81. Należy zwrócić uwagę, że różnica w wytrzymałości na zginanie nie jest już tak istotna. Najwyższa wartość zmierzona przy badaniu próbek z serii S1 wynosi 6,21 MPa. Natomiast najwyższa wartość z serii próbek o oznaczeniu S2 wynosi, aż 11,50 MPa. Z dużą dozą prawdopodobieństwa można stwierdzić, że próbki oparte na wełnie o większej granulacji, czyli wełnie o dłuższych włóknach mogą działać jako mikro wzmocnienia powodując wzrost wytrzymałości na zginanie.

### Wytrzymałość na ściskanie Rt [MPa]



Rys. 83. Wykres ukazujący porównanie wytrzymałości na zginanie próbek geopolimerowych opartych o wełnę S1 oraz S2



Spoiwa glinokrzemianowe, gdzie materiałem aktywowanym jest wełna mineralna cechują się bardzo dobrą wytrzymałością na zginanie. Z dużą dozą prawdopodobieństwa można stwierdzić, że zmielone cząsteczki wełny o wydłużonym kształcie będące w rzeczywistości mniej lub bardziej pokruszonymi włóknami szklanymi bądź mineralnymi mogą działać jako mikro wzmocnienia powodując wzrost wytrzymałości na zginanie. Podobną zależność zaobserwowano w badaniu z działu 5.2.1. Również w literaturze dostępne są prace potwierdzające zastąpienie tradycyjnego zbrojenia wdrożeniem do receptury zaprawy cementowej. Mogą to być większe włókna stalowe [185], które doskonale sprawdziły się w roli alternatywnego zbrojenia. Mogą to być też włókna propylenowe, które pomimo również większej grubości (włókna propylenowe 18  $\mu\text{m}$ , szklane 8-10  $\mu\text{m}$ ) również pozytywnie oddziałują na wytrzymałość na zginanie [186].

### 5.3. Ocena izolacyjności cieplnej geopolimeru wykonanego na bazie odpadu wełny

Niniejszy dział jest związany z aspektem wpływu dodatku odpadowych włókien wełny izolacyjnej na współczynnik przewodności cieplnej spoiwa glinokrzemianowego. Oceniono wyłącznie właściwości izolacji ciepła. Celem opisanych badań jest określenie jaki wpływ ma dodatek włókna mineralnego na właściwości izolacyjne próbek geopolimerowych. Badanie jest istotne z punktu widzenia potencjalnych obszarów zastosowania geopolimerów na bazie odpadu wełny.

#### Wykorzystane surowce

Materiałami wykorzystanymi do wytworzenia próbek geopolimerów były wełna mineralna (rys. 84a) oraz wełna szklana (rys. 84b), będące odpadem pochodzącym z procesu produkcyjnego.



(a)



(b)

Rys. 84. (a) próbka odpadu wełny mineralnej; (b) próbka odpadu wełny szklanej.

Wykorzystana do badań wełna jest spolimeryzowana, sucha w postaci granulatu o długości włókien od 3 do 5 cm dla wełny mineralnej oraz od 5 do 10 cm dla wełny szklanej. Wyroby z wełny cechują się bardzo niskim współczynnikiem przewodności cieplnej. Najczęściej spotykane na rynku produkty z wełny mineralnej szklanej lub mineralnej mają współczynnik przewodzenia ciepła w przedziale 0,030-0,045 W/(mK) [27]. W celu uzyskania jednorodnego sypkiego materiału próbki wełny zostały zmielone. Do rozdrobnienia wełny został wytypowany młyn kulowy typu los Angeles zgodny z normą EN 1097-2 [187].

W celu uzyskania jednorodnego proszku młyn ustawiono na 3000 obr/min dla obu rodzajów próbek. Parametry uzyskanego urobku przedstawiono w tablicy 37. Z mielenia wełny

szklanej z dodatkiem elektrokorundu uzyskano mączkę WS2, natomiast z wełny mineralnej mączkę o oznaczeniu WM2. Uzyskany materiał był drobnoziarnisty o szarawo, jasnożółtej barwie. Urobek o oznaczeniu WS2 cechowała się średnią wielkością ziarna na poziomie 18,32  $\mu\text{m}$ . Natomiast drugi rodzaj zmielonej wełny wykorzystany do receptury G2 o oznaczeniu WM2 posiadała średnią wielkość ziarna na poziomie 21,90  $\mu\text{m}$ . Pomimo podobnej wielkości ziaren zmielona wełna mineralna (WM2) cechowała się dużo niższą powierzchnią właściwą rzędu 0,92  $\text{m}^2/\text{g}$  w porównaniu do wełny szklanej (WS2) o powierzchni właściwej 2,36  $\text{m}^2/\text{g}$  [187].

Tablica 37. Parametry rozdrobnionej wełny szklanej (WS2) oraz mineralnej (WM2) [187]

Oznaczenie próbki	Mediana [ $\mu\text{m}$ ]	Wartość modalna [ $\mu\text{m}$ ]	Powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
WS2	18,32	21,20	2,36
WM2	21,90	18,08	0,92

Drugim ważnym aspektem powiązanim z procesem mielenia jest udział elektrokorundu. Aby uzyskać odpowiedni proces geopolimeryzacji uzyskany materiał powinien być bogaty w glin i krzem. Analiza chemiczna zmielonej wełny szklanej (WS1) i mineralnej (WM1) przedstawiona w tablicy 38 przedstawia udział glinu i krzemu bez wzbogacenia. Można stwierdzić, szczególnie w przypadku wełny szklanej, przeważa krzem, z niewielką ilością glinu. Zaobserwowano, że wartości nie są zbilansowane [187].

Tablica 38. Porównanie składu chemicznego wełny szklanej (WS1) oraz mineralnej (WM1) przed wzbogaceniem (bez udziału elektrokorundu) wyrażona w % wagowych [187]

	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	K
WS1	42,6	13,2	1,63	1,3	34,7	5,8	-	-	-	0,7
WM1	37,5	2	5,9	10	20,1	16,95	0,5	1	7	-

Z tego powodu zespół projektowy podjął decyzję o dodaniu do procesu mielenia elektrokorundu (rys. 85). Zabieg ten pozwolił wzbogacić zmieloną wełnę o glin oraz usprawnić proces mielenia.



Rys. 85. Elektrokorund wykorzystany do mielenia wełny [187]

Na bazie poprzednich prac stwierdzono, że dodatek korundu do procesu rozdrabniania istotnie wpływa na czas mielenia wełny. Źródła literaturowe podają jakie zastosowanie może mieć geopolimer w zależności od stosunku glinu do krzemu (Al:Si) [31]. Dla powszechnego zastosowania i potrzeb niniejszej pracy przyjęto odpowiedni stosunek Al:Si równy 1:1. Parametry zmielonego materiału po wzbogaceniu przedstawiono w tablicy 39 [187].

Tablica 39. Porównanie składu chemicznego wełny szklanej (WS2) oraz mineralnej (WM2) po wzbogaceniu (z udziałem elektrokorundu, kolejno WS2 oraz WM2 [187])

	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	K
WS2	45,8	9,8	1,1	13,3	23,4	4,6	-	-	0,4	0,4
WM2	43,4	1,6	4,1	15,8	15,8	13,9	0,3	0,7	4,2	0,1

W ten sposób przygotowany materiał (rys. 86) został wykorzystany do wytworzenia próbek geopolimeru wykorzystanych w dalszych badaniach [187].



a) b)

Rys. 86. Rozdrobniona wełna a) WS2; b) WM2 [187]

Do sporządzenia próbek badanych geopolimerów wykorzystano przedstawioną wyżej zmieloną wełnę. Sypki materiał bogaty w glin i krzem zmieszano na sucho w premiksie

z piaskiem normowym. Następnie do sypkiego materiału dodano aktywator chemicznym, konkretnie zastosowano mieszaninę 8 M roztworu NaOH oraz szkła wodno-sodowego w stosunku molowym 3.0 i gęstości  $1,41 \text{ g/cm}^3$ . Proporcja szkła wodnego do NaOH wynosiła 2,5. Do wykonania próbek wykorzystano 450 g mączki geopolimerowej (wełna szklana oznaczona WS2 dla receptury G1 oraz wełna mineralna oznaczona WM2 dla receptury G2), 1350 g piasku normowego. Dla receptury G1 dodano 483,18 g roztworu aktywatora, natomiast dla receptury G2 331,56 g. Homogenizacja mieszaniny trwała 30 sekund przy obrotach mieszarki 140 obr./min. Po wstępnej homogenizacji roztworu z rozdrobnioną wełną mineralną zmieniono obroty mieszarki na 280 obr./min. Czas mieszania na wyższych obrotach wynosił 90 sekund. Zaformowane próbki zagęszczono z wykorzystaniem stołu wibracyjnego. Podobnie formy zapakowano szczelnie w folię. Na potrzeby badania współczynnika przewodności cieplnej próbki uformowano w bloczki o wymiarach krążki o średnicy 60 mm, grubości 10 mm (rys. 87). Po wygrzaniu w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  przez 48 h badane geopolimery dojrzewały w warunkach laboratoryjnych przez 26 dni w warunkach powietrznych o temperaturze otoczenia, ok  $20^\circ\text{C}$  i wilgotności ok 50% [187].



Rys. 87. Próbkki do badania współczynnika przewodności cieplnej [187]

Próbki na bazie wełny szklanej oznaczono numerem receptury G1, natomiast geopolimery na bazie wełny mineralnej oznaczono G2. Po okresie dojrzewania próbki zostały rozformowane. Bloczki geopolimeru zostały poddane ocenie oraz zbadano ich gęstość oraz porowatość. Wyniki przedstawiono w tabelicy 40 [187].

Tablica 40. Porównanie wartości gęstości rzeczywistej i porowatości otwartej badanych próbek G1 i G2 [187]

Oznaczenie receptury	Gęstość rzeczywista [ $\text{g/cm}^3$ ]	Porowatość otwarta [%]	
G1	2,464	20,91	26,22
G2	2,592	22,61	19,81

Próbki geopolimeru o oznaczeniu G1 cechują się niższą gęstością rzędu 2,464 g/cm<sup>3</sup> oraz wyższą porowatością sięgającą nawet 26,22%. Receptura G2 posiada wyższą gęstość rzędu 2,592 g/cm<sup>3</sup> i niższą porowatość do 22,61%.

### **Metodyka badawcza**

Procedura badawcza obejmowała zbadanie współczynnika przewodności cieplnej uzyskanych próbek na bazie wełny mineralnej, które miało na celu ocenę wpływu dodatków włókien mineralnych na ich właściwości izolacyjne. Pomiary wykonano metodą stacjonarną w aparacie FOX 50 (TA Instruments) z czujnikami strumienia ciepła w układzie symetrycznym spełniającym wymagania PN-ISO 8301:1998 i PN EN 12664:2002, w średniej temperaturze badania 23°C i przy  $dT = 10^{\circ}C$ . Przebadano dwie serie po trzy próbki o średnicy około 62 mm i grubości 12 mm. Przed przystąpieniem do pomiaru próbki wyszlifowano na górnej i dolnej powierzchni oraz poddano kondycjonowaniu w stałych warunkach temperatury i wilgoci [187].

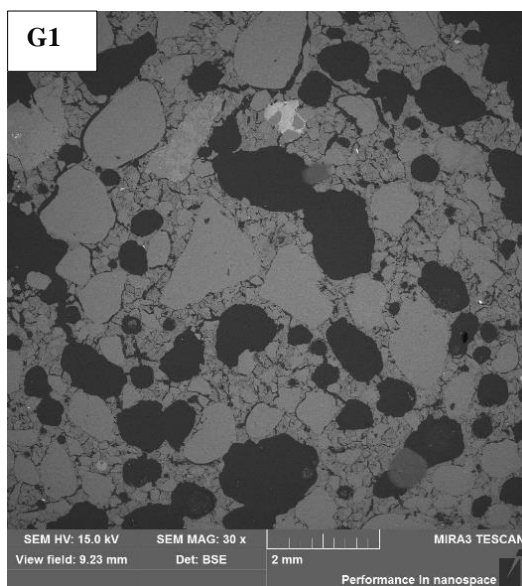
### **Uzyskane wyniki**

Wyniki wytrzymałości serii próbek z receptur oznaczonych kolejno G1 oraz G2 wraz z porównaniem ich z innymi wynikami dostępnymi w literaturze przedstawiono w tabelicy 41.

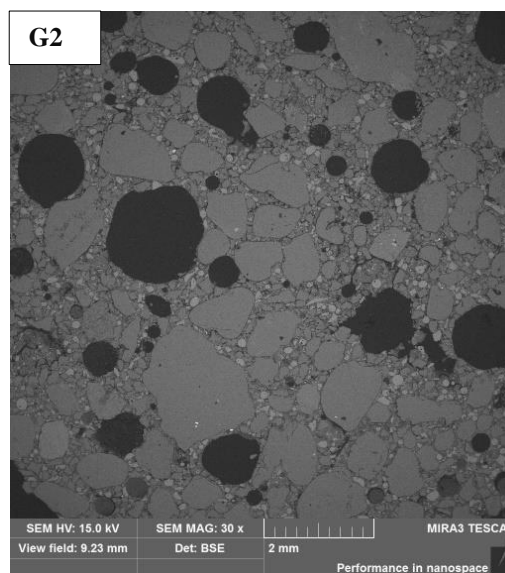
Tablica 41. Wyniki badania współczynnika przewodności cieplnej geopolimeru oznaczonego numerem receptury G1 i G2 w porównaniu z innymi materiałami budowlanymi [187]

Oznaczenie próbki	Zbadany współczynnik przewodności cieplnej [W/(m·K)]	Średni współczynnik przewodności cieplnej (odchylenie standardowe), [W/(m·K)]
G1	1.052	1.053(0.006)
	1.046	
	1.061	
G2	0.951	0.953 (0.006)
	0.947	
	0.962	
Wełna mineralna		0.037
Geopolimer na bazie metakaolinu		0.966
Geopolimer na bazie pyłów lotnych		0.77
Pianogeopolimer		0.092-0.157
		0.079-0.766
		0.030
		0.0947-0.01273
Cegła ceramiczna		0.56
Żelbeton		1.7

Analizując wyniki badań można z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, że geopolimer na bazie odpadów wełnianych ma znacznie gorszy współczynnik przewodności cieplnej niż wełna mineralna. Porównując właściwości termoizolacyjne badanych próbek G1 i G2 do konwencjonalnych materiałów budowlanych można stwierdzić, że są one lepsze od żelbetu, ale gorsze od cegły ceramicznej. Wyniki wskazują, że porowatość ma większy wpływ na izolacyjność niż zawartość wełny mineralnej w geopolimerze. Rysunki 88 i 89 przedstawiają mikrostrukturę badanych geopolimerów. Niższy współczynnik przewodności cieplnej osiągnęła próbka o wyższej porowatości. Seria próbek oznaczona jako G1 miała średni współczynnik przewodności cieplnej 1,053 W/(m-K) i wyznaczoną porowatość 20,91%. Natomiast seria próbek G2 o wyższej porowatości 22,61% osiągnęła lepszy współczynnik przewodności cieplnej ze średnią 0,953 W/(m-K). W obu próbkach widoczne są liczne pory [187].

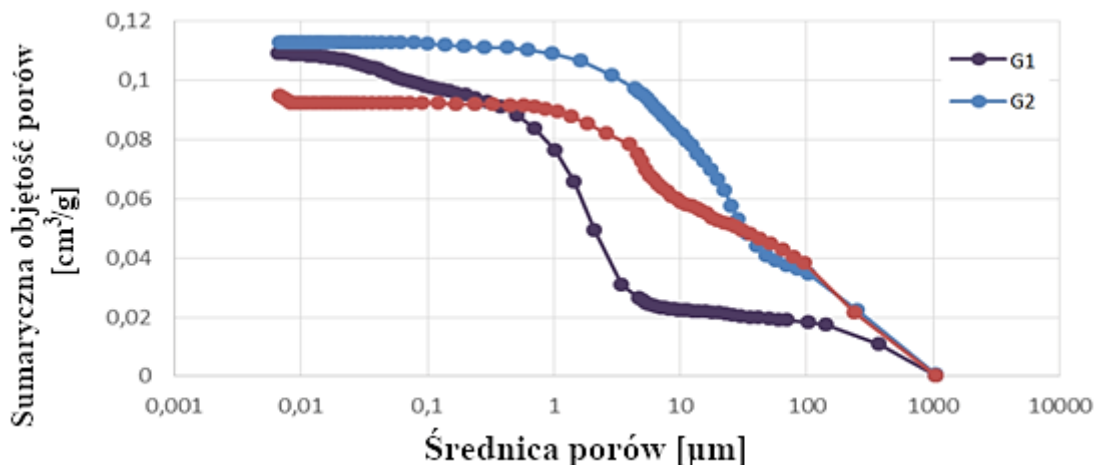


Rys. 88. Porowatość próbki G1 [187]



Rys. 89. Porowatość próbki G2 [187]

Ukazane różnice są niewielkie, niemniej jednak potwierdzają korelację pokazującą zależność porowatości oraz współczynnika przewodności cieplnej. W próbce G1 widoczna jest sieć wielu mniejszych porów, które są ze sobą połączone. Natomiast w próbce G2 na samej mikrofotografii jest pozornie mniej porów, ale są one szersze, zamknięte i bardziej owalne. Dodatkowy test, którego wyniki przedstawiono na poniższym wykresie [rys. 90], pokazuje proporcję każdego rozmiaru porów w próbce. Większa objętość porów występuje w próbce G2 [187].



Rys. 90. Układ porów w próbkach G1 i G2 [185]

Opisane wyniki współczynnika przewodzenia ciepła przedstawione w tabelicy 41 umożliwiły porównanie badanych próbek z innymi materiałami budowlanymi dostępnymi w literaturze. Pomimo faktu, że wełna mineralna jest najczęściej stosowanym materiałem izolacyjnym na świecie o doskonałych właściwościach izolacyjnych, jej dodatek nie wpłynął znacząco na współczynnik przewodzenia ciepła badanych geopolimerów. Jeśli porównamy mniej porowate i bardziej porowate materiały w tabelicy 50, można zauważyć, że współczynnik przewodności cieplnej jest skorelowany z porowatością. Podobnie, w wełnie mineralnej izolatorem jest powietrze pomiędzy uformowanymi włóknami kamiennymi lub szklanymi [187].

Zgodnie z dostępnymi publikacjami, możliwe jest uzyskanie współczynnika przewodzenia ciepła geopolimeru zbliżonego do współczynnika wełny mineralnej. Wymaga to jednak zmiany technologii produkcji i obrania kierunku produkcji geopolimerów spienionych - pianogeopolimerów. Dostępne publikacje opisują je jako materiały o niskiej gęstości o dobrych właściwościach ognioodpornych i izolacyjnych [188]



## 5.4. Ocena odporności na środowisko siarczanowe

Agresja siarczanowa jest jedną z najbardziej niebezpiecznych korozji dla konstrukcji betonowych. Jej wpływ może prowadzić do poważnych uszkodzeń materiału takich jak spękania, ekspansja, łuszczenie czy spadek wytrzymałości. Czynnikiem determinującym tempo destrukcji matrycy cementowej jest przede wszystkim przepuszczalność betonu. Źródła literaturowe podają, że niektóre rodzaje nowych cementów takich jak cementy popiołowo-wapienne CEM II nie są odporne na korozję siarczanową. Niniejszy rozdział ma na celu ocenę odporności zapraw glinokrzemianowych na bazie wełny mineralnej na środowiska siarczanowe.

### Wykorzystane materiały

Do sporządzenia próbek badanych geopolimerów wykorzystano zmieloną wełnę szklaną o oznaczeniu WS2, którą wykorzystano do sporządzenia serii próbek o oznaczeniu D14 i D17 oraz zmieloną wełnę mineralną WM2, na bazie, której sporządzono serię próbek o oznaczeniu D15. Wełnę mieszało się na sucho z piaskiem normowym. Następnie do sypkiego materiału dodano aktywator chemiczny, konkretnie zastosowano mieszaninę 8 M roztworu NaOH oraz szkła wodno-sodowego w stosunku molowym 3.0 i gęstości 1,41 g/cm<sup>3</sup>. Proporcja szkła wodnego do NaOH wynosiła 2,5. Odważone składniki zostały wymieszane (rys. 91) w mieszarce laboratoryjnej zgodnej z normą PN-EN 196-1. Do wykonania próbek wykorzystano 450 g zmielonego odpadu wełny oraz 1350 g piasku normowego. Dla receptury G1 dodano 483,18 g roztworu aktywującego, natomiast dla receptury G2 331,56 g. Homogenizacja mieszaniny trwała 30 sekund przy obrotach mieszarki 140 obr./min. Po wstępnej homogenizacji roztworu z rozdrobnioną wełną mineralną zmieniono obroty mieszarki na 280 obr./min. Czas mieszania na wyższych obrotach wynosił 90 sekund. Zaformowane próbki zagęszczono z wykorzystaniem stołu wibracyjnego. Podobnie formy zapakowano szczelnie w folię. Na potrzeby badania geopolimer uformowano w bloczki o wymiarach 20x20x160 mm (rys. 92) i poddano obróbce termicznej przez 48 godzin w temperaturze 70°C. Po wygrzaniu w temperaturze 70°C przez 48 h badane geopolimery dojrzewały w warunkach laboratoryjnych przez 26 dni w warunkach powietrznych o temperaturze otoczenia, ok 20°C i wilgotności ok 50%. Po okresie dojrzewania próbki zostały rozformowane. Próbki na bazie wełny szklanej oznaczono numerem receptury D14 oraz D17, natomiast geopolimery na bazie wełny mineralnej oznaczono D15.

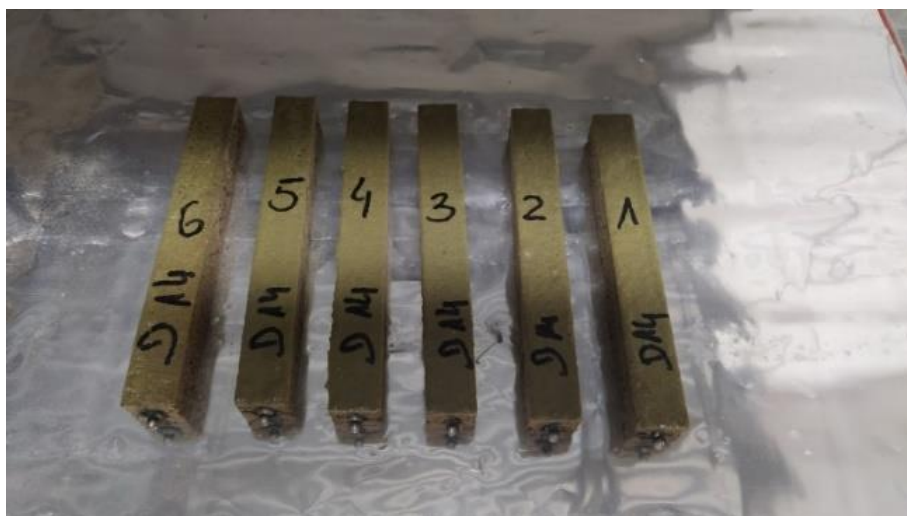


Rys. 91. Masa geopolimerowa po zmieszaniu



Rys. 92. Formowanie masy geopolimerowej

Badanie wykonano na sześciu belkach kolejno z każdej serii oznaczonej zgodnie z oznaczeniem receptury: D14, D15, D17 o wymiarach 20x20x160 mm (rys. 93).

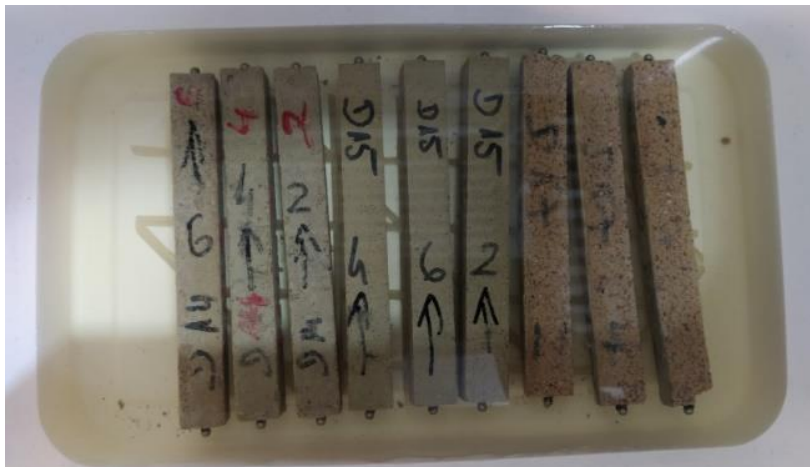


Rys. 93. Próbkki geopolimeru po wyjęciu z formy

### Metodyka badania

Badanie wykonano zgodnie z metodą podaną w normie PN-B-19707:2013-10 [189]. Zgodnie z normą agresja siarczanowa wywołana jest poprzez działanie roztworu siarczanu sodu. Uformowane próbki geopolimeru umieszczono w roztworze siarczanu (VI) sodu

(rys. 94). Metoda polega na określeniu zmiany długości próbek przed i po ekspozycji na środowisko siarczanowe (rys. 95).



Rys. 94. Uformowane próbki geopolimeru w roztworze siarczanu (VI) sodu



Rys. 95. Pomiar wydłużenia próbki geopolimerowej o oznaczeniu D15

### Uzyskane wyniki

Wyniki oznaczeń zmian liniowych zapraw geopolimerowych wykonanych na bazie wełny szklanej (D14; D17) przedstawiono w tablicach 42-45 oraz na rysunkach 96, 97. Dla spoiw geopolimerowych na bazie wełny mineralnej w tablicach 46, 47 oraz na rysunku 98 (D15). Zaprawy oznaczone D14 oraz D17 na bazie wełny szklanej cechują się wysoką

**Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z welny szklanej i mineralnej**

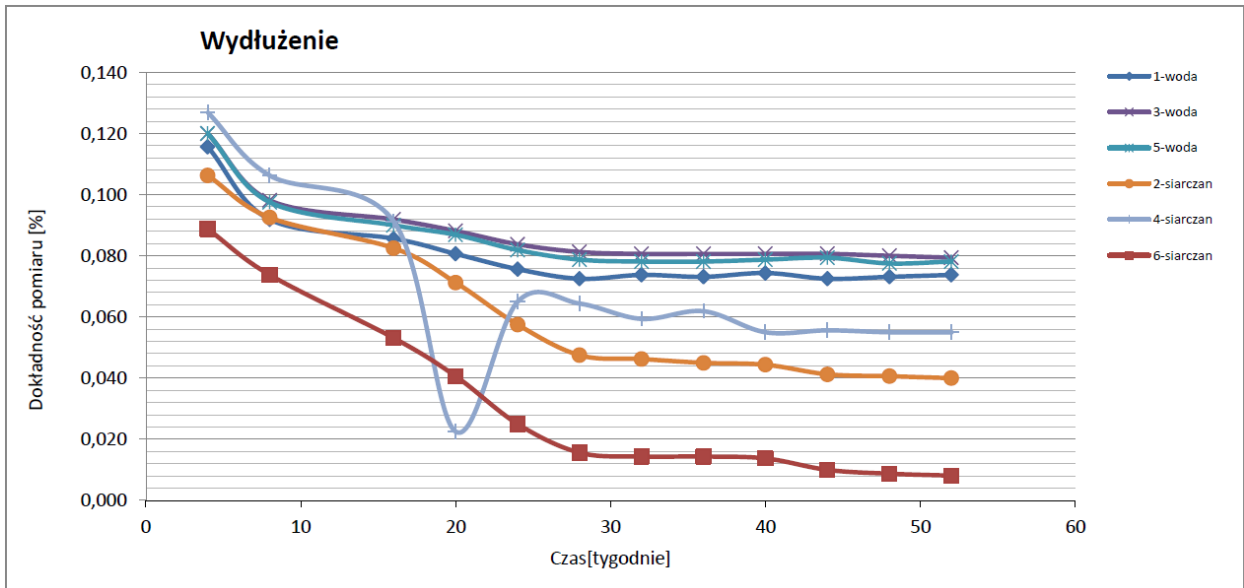
odpornością na siarczany. Po ekspozycji na środowisko siarczanowe przez 52 tygodnie zmiana długości próbki nie przekroczyła 0,079% dla receptury D14 oraz 0,094% dla receptury D17.

Tablica 42. Wyniki oznaczeń zmian liniowych (ekspansji) spoiwa geopolimerowego D14

Lp.	L <sub>0</sub> długość wyjściowa	L <sub>N</sub> - długość próbki po „tygodniach”											
		[mm]											
	[mm]	4	8	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52
1-woda	3,402	3,587	3,549	3,539	3,531	3,523	3,518	3,520	3,519	3,521	3,518	3,519	3,520
3-woda	3,924	4,116	4,081	4,071	4,065	4,058	4,054	4,053	4,053	4,053	4,053	4,052	4,051
5-woda	4,044	4,236	4,200	4,188	4,183	4,175	4,170	4,169	4,169	4,170	4,171	4,168	4,169
średnia													
2-siarczan	3,735	3,905	3,883	3,867	3,849	3,827	3,811	3,809	3,807	3,806	3,801	3,800	3,799
4-siarczan	3,787	3,990	3,957	3,933	3,823	3,891	3,890	3,882	3,886	3,875	3,876	3,875	3,875
6-siarczan	3,812	3,954	3,930	3,897	3,877	3,852	3,837	3,835	3,835	3,834	3,828	3,826	3,825
średnia													

Tablica 43. Wyniki oznaczeń zmian liniowych (ekspansji) spoiwa geopolimerowego D14

Wydłużenie beleczek											
[%]											
4	8	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52
0,116	0,092	0,086	0,081	0,076	0,072	0,074	0,073	0,074	0,072	0,073	0,074
0,120	0,098	0,092	0,088	0,084	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,080	0,079
0,120	0,098	0,090	0,087	0,082	0,079	0,078	0,078	0,079	0,079	0,078	0,078
<b>0,119</b>	<b>0,096</b>	<b>0,089</b>	<b>0,085</b>	<b>0,080</b>	<b>0,078</b>	<b>0,078</b>	<b>0,077</b>	<b>0,078</b>	<b>0,078</b>	<b>0,077</b>	<b>0,077</b>
0,106	0,093	0,083	0,071	0,058	0,048	0,046	0,045	0,044	0,041	0,041	0,040
0,127	0,106	0,091	0,023	0,065	0,064	0,059	0,062	0,055	0,056	0,055	0,055
0,089	0,074	0,053	0,041	0,025	0,016	0,014	0,014	0,014	0,010	0,009	0,008
<b>0,107</b>	<b>0,091</b>	<b>0,076</b>	<b>0,045</b>	<b>0,049</b>	<b>0,043</b>	<b>0,040</b>	<b>0,040</b>	<b>0,038</b>	<b>0,036</b>	<b>0,035</b>	<b>0,034</b>
-0,011	-0,005	-0,014	-0,040	-0,031	-0,035	-0,037	-0,037	-0,040	-0,042	-0,042	-0,043



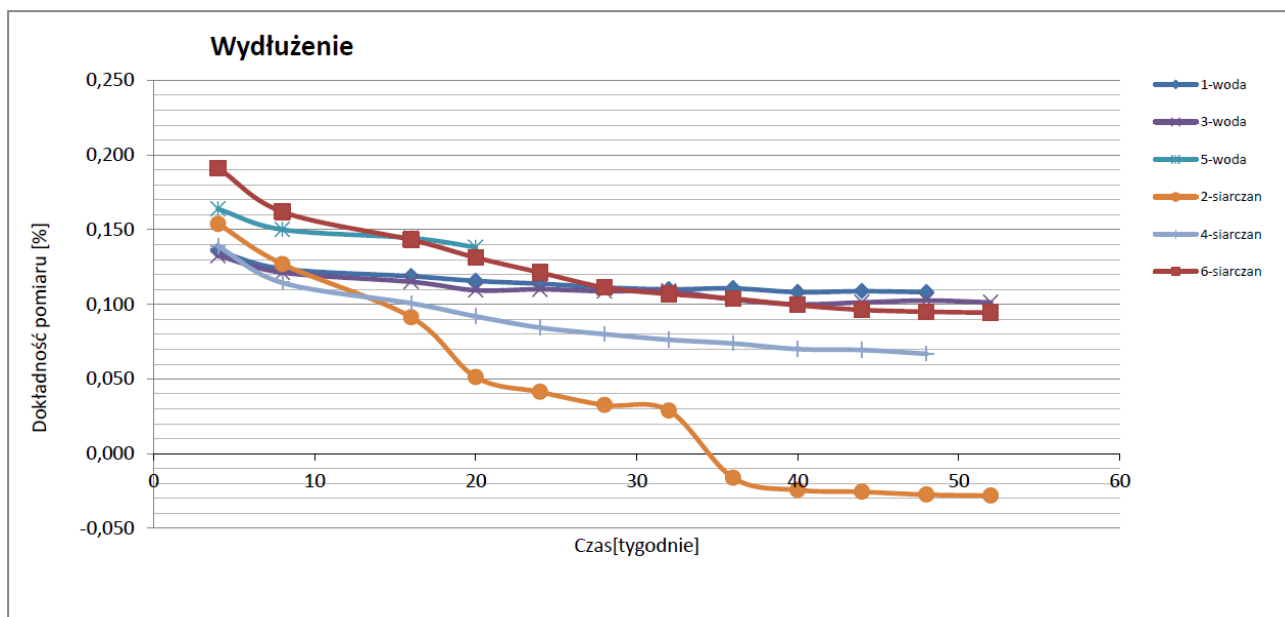
Rys. 96. Wykres zmian liniowych spoiwa geopolimerowego D14 w funkcji czasu

Tablica 44. Wyniki oznaczeń zmian liniowych (ekspansji) spoiwa geopolimerowego D17

Lp.	L <sub>0</sub> długość wyjściowa [mm]	L <sub>N</sub> - długość próbki po „tygodniach” [mm]											
		4	8	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52
		1-woda	4,652	4,869	4,850	4,842	4,837	4,834	4,830	4,828	4,829	4,825	4,826
3-woda	4,846	5,058	5,040	5,030	5,021	5,022	5,020	5,020	5,011	5,006	5,008	5,010	5,008
5-woda	4,744	5,006	4,984	4,975	4,965	próbka pękła w trakcie sezonowania							
średnia													
2-siarczan	3,305	3,551	3,508	3,451	3,387	3,371	3,357	3,351	3,279	3,266	3,264	3,261	3,260
4-siarczan	4,256	4,478	4,439	4,417	4,403	4,391	4,384	4,378	4,374	4,368	4,367	4,363	4,364
6-siarczan	3,909	4,215	4,168	4,138	4,119	4,103	4,087	4,080	4,075	4,068	4,063	4,061	4,060
średnia													
Ekspansja (wydłużenie Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - wydłużenie H <sub>2</sub> O)													

Tablica 45. Wyniki oznaczeń zmian liniowych (ekspansji) spoiwa geopolimerowego D17

Wydłużenie beleczek											
[%]											
4	8	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52
0,136	0,124	0,119	0,116	0,114	0,111	0,110	0,111	0,108	0,109	0,108	0,108
0,133	0,121	0,115	0,109	0,110	0,109	0,109	0,103	0,100	0,101	0,103	0,101
0,164	0,150	0,144	0,138								
<b>0,144</b>	<b>0,132</b>	<b>0,126</b>	<b>0,121</b>								
0,154	0,127	0,091	0,051	0,041	0,033	0,029	-0,016	-0,024	-0,026	-0,028	-0,028
0,139	0,114	0,101	0,092	0,084	0,080	0,076	0,074	0,070	0,069	0,067	0,067
0,191	0,162	0,143	0,131	0,121	0,111	0,107	0,104	0,099	0,096	0,095	0,094
<b>0,161</b>	<b>0,134</b>	<b>0,112</b>	<b>0,091</b>	<b>0,082</b>	<b>0,075</b>	<b>0,071</b>	<b>0,054</b>	<b>0,048</b>	<b>0,047</b>	<b>0,045</b>	<b>0,045</b>
<b>0,017</b>	<b>0,003</b>	<b>-0,014</b>	<b>-0,030</b>	<b>0,082</b>	<b>0,075</b>	<b>0,071</b>	<b>0,054</b>	<b>0,048</b>	<b>0,047</b>	<b>0,045</b>	<b>0,045</b>



Rys. 97. Wykres zmian liniowych spoiwa geopolimerowego D17 w funkcji czasu

## Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z wełny szklanej i mineralnej

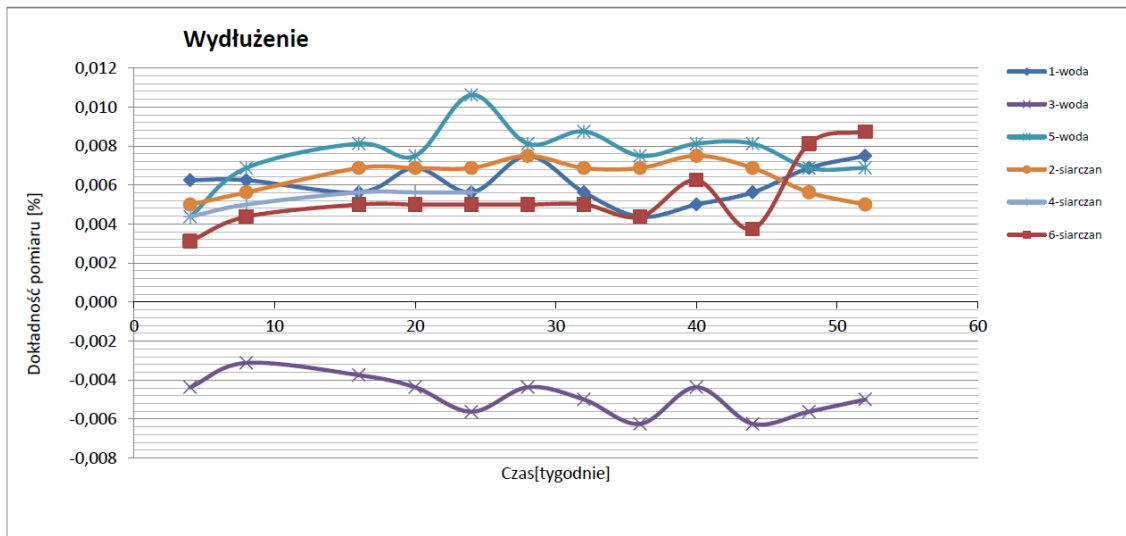
Zaprawy oznaczone D15 na bazie wełny mineralnej cechują się jeszcze lepszą odpornością na siarczan. Po ekspozycji na środowisko siarczanowe przez 52 tygodnie zmiana długości próbki nie przekroczyła 0,007%.

Tablica 46. Wyniki oznaczeń zmian liniowych (ekspansji) spoiwa geopolimerowego D15

Lp.	L <sub>0</sub> długość wyjściowa	L <sub>N</sub> - długość próbki po „tygodniach”											
		[mm]											
	[mm]	4	8	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52
1-woda	4,723	4,733	4,733	4,732	4,734	4,732	4,735	4,732	4,730	4,731	4,732	4,734	4,735
3-woda	4,150	4,143	4,145	4,144	4,143	4,141	4,143	4,142	4,140	4,143	4,140	4,141	4,142
5-woda	4,370	4,377	4,381	4,383	4,382	4,387	4,383	4,384	4,382	4,383	4,383	4,381	4,381
średnia													
2-siarczan	4,167	4,175	4,176	4,178	4,178	4,178	4,179	4,178	4,178	4,179	4,178	4,176	4,175
4-siarczan	4,565	4,572	4,573	4,574	4,574	4,574	4,574	4,575	4,574	4,574	4,574	4,575	4,575
6-siarczan	3,257	3,262	3,264	3,265	3,265	3,265	3,265	3,265	3,264	3,267	3,263	3,270	3,271
średnia													

Tablica 47. Wyniki oznaczeń zmian liniowych (ekspansji) spoiwa geopolimerowego D15

Wydłużenie beleczek											
[%]											
4	8	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52
0,006	0,006	0,006	0,007	0,006	0,008	0,006	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008
-0,004	-0,003	-0,004	-0,004	-0,006	-0,004	-0,005	-0,006	-0,004	-0,006	-0,006	-0,005
0,004	0,007	0,008	0,007	0,011	0,008	0,009	0,007	0,008	0,008	0,007	0,007
0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,003
0,005	0,006	0,007	0,007	0,007	0,008	0,007	0,007	0,008	0,007	0,006	0,005
0,004	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
0,003	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,004	0,006	0,004	0,008	0,009
0,004	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,005	0,007	0,007
0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,003	0,004	0,004	0,003	0,004	0,004



Rys. 98. Wykres zmian liniowych spoiwa geopolimerowego D15 w funkcji czasu

Badane próbki cechują się bardzo wysoką odpornością na środowisko siarczanowe. Analizując wyniki badań z dużym stopniem prawdopodobieństwa można stwierdzić, że geopolimery na bazie wełny, zarówno szklanej jak i mineralnej, wykazują bardzo dobrą odporność. Po 52 tygodniach badań żadna z próbek nie uległa destrukcji. Ekspansja próbek wynosi kolejno dla próbek geopolimerów na bazie wełny szklanej D14: 0,043%, dla D17: 0,047%, natomiast dla próbek na bazie wełny mineralnej D15 wynosi 0,04%. Zgodnie z normą zaprawy o dużej odporności na siarczany wykazują zmiany liniowe nieprzekraczające 0,5% po 52 tygodniach przechowywania w roztworze siarczanu sodu. Bazując na powyższym próbki geopolimerowe na bazie wełny mineralnej z ekspansją na poziomie 0,043-0,047% wykazują bardzo dobrą odporność.

Wewnętrzna korozja siarczanowa betonu, której rezultatem jest spadek wytrzymałości mechanicznej jest rezultatem powstawania ettringitu. Pierwotne powstawanie ettringitu w zaprawach betonowych jest postrzegane jako efekt pożądany, ponieważ umożliwia regulację czasu wiązania spoiwa cementowego. Niemniej destrukcyjna rola tego minerału jest związana z opisanym zjawiskiem opóźnionego powstawania ettringitu. Ekspansja tego minerału w mikroszczelinach betonu powoduje spękania oraz późniejszą dekonstrukcję materiału [190]. Bardzo niska ekspansja oraz dobra odporność na środowisko siarczanowe zbadanych zapraw geopolimerowych z dużą dozą prawdopodobieństwa jest powiązane z powstawaniem tego minerału, które w spoiwach geopolimerowych nie krystalizuje [191]. Na tym etapie badań nie można tego stwierdzić z całkowitą pewnością. To wymaga dodatkowych badań związanych z obecnością ettringitu.



## 5.5. Ocena możliwości immobilizacji substancji szkodliwych

Poniższy rozdział poświęcony jest ocenie geopolimeru jako materiału, który będzie mógł pełnić rolę immobilizatora substancji szkodliwych dla środowiska oraz ocenie potencjału techniki geopolimerowej w metodach neutralizacji odpadów. Jak każdy materiał dopuszczony do stosowania w budownictwie, geopolimery powinny spełniać przepisy środowiskowe dotyczące bezpieczeństwa środowiska i zdrowia ludzi. W poniższym rozdziale zbadano i określono stopień wymywania substancji szkodliwych z wełny szklanej, mineralnej oraz zapraw geopolimerowych w porównaniu do zaprawy cementowej.

### 5.5.1. Określenie poziomu wymywania substancji szkodliwych

W pierwszym etapie prac sporządzono wyciągi wodne z próbek geopolimerów sporządzonych na bazie odpadów wełny szklanej i mineralnej w celu określenia poziomu wymywania substancji szkodliwych z tych materiałów.

#### Wykorzystane materiały

Materiałami, które posłużyły do wykonania badań, były odpady powstające w procesie produkcyjnym. Badaniom poddano wełnę mineralną (rys. 99) oraz wełnę szklaną (rys. 100). Gęstość badanego odpadu wynosiła  $10 \text{ kg/m}^3$ . Odpad był suchy oraz jednorodny [13]



Rys. 99. Rozdrobniona wełna mineralna użyta do badań [13]



Rys. 100. Rozdrobniona wełna szklana użyta do badań [13]

Odpady wełny zmielono w młynie kulowym w celu uzyskania jednorodnego proszku (rys. 101). Wełna została rozdrobniona w młynie kulowym Los Angeles wyposażonym w dodatkowe kule mielące. Gęstość zmielonej wełny w stanie sypkim wynosiła  $0,935 \text{ kg/dm}^3$  [13].



Rys. 101. Obraz wełny przed i po zmieleniu [13]

Z wytypowanych odpadów wełny izolacyjnej wykonano zaprawy glinokrzemianowe. Geopolimery wytworzono z dwoma dodatkami: boksytem oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 15% wagowego dodanego do zmielonej wełny mineralnej. Do badania użyto aktywator w postaci roztworu NaOH o stężeniu molowym 8 M oraz szkło wodno-sodowe w stosunku molowym 3,0 i gęstości  $1,41 \text{ g/cm}^3$ . Proporcja szkła wodnego do NaOH wynosiła 2,5. Do przygotowania zaprawy użyto 450 g zmielonej wełny i 225 g roztworu alkalicznego, który wymieszano wcześniej za pomocą mieszadła magnetycznego. Stosunek wagowy zmielonej wełny do zasady wynosił 0,5. Roztwór alkaliczny został schłodzony do temperatury  $20^\circ\text{C}$  przed zmieleniem wełny. Pastę i zaprawę mieszano zgodnie z metodologią opisaną w normie EN-196-1. Geopolimer uformowano

### Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z wełny szklanej i mineralnej

w bloczki o wymiarach 20x20x160 mm i poddano wygrzewaniu przez 48 godzin w temperaturze 70°C. Badane geopolimery dojrzewały w warunkach laboratoryjnych przez 26 dni w warunkach powietrznych o temperaturze otoczenia około 20°C i wilgotności wynoszącej 50%. Po tym czasie pokruszono je (Rys. 102 i Rys. 103), następnie sporządzono z nich wyciągi wodne [13].



Rys. 102. Spoiwo geopolimerowe z wełny mineralnej z dodatkiem boksytu (SG\_B), forma rozdrobniona [13]



Rys. 103. Spoiwo geopolimerowe z wełny mineralnej z dodatkiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SG\_ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), forma rozdrobniona [13]

Wymywanie zanieczyszczeń z geopolimerów powstałych na bazie odpadowej wełny mineralnej może przekładać się na negatywny wpływ na środowisko naturalne. W przypadku form monolitycznych o poziomie wymywania w głównej mierze może decydować proces uwalniania z powierzchni oraz dyfuzja. Natomiast w przypadku form rozdrobnionych

wymywanie zanieczyszczeń determinuje proces perkolacji. W rozdziale przedstawiono również poziom wymywania wybranych zanieczyszczeń z zaprawy geopolimerowej w formie monolitycznej (Rys. 104) [13].



Rys. 104. Zaprawa geopolimerowa z wełny mineralnej z dodatkiem boksytu (ZG\_B), forma monolityczna [13]

## Metodyka badań

Próbki wełny zostały poddane badaniom dotyczącym wymywania substancji szkodliwych z odpadu wełny szklanej i mineralnej oraz z masy geopolimerowej w postaci rozdrobnionej (pokruszone kawałki o frakcji <10 mm). Badanie pozwoliło określić wielkość i rodzaj szkodliwych substancji, które mogą negatywnie wpływać na glebę, wody gruntowe czy powierzchniowe.

Wykonano analizy chemiczne oraz ocenę kryteriów dopuszczających odpady do składowania. Procedura badawcza obejmowała przygotowanie ekstraktów wodnych z odpadów wełny mineralnej i szklanej. Badane odpady zostały rozdrobnione mechanicznie w celu przeprowadzenia analiz chemicznych. Próbki zostały przebadane pod kątem zawartość węgla organicznego (TOC) zgodnie z normą EN 1484:1999. Straty prażenia (LOI) określono zgodnie z normą EN 15935:2013-02. Określenie wartości opałowej wykonano przez kalorymetryczne spalanie bombowe według PN-ISO 1928:2020-05. Zawartości części lotnych metodą wagową według normy PN-G-04516:1998 [14].

Procedura przygotowania ekstraktów wodnych z odpadów stałych przeprowadzono zgodnie z normą EN 12457-2:2006. Ekstrakty wodne dla odpadów przygotowano przy stosunku cieczy do ciała stałego L/S = 10 dm<sup>3</sup>/kg (test podstawowy). Przygotowane ekstrakty wodne wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej przez 24 godziny, po czym uzyskane ekstrakty przefiltrowano. Cieczą wymywającą była woda destylowana woda destylowana

o pH 7,1 i przewodności właściwej 61,18  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Analiza cieczy z odpadów obejmowała kilka oznaczeń. Wartość pH ekstraktów wodnych zostało określone metodą potencjometryczną z wykorzystaniem aparatu Elmetron CPC-501. Zawartość chlorków ( $\text{Cl}^-$ ) oznaczono metodą Mohra z wykorzystaniem azotanu (V) srebra jako odczynnika miareczkującego oraz chromianu (VI) potasu jako wskaźnika (PN-ISO 9297:1994). Oznaczanie siarczanów (VI) ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) przeprowadzono metodą grawimetryczną z użyciem chlorku baru zgodnie z normą PN-ISO 9280:2002. Oznaczanie fosforu przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 6878:2006. Zawartość sodu, wapnia, potasu, litu i baru w ekstraktach wodnych oznaczono metodą płomieniowej spektrometrii emisyjnej zgodnie z normą PN-ISO 9964-3:1994. Wykorzystując spektrometr GBC AVANTA PM oznaczono stężenia pierwiastków śladowych metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej [4, 13].

### Uzyskane wyniki

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tablicy 48, która przedstawia poziomy wymywania szkodliwych substancji mogące stanowić zagrożenie dla środowiska. Badane próbki odpadów wełny cechowały się lekko alkalicznym odczynem i miały stosunkowo wysoki stopień wymywania chlorków i siarczanów [13].

Tablica 48. Wymywanie substancji szkodliwych i metali ciężkich z badanej wełny mineralnej, wyrażona w mg/kg suchej masy (z wyjątkiem pH) [13].

Składnik	Wełna mineralna	Wełna szklana	Kryteria dopuszczania odpadów do składowania		
			obojętne	Inne niż niebezpieczne i obojętne	niebezpieczne
Odczyn, pH	9,3	10,2	-	-	-
Chlorki, $\text{Cl}^-$	1382,40	2073,60	800	15 000	25 000
Siarczany, $\text{SO}_4^{2-}$	522,48	2678,21	1 000	20 000	50 000
Bar, Ba	12,10	248	20	100	300
Cynk, Zn	<0,05	<0,05	4	50	200
Miedź, Cu	0,20	0,40	2	50	100
Ołów, Pb	<0,30	<0,30	0,5	10	50
Kadm, Cd	0,14	0,05	0,04	1	5
Chrom, Cr	<0,50	<0,50	0,5	10	70
Kobalt, Co	<0,50	<0,50	-	-	-
Żelazo, Fe	<0,20	0,55	-	-	-
Mangan, Mn	<0,20	<0,02	-	-	-
Nikiel, Ni	<0,40	<0,40	0,4	10	40

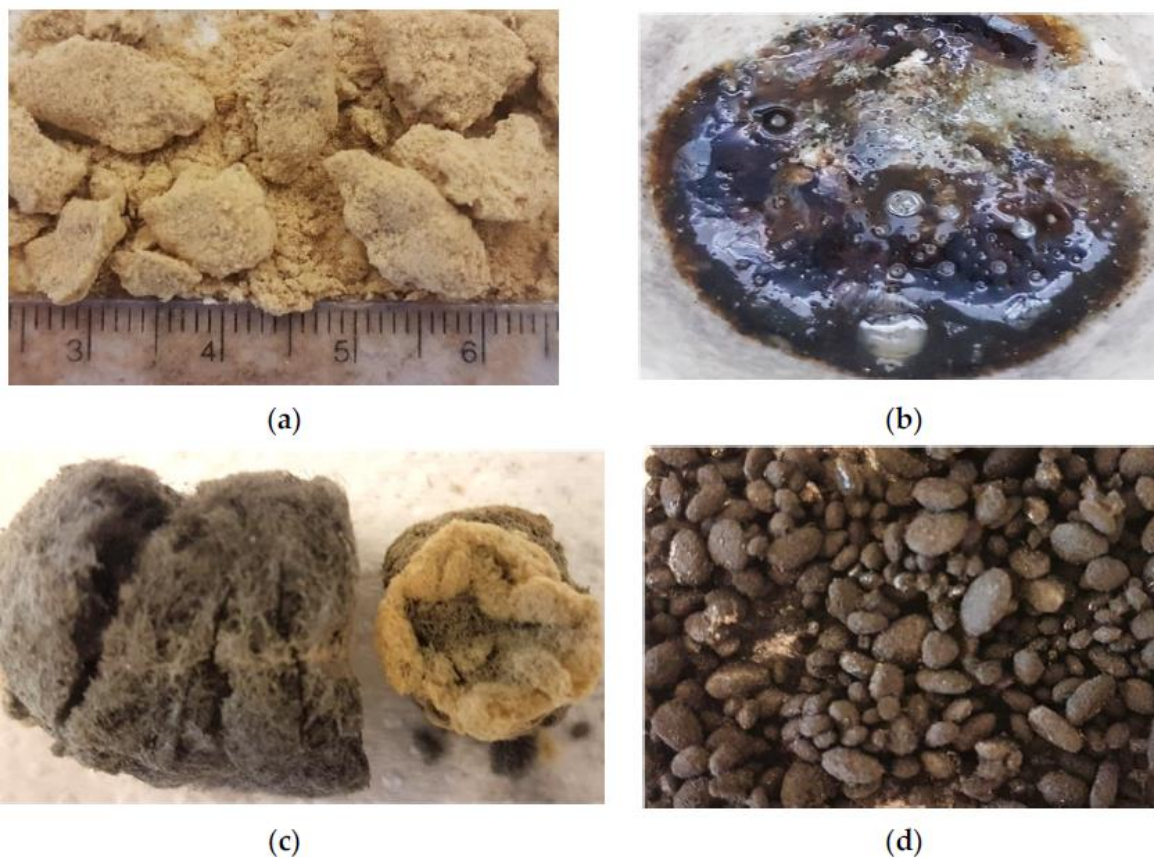
Ponieważ przekroczone zostały następujące wartości: chlorki (w obu rodzajach wełny), siarczany (w wełnie szklanej), bar (w wełnie szklanej) i kadm (w wełnie mineralnej), można stwierdzić, że wełna mineralna nie kwalifikuje się do składowania na składowisku odpadów obojętnych. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że wartości uzyskane przy użyciu testu pierwotnego dla wełny mineralnej (stosunek cieczy do ciał stałych równy: 10 l/kg) nie przekroczyły dopuszczalnych limitów wymywania dla odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne. Zatem wełna mineralna może być składowana na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne. Z drugiej strony zbyt duża ilość baru w badanej próbce wełny szklanej dyskryminuje ją do składowania na tym składowisku [13].

Tablica 49 przedstawia parametry uznane za dodatkowe kryteria pozwalające na składowanie odpadów na składowiskach dla odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne. Ponownie można zauważyć znacznie większe straty prażenia wełny szklanej w porównaniu do wełny mineralnej. Natomiast odwrotna sytuacja występuje w przypadku całkowitego węgla organicznego (TOC), gdzie wełna mineralna ma znacznie większą jego ilość. Wynika to z faktu, iż wełna mineralna zawiera więcej związków organicznych niż wełna szklana. W związku z tym zarówno wełna szklana, jak i mineralna spełniają wymagania dla odpadów przeznaczonych do składowania na składowiskach innych niż neutralne i niebezpieczne.

Tablica 49. Właściwości chemiczne wełny mineralnej pozwalające na deponowanie na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne [13].

<b>Składnik</b>	<b>Jednostka</b>	<b>Wełna mineralna</b>	<b>Wełna szklana</b>	<b>Dopuszczalne graniczne wartości</b>
Strata przy prażeniu (LOI)	% s.m.	4,51	7,36	8
Całkowity węgiel organiczny (TOC)	% s.m.	4,39	2,68	5
Ciepło spalania (Wg)	MJ/kg s.m.	0,27	1,66	6

Określenie straty prażenia w temperaturze 950 °C jest istotnym parametrem dla odpadów budowlanych. Ponadto jest to parametr bezpieczeństwa pożarowego. Strata przy zapłonie w temperaturze 950 °C dla wełny mineralnej wyniosła 4,59%, podczas gdy dla wełny szklanej 7,88%. Pozostałość mineralna wełny mineralnej miała luźną konsystencję i można stwierdzić, że przypominała piasek (rysunek 105a). Z drugiej strony, wełna szklana w temperaturze 950°C miała konsystencję płynną; uległa zeszkleniu (rysunek 105b) [13].



Rys. 105. Pozostałości po stratach prażenia (LOI) w temperaturze 950 °C, (a) wełna mineralna, (b) wełna szklana; pozostałości wełny po analizie termicznej w temperaturze 815 °C bez tlenu, (c) wełna mineralna, (d) wełna szklana [13].

W ramach badań określono zawartość części lotnych. Dla wełny mineralnej kształtowała się ona na poziomie 3,74%, natomiast dla wełny szklanej około 5,82%. Podczas analizy próbek zaobserwowano ich karbonizację (rysunek 105 c, d). Przeprowadzona analityka w zakresie przemian termicznych potwierdziła, że niepalna wełna mineralna charakteryzuje się wyższym wymywaniem wybranych pierwiastków niż wełna szklana. Jedynie zawartość fosforu była wyższa w przypadku wełny szklanej. Różnicę widać w zawartości litu, która jest prawie 17-krotnie wyższa w wełnie mineralnej (tab. 50). Wszystkie wyniki spełniły wymagane warunki dotyczące dopuszczalnych wartości granicznych dla odpadów przeznaczonych do składowania na składowiskach [13].

Tablica 50. Wymywanie wybranych pierwiastków w [mg/l] z badanych odpadów [13].

<b>Składnik</b>	<b>Wełna mineralna</b>	<b>Wełna szklana</b>	<b>Dopuszczalne graniczne wartości</b>
Sód, Na	87,60	85,18	800
Potas, K	11,60	3,55	80
Lit, Li	2,20	0,13	-
Wapń, Ca	315,20	37,78	-
Fosfor, P	0,07	0,71	2

W drugiej części badania wyniki testu wymywania z zaprawy geopolimerowej (tab. 51) porównano z najwyższymi dopuszczalnymi wskaźnikami zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do wód lub do ziemi. Ekstrakt wodny ze spoiw geopolimerowych (SG\_B i SG\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) charakteryzował się silnie zasadową wartością pH, przekraczającą wartości dopuszczalne. Pozostałe jony wymywają się w ilościach niższych od wartości dopuszczalnych. Analiza wyników badań przedstawionych w tablicach 60 i 61 dowodzi, że geopolimer z wełny mineralnej spełnia wymagania w zakresie zawartości chlorków, siarczanów, fosforu, potasu, wapnia, litu i baru dotyczących wskaźników zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do wód lub do gleby. Niestety wartość pH i zawartość sodu przekraczają dopuszczalne normy środowiskowe. Wymywanie metali zależy od pH materiału, w którym są unieruchomione. W pracy przedstawiono wyniki uzyskane w teście wymywania pH. Oceniono w niej wpływ zmian pH i zachodzących procesów na uwalnianie metali ciężkich (Cd, Ni, Cr całkowity, Pb, Cu i Zn) z żużła metalurgicznego w hucie cynku. Na podstawie wyników badań uzyskanych w teście pH stwierdzono silną zależność wymywania metali ciężkich od pH. Najwyższe stężenia analizowanych pierwiastków zaobserwowano w środowisku kwaśnym. W przypadku większości metali, z wyjątkiem ołowiu, wzrost pH roztworu powodował spadek ich stężenia. Ołów wykazywał tendencję wzrostową uwalniania w warunkach alkalicznych. Zaobserwowano również gwałtowny wzrost wymywania miedzi przy pH 10,5. Na podstawie wyników badań kadm można uznać za najbardziej mobilny pierwiastek. Chrom wykazywał najniższy stopień uwalniania [13].



Tablica 51. Wymywanie substancji szkodliwych ze spoiw geopolimerowych z wełny mineralnej w formie rozdrobnionej, wyrażone mg/kg suchej masy (z wyjątkiem pH) [13]

Parametr	SG_B	SG_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Najwyższa dopuszczalna wartość
Odczyn, pH	12,2	12,3	6,0-9,0
Chlorki, Cl <sup>-</sup>	p.o*	p.o*	1000
Siarczany, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	298,40	341,19	500
Fosfor ogólny, P	0,07	0,07	2
Potas, K	180,00	79,17	80
Wapń, Ca	965,83	982,50	-
Lit, Li	12,50	12,50	-
Sód, Na	2715,83	2745,17	800
Bar, Ba	p.o*	p.o*	7
Suma chlorków i siarczanów, (Cl+SO <sub>4</sub> )	298,40	341,19	1500

\* p.o. – poniżej progu oznaczalności

Tablica 52 podsumowuje wyniki badań nad wymywaniem metali ciężkich z zaprawy geopolimerowej. Wyniki badań zawartości metali ciężkich w ekstraktach wodnych wykazały, że geopolimery wełny mineralnej w postaci rozdrobnionej spełniają wszystkie wymagania w tym zakresie [13].

Tablica 52. Wymywanie metali ciężkich (mg/l) z geopolimerowych spoiw z wełny mineralnej w postaci rozdrobnionej [13].

Parametr	SG_B	SG_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Najwyższa dopuszczalna wartość
Cynk, Zn	0,04	0,08	2
Miedź, Cu	0,03	0,04	0,5
Ołów, Pb	0,22	0,16	0,5
Kadm, Cd	<0,005	<0,005	0,2
Chrom, Cr	0,07	0,07	0,1
Kobalt, Co	<0,05	<0,05	1
Żelazo, Fe	0,03	0,05	10
Molibden, Mn	<0,02	<0,020	1
Nikiel, Ni	<0,04	<0,04	0,1

Tablica 53 przedstawia zakres wymywania substancji szkodliwych z monolitycznej zaprawy geopolimerowej. Uzyskane wyniki odniesiono do wymywania monolitycznych zapraw cementowych na bazie cementu portlandzkiego. Zaprawa geopolimerowa charakteryzowała się wysoką wartością odczynu ( $\text{pH} > 11$ ). Przekroczenie odnotowano również w przypadku baru, a jego zawartość przekracza czterokrotnie dopuszczalną wartość. Pozostałe substancje nie przekraczają jednak dopuszczalnych wartości dla wody i gleby [13].

Tablica 53. Wymywanie substancji szkodliwych dla monolitycznej zaprawy geopolimerowej z wełny mineralnej, wyrażona w mg/l suchej masy (z wyjątkiem pH) [13].

Parametr	CEM I	ZG_B	Najwyższa dopuszczalna wartość
Odczyn, pH	10,7	11,5	6,0-9,0
Chlorki, Cl <sup>-</sup>	529,92	161,28	1000
Siarczany, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	109,84	63,36	500
Fosfor ogólny, P	0,73	0,33	2
Potas, K	23,20	10,50	80
Wapń, Ca	546,20	158,50	-
Lit, Li	1,80	3,00	-
Sód, Na	1803,40	371,50	800
Bar, Ba	24,40	30,50	7
Suma chlorków i siarczanów, (Cl+SO <sub>4</sub> )	639,76	224,64	1500

Wymywanie metali ciężkich z monolitycznej postaci geopolimerów przedstawiono w tablicy 54. Zawartość metali ciężkich w ekstraktach wodnych z zaprawy geopolimerowej nie przekroczyła wartości dopuszczalnych. Można zatem stwierdzić, że nie stanowią one zagrożenia dla środowiska naturalnego [13].

Tablica 54. Zawartość metali ciężkich (mg/dm<sup>3</sup>) w ekstraktach wodnych dla monolitycznych geopolimerów wełny mineralnej [13].

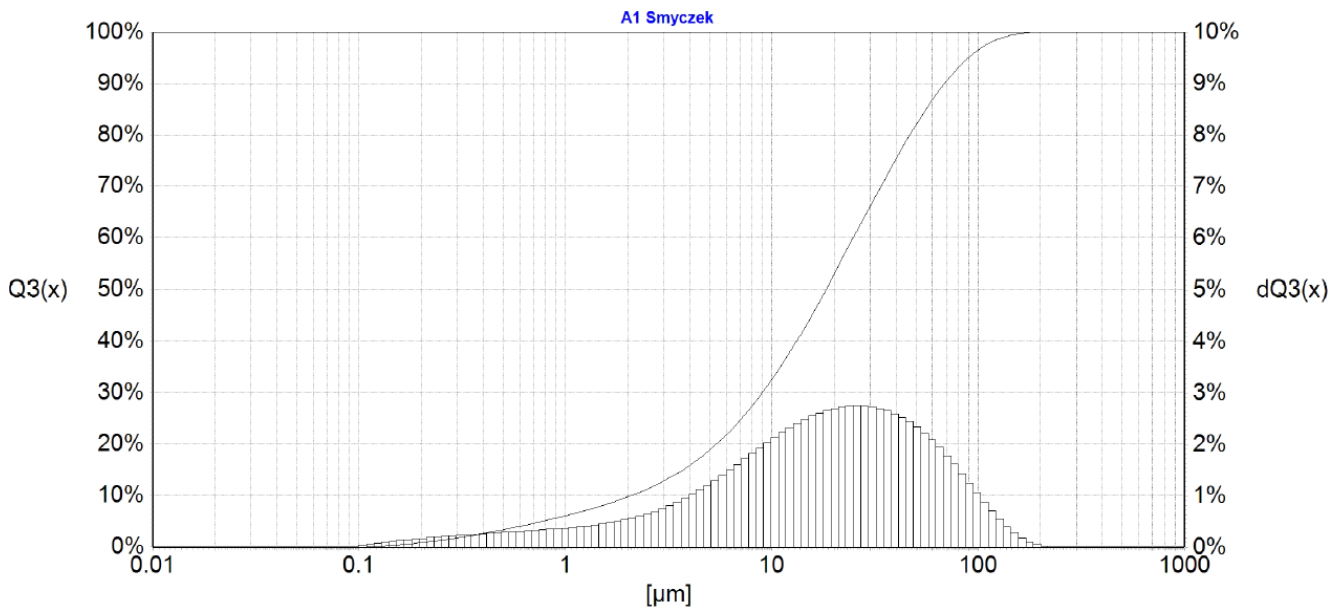
<b>Parametr</b>	<b>CEM I</b>	<b>ZG_B</b>	<b>Najwyższa dopuszczalna wartość</b>
Cynk, Zn	0,17	0,13	2
Miedź, Cu	0,09	<0,02	0,5
Ołów, Pb	0,29	0,05	0,5
Kadm, Cd	<0,005	<0,005	0,2
Chrom, Cr	2,33	<0,05	0,1
Kobalt, Co	<0,05	<0,05	1
Żelazo, Fe	0,53	<0,02	10
Molibden, Mn	<0,02	<0,02	1
Nikiel	0,13	<0,04	0,1

### **5.5.2. Ocena skali wmywania substancji szkodliwych z zapraw geopolimerowych w porównaniu do zapraw cementowych**

Druga część rozdziału została poświęcona porównaniu skali wmywania substancji szkodliwych z zapraw geopolimerowych oraz porównania jej do skali wmywania z zapraw cementowych. W poniższym badaniu zaproponowano zastąpienie wełny mineralnej metakaolinem w celu zmniejszenia wmywania przekroczonych parametrów [180].

#### **Wykorzystane materiały**

Próbka odpadów z wełny mineralnej pochodzi procesu produkcyjnego, więc charakteryzuje się jednorodnością i niską zawartością wilgoci. Skład chemiczny wełny został uzupełniony tlenkiem glinu, aby wyrównać jego skład chemiczny. Do wełny dodano 10% wagowych elektrokorundu. Próbka odpadów wełny mineralnej została sproszkowana przy użyciu młyna kulowego typu Los Angeles zgodnie z normą EN 1097-2, przy nastawie młyna 3000 obrotów. Zbadano granulometrię zmielonej wełny. Krzywa granulometryczna przedstawiona na rysunku 106. Wartość modalna zmielonej próbki wynosiła 21,20 µm, a mediana 18,31 µm. [180].



Rys. 106. Uziarnienie zmielonej próbki wełny [180]

Drugim materiałem wykorzystanym do badań był metakaolin (rys. 107), który pełnił rolę materiału zastępującego udział wełny. Metakaolin jest półproduktem powstałym przy wypalaniu w wysokiej temperaturze kaolinu. Pod względem chemicznym jest glinokrzemianem. W odróżnieniu do kaolinu, który ma strukturę krystaliczną, metakaolin jest amorficzny. Z powodu amorficznej struktury metakaolin jest bardzo reaktywny w kontakcie z roztworem alkalicznym. Z tego względu metakaolin jest doskonałym surowcem do aktywacji alkalicznej. Wykorzystany do badań metakaolin pochodzi od producenta ASTRA MK-40. Gęstość względna metakaolinu użytego do badań wynosi 2,30 – 2,80  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Powierzchnia właściwa materiału wynosi 20000  $\text{cm}^2/\text{g}$  [180].



Rys 107. Metakaolin użyty do przygotowania zaprawy [180]

W tabelicy 55 zestawiono ze sobą składy chemiczne najczęściej stosowanych surowców do produkcji geopolimeru metakaolinu wełny mineralnej [180].

Tablica 55. Porównanie składów chemicznych wyrażonych w % wag. [180]

Skład chemiczny	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Wełna mineralna	<b>43,8</b>	<b>16,4</b>	5,4	0,5	21,83	0,21	9,7	0,0	1,9	0,1
Metakaolin	<b>52,00</b>	<b>45,00</b>	0,50	1,50	0,40	0,05	0,20	0	0,15	0

Analizując skład chemiczny metakaolinu można zaobserwować wysoką zawartość tlenku krzemu i glinu przy bardzo niskich udziałach pozostałych tlenków. W przypadku wełny mineralnej obserwuje się dominację tlenku krzemu, tlenku wapnia oraz tlenku glinu. Niemniej jednak niższy niż w metakaolinie udział tlenku glinu może powodować trudności w syntezie geopolimerowej dlatego w trakcie badań dokonano wzbogacenia wełny mineralnej poprzez dodanie 10% tlenku glinu w postaci sypkiej. Skład chemiczny po wzbogaceniu przedstawiono w tabelicy 56.

Tablica 56. Skład chemiczny wełny mineralnej po wzbogaceniu wyrażony w % wag. [180]

Skład chemiczny	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Wełna mineralna	<b>33,9</b>	<b>29,9</b>	6	0,5	19,4	0,18	6,8	0,5	2,1	0,1

Po wzbogaceniu obserwuje się istotny wzrost udziału tlenku glinu. Wyrównany, wysoki udział tlenku krzemu oraz glinu wzmocni proces syntezy. Frakcja wełny mineralnej oraz metakaolinu po zmieleniu jest podobna. Do dalszych badań przygotowano sześć receptur zgodnie z opisem w tabelicy 57. We wszystkich sześciu podstawą był piasek normowy (NSD) Poszczególne receptury zawierały różne udziały zmielonej wełny mineralnej (MSW) oraz metakaolinu (MK). Trzy, w których spoiwem był wodorotlenku sodu (NaOH) o stężeniu 50% oraz trzy, gdzie spoiwem był cement (CEM II). Receptury zostały zaprojektowane na zasadzie zwiększającego się udział wełny mineralnej, względem zmniejszającego się udziału metakaolinu oraz CEM II. Metoda pozwoli określić ilość wymywanych z substancji w zaprawie w zależności od udziału wełny w próbce. Pozwoli również określić co skuteczniej zatrzymuje wymywające się zanieczyszczenia: spoiwo glinokrzemianowe czy cementowe. [180]

Tablica 57. Zestawienie zastosowanych receptur

Opis próbek	Oznaczenie	NSD [g]	MSW [g]	MK [g]	CEM II [g]	NaOH [g]	H <sub>2</sub> O [g]
spoiwa glinokrzemianowe	WM1	1350	135	315	0	425	
	WM2	1350	225	225	0	375	
	WM3	1350	315	135	0	325	
spoiwa cementowe	WM4	1350	135	0	315	0	225
	WM5	1350	225	0	225	0	225
	WM6	1350	315	0	135	0	225

Na bazie powyższych receptur zostały sporządzone próbki przygotowane w formach o wymiarach 20x20x160 mm, które poddano obróbce termicznej przez 48 godzin w temperaturze 70° C dla zapraw geopolimerowych oraz przez 72 h w 45° C dla zapraw cementowych. Następnie badane próbki dojrzewały w warunkach laboratoryjnych przez kolejne 26 dni w warunkach powietrznych o temp. ok 20° C i wilgotności ok 50%. Po tym czasie pokruszono wykonano badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie, gdzie zostały pokruszone (rys. 108) [180].



Rys. 108. Próbki zapraw przygotowane do badania wymywania [180]

## **Metodyka badawcza**

Procedura badawcza obejmowała sporządzenie wyciągów wodnych z przygotowanych zapraw geopolimerowych oraz oszacowanie stopnia wymywania z nich substancji szkodliwych dla środowiska. Następnie wyniki porównano do limitów określonych w rozporządzeniu. Procedurę przygotowania wyciągów wodnych z odpadów stałych przeprowadzono wg. normy PN-EN 12457-2:2006. Wyciągi wodne dla odpadów sporządzono przy stosunku cieczy do fazy stałej L/S=10 l/kg (test podstawowy). Ciecz wymywającą stanowiła woda destylowana o pH 7,1 i przewodności elektrycznej właściwej 61,18  $\mu$ S/cm. Przygotowane wyciągi wodne wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej przez 24 godziny. Po tym czasie otrzymane wyciągi przefiltrowano. Analiza wyciągów wodnych z odpadów obejmowała szereg oznaczeń. Metodą potencjometryczną określono pH wyciągów wodnych zgodnie z PN-EN ISO 10523:2012. Stężenie i zawartość pierwiastków Zn, Cd, Cu, Pb, Cr, Ni, Ba w zakresie (0,001 – 5,00) mg/l, (0,01 – 50,0) mg/kg; As, Mo, Se, Sb (0,02 – 1,0) mg/l, (0,20 – 10,0) mg/kg; Na (0,500 – 2000) mg/l, (5,00 – 20000) mg/kg metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej zgodnie z PN-EN ISO 11885:2009. Stężenie i zawartość rtęci zakres: (0,00001 – 10) mg/l, (0,0001 – 100) mg/kg metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem zimnych par rtęci (CVAAS) zgodnie z normą PN-EN ISO 12846:2012. Stężenie i zawartość anionów: fluorki (0,20 – 50,0) mg/l, (2,00 – 500) mg/kg; chlorki (1,00 – 25000) mg/l, (10,0 – 250000) mg/kg; siarczany (1,00 – 5000) mg/l, (10,0 – 50000) mg/kg metodą chromatografii jonowej (IC) zgodnie z PN-EN ISO 10304-1:2009+AC:2012. Stężenie i zawartość rozpuszczonego węgla organicznego zakres: (1,00 – 1000) mg/l, (10,0 – 10000) mg/kg metodą wysokotemperaturowego spalania z detekcją w podczerwieni (IR) zgodnie z normą PN-EN 1484:1999. Substancje rozpuszczone (TDS), zakres: (10,0 – 10000) mg/l; (100 – 100000) mg/kg metodą wagową zgodnie z PN-EN 15216:2010. Indeks fenolowy (fenole lotne) zakres: (0,002 – 25,0) mg/l, (0,02 – 250) mg/kg metoda spektrofotometryczna zgodnie z normą PN-ISO 6439:1994. Zawartość formaldehydu metoda spektrofotometryczna zgodnie z normą EPA Method 316:2020 [180].

## **Uzyskane wyniki**

Wyniki prac badawczych opisano poniżej. W tablicach 58-60 przedstawiono porównanie wyników wymywania zanieczyszczeń środowiska z badanych próbek z uwzględnieniem uwalniania fenolu oraz formaldehydu [180].

Tablica 58. Skład chemiczny wełny mineralnej po wzbogaceniu [180]

		Nazwa receptury			Składowiska odpadów obojętnych	Składowiska odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne	Składowiska odpadów niebezpiecznych
parametr	jednostka	WM1	WM2	WM3	Wartości graniczne		
Arsen, As	mg/kg s.m.	0,42	0,39	0,42	0,5	2	25
Bar, Ba	mg/kg s.m.	0,040	0,020	<0,01	20	100	300
Kadm, Cd	mg/kg s.m.	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	1	5
Chrom, Cr	mg/kg s.m.	0,24	0,19	0,13	0,5	10	70
Miedź, Cu	mg/kg s.m.	2,54	1,59	0,99	2	50	100
Rtęć, Hg	mg/kg s.m.	0,003	0,003	0,009	0,01	0,2	2
Molibden, Mo	mg/kg s.m.	<0,20	0,22	0,3	0,5	10	30
Nikiel, Ni	mg/kg s.m.	0,49	0,58	0,46	0,4	10	40
Ołów, Pb	mg/kg s.m.	4,08	2,03	0,92	0,5	10	50
Antymon, Sb	mg/kg s.m.	<0,20	<0,20	0,21	0,06	0,7	5
Selen, Se	mg/kg s.m.	0,24	<0,20	<0,20	0,1	0,5	7
Cynk, Zn	mg/kg s.m.	0,13	0,050	0,040	4	50	200
Chlorki, Cl <sup>-</sup>	mg/kg s.m.	17,0	15	13,8	800	15000	25000
Fluorki, F <sup>-</sup>	mg/kg s.m.	28,4	20,6	13,1	10	150	500
Siarczany, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/kg s.m.	117	45,3	175	1000	20000	50000
Rozp. Węgiel org, DOC	mg/kg s.m.	633	965	1000	500	800	1000
Stale związki rozpuszczone, TDS	mg/kg s.m.	72760	70000	67540	4000	60000	100000
Wskaźnik fenolowy	mg/kg s.m.	n.d.	n.d.	n.d.	1	n.d.*	n.d.

\*n.d. - nie dotyczy

Odpady powstałe z materiałów z receptur geopolimerowych nie mogą być dopuszczone do składowiskach dla odpadów obojętnych z powodu przekroczenia dopuszczalnych stężeń miedzi, niklu, ołowiu, fluorków oraz rozpuszczonego węgla organicznego. Dla receptury WM2



### Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z welny szklanej i mineralnej

zostało również przekroczone stężenie wskaźnika fenolowego. Ponadto odpady z receptur geopolimerowych WM1, WM2, WM3 nie mogą być składowane na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne ze względu na przekroczenie stężenia substancji rozpuszczonych TDS. Odpady po materiałach z receptur geopolimerowych mogą być składowane jedynie na składowiskach dla odpadów niebezpiecznych. Wyniki badań wymywania zaprawy cementowej w porównaniu z dopuszczalnymi wartościami [180].

Tablica 59. Wymywanie wybranych zanieczyszczeń z zaprawy cementowej wyrażone mg/kg suchej masy porównane do maksymalnych wielkości akceptowanych przy składowaniu odpadów

parametr	jednostka	WM4	WM5	WM6	Składowiska odpadów obojętnych	Składowiska odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne	Składowiska odpadów niebezpiecznych
Arsen, As	mg/kg s.m.	<0,01	<0,01	<0,01	0,5	2	25
Bar, Ba	mg/kg s.m.	1,80	2,36	2,52	20	100	300
Kadm, Cd	mg/kg s.m.	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	1	5
Chrom, Cr	mg/kg s.m.	3,23	2,04	1,33	0,5	10	70
Miedź, Cu	mg/kg s.m.	0,14	0,15	0,17	2	50	100
Rtęć, Hg	mg/kg s.m.	0,0004	0,0004	0,0002	0,01	0,2	2
Molibden, Mo	mg/kg s.m.	0,73	0,41	0,37	0,5	10	30
Nikiel, Ni	mg/kg s.m.	<0,01	<0,01	<0,01	0,4	10	40
Ołów, Pb	mg/kg s.m.	<0,01	<0,01	<0,01	0,5	10	50
Antymon, Sb	mg/kg s.m.	1,03	0,91	0,94	0,06	0,7	5
Selen, Se	mg/kg s.m.	<0,20	<0,20	<0,20	0,1	0,5	7
Cynk, Zn	mg/kg s.m.	<0,01	<0,01	0,01	4	50	200
Chlorki, Cl <sup>-</sup>	mg/kg s.m.	31	31	46,6	800	15000	25000
Fluorki, F <sup>-</sup>	mg/kg s.m.	2,50	2,50	3,40	10	150	500
Siarczany, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/kg s.m.	1870	1600	1550	1000	20000	50000
Rozp. Węgiel org, DOC	mg/kg s.m.	37,4	38,5	44,8	500	800	1000

**Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z węgla szklanej i mineralnej**

Stale związki rozpuszczone, TDS	mg/kg s.m.	5400	4210	4040	4000	60000	100000
Wskaźnik fenolowy	mg/kg s.m.	0,870	1,35	0,620	1	n.d*	n.d
<b>parametr</b>	<b>jednostka</b>	<b>WM4</b>	<b>WM5</b>	<b>WM6</b>	<b>Składowiska odpadów obojętnych</b>	<b>Składowiska odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne</b>	<b>Składowiska odpadów niebezpiecznych</b>

\*n.d. - nie dotyczy

Odpady powstałe z materiałów z receptur cementowych podobnie jak w przypadku zapraw geopolimerowych nie mogą być składowane na składowiskach dla odpadów obojętnych ze względu na przekroczenie stężenia chromu, molibdenu, antymonu, siarczanów oraz substancji rozpuszczonych. Natomiast mogą one z powodzeniem być deponowane na składowiskach dla odpadów innych niż niebezpieczne czy obojętnych, ponieważ spełniają wszystkie wymogi. Porównanie wyników badań wymywania zanieczyszczeń z zaprawy geopolimerowej i cementowej przedstawiono w tabelicy 7.

Tablica 60. Wymywanie wybranych zanieczyszczeń z zaprawy geopolimerowej i cementowej, wyrażone mg/kg suchej masy (z wyjątkiem pH)

parametr	jednostka	WM1	WM2	WM3	WM4	WM5	WM6
Arsen, As	mg/kg s.m.	0,42	0,39	0,42	<0,01	<0,01	<0,01
Bar, Ba	mg/kg s.m.	0,040	0,020	<0,01	1,80	2,36	2,52
Kadm, Cd	mg/kg s.m.	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Chrom, Cr	mg/kg s.m.	0,24	0,19	0,13	3,23	2,04	1,33
Miedź, Cu	mg/kg s.m.	2,54	1,59	0,99	0,14	0,15	0,17
Rtęć, Hg	mg/kg s.m.	0,003	0,003	0,009	0,0004	0,0004	0,0002
Molibden, Mo	mg/kg s.m.	<0,20	0,22	0,3	0,73	0,41	0,37
Nikiel, Ni	mg/kg s.m.	0,49	0,58	0,46	<0,01	<0,01	<0,01
Ołów, Pb	mg/kg s.m.	4,08	2,03	0,92	<0,01	<0,01	<0,01
Antymon, Sb	mg/kg s.m.	<0,20	<0,20	0,21	1,03	0,91	0,94
Selen, Se	mg/kg s.m.	0,24	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Cynk, Zn	mg/kg s.m.	0,13	0,050	0,040	<0,01	<0,01	0,01

**Wieloaspektowa ocena właściwości geopolimeru wytworzonego z wełny szklanej i mineralnej**

Chlorki, Cl-	mg/kg s.m.	17,0	15	13,8	31	31	46,6
Fluorki, F-	mg/kg s.m.	28,4	20,6	13,1	2,50	2,50	3,40
Siarczany, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/kg s.m.	117	45,3	175	1870	1600	1550
Rozp. Węgiel org, DOC	mg/kg s.m.	633	965	1000	37,4	38,5	44,8
Stale związki rozpuszczone, TDS	mg/kg s.m.	72760	70000	67540	5400	4210	4040
Sód, Na	mg/kg s.m.	29710	27330	28940	826	346	249
pH (temperatura)	- (°C)	12,7 (22,3)	12,7 (22,4)	12,7 (22,5)	11,2 (23)	11,1 (22,9)	11,1 (22,5)
Formaldehyd	mg/kg s.m.	5,56	8,30	12,6	5,18	7,22	8,41
Wskaźnik fenolowy	mg/kg s.m.	0,870	1,35	0,620	0,210	0,350	0,470
<b>parametr</b>	<b>jednostka</b>	<b>WM1</b>	<b>WM2</b>	<b>WM3</b>	<b>WM4</b>	<b>WM5</b>	<b>WM6</b>

Receptury o oznaczeniu WM1 (receptura glinokrzemianowa) oraz WM4 (receptura cementowa) posiadają w składzie najmniej wełny mineralnej i najwięcej materiału wiążącego odpowiednio metakaolinu i cementu CEMII. Natomiast receptury oznaczone symbolem WM3 oraz WM6 posiadają najwięcej wełny względem materiału wiążącego (MK, CEMII). Proporcjonalny wzrost zawartości wełny jest widoczny w wynikach wmywania. Właściwie zarówno dla receptury glinokrzemianowej jak i cementowej stężenie formaldehydu rośnie wprost proporcjonalnie do zawartości wełny w recepturze. Podstawowe różnice, jakie możemy zaobserwować pomiędzy recepturami geopolimerowymi WM1-3 oraz recepturami cementowymi WM4-6 jest stężenie sodu oraz siarczanów. Ze względu na zastosowanie w roztworze aktywującym wodorotlenku sodu stężenie sodu w recepturach geopolimerowych jest bardzo wysokie względem receptur cementowych. Natomiast ze względu na obecność gipsu w recepturach cementowych stężenie siarczanów jest bardzo wysokie. Porównanie wyników badań wmywania zanieczyszczeń z zaprawy geopolimerowej i cementowej przedstawiono w tablicy 61.

Tablica 61. Porównanie wyników wymywania fenolu i formaldehydu z zaprawy cementowej, geopolimerowej oraz wełny mineralnej

	j.	WM1	WM2	WM3	WM4	WM5	WM6	Wełna mineralna
pH (temperatura)	- °C	12.7 (22,3)	12.7 (22,4)	12.7 (22,5)	11.2 (23)	11.1 (22,9)	11.1 (22,5)	8.9 (21,9)
Formaldehyd	mg/l	0,556	0,830	1,26	0,518	0,722	0,841	57,8
Wskaźnik fenolowy	mg/l	0,087	0,135	0,062	0,021	0,035	0,047	0,78

Zestawienie ukazuje różnice pomiędzy wymywaniem formaldehydu i fenolu z badanych zapraw oraz próbki odpadu wełny mineralnej. Badana wykazują, że zastosowanie zaprawy geopolimerowej czy cementowej istotnie zatrzymuje wymywanie fenolu i formaldehydu z wełny.

## 6. Podsumowanie

Celem badań własnych zrealizowanych w ramach niniejszej dysertacji doktorskiej była ocena określonych aspektów geopolimerów wytworzonych na bazie odpadu wełny szklanej i mineralnej. Przeprowadzona analiza literatury wskazała kluczowe problemy dotyczące zagospodarowania odpadu wełny izolacyjnej oraz znaczenie istotności badań nad zaprawami glinokrzemianowymi na bazie odpadów. Podkreślono, że wełna mineralna jest odpadem problematycznym ze względu na swoje właściwości abrazyjne, niepalność oraz dużą objętość względem swojej masy. W dodatku włókna nieorganiczne ulegają bardzo powolnemu rozkładowi w środowisku naturalnym powodując jego degradację. W przeglądzie literatury zawarto szczegółowy proces produkcyjny wełny mineralnej i szklanej z zwróceniem uwagi na źródła powstawania odpadów w tym procesie. Druga część przeglądu literatury została poświęcona opisowi techniki powstawania geopolimerów, analizie surowców służących do ich wykonywania oraz właściwości tych materiałów. Dostępne publikacje opisujące cechy geopolimerów wykonanych na bazie wełny mineralnej i szklanej są nieliczne i dotyczą ich właściwości mechanicznych. Dlatego też z punktu widzenia autora niniejszej dysertacji doktorskiej istotne było rozszerzenie tego zakresu i zbadanie szerzej zapraw geopolimerowych na bazie odpadu wełny izolacyjnej.

Cześć pracy poświęcona badaniom własnym została podzielona na badania wstępne oraz zasadnicze. Badania wstępne obejmowały przygotowanie odpadu wełny do postaci proszku możliwego do wykorzystania w aktywacji alkalicznej i sporządzenia geopolimerów. W toku badań przeprowadzono testy rozdrabniania odpadu wełny mineralnej oraz szklanej przy użyciu młynów planetarno-kulowego, kulowego typu Los Angeles oraz kulowego młyna przemysłowego. Przetestowano również dodatki mające na celu usprawnienie procesu mielenia w postaci stłuczki szklanej, boksytu oraz elektrokorundu. Uzyskane w toku badań informacje dowiodły, że młyny kulowe doskonale służą do rozdrabniania odpadu wełny izolacyjnej. Ponadto dodatek boksytu oraz elektrokorundu znacznie skraca czas mielenia, co przekłada się na redukcję użytej energii oraz mniejsze zużycie kul. Niższa zawartość glinu oraz słaba dostępność boksytu powoduje, że idealnym dodatkiem do procesu mielenia wełny jest syntetyczna odmiana korundu, czyli elektrokorund. W części badań wstępnych analizowano również wpływ procesu mielenia na skład chemiczny wełny. Do procesu mielenia dodano kolejno 25% wag. do wełny szklanej i 10% wag. do wełny mineralnej skalnej. Zabieg ten pozwolił wzbogacić mieloną wełnę uzupełniając bilans glinu względem krzemu.

W zasadniczej części badań dokonano oceny sporządzonych zapraw pod kątem właściwości mechanicznych. Przeprowadzono ocenę właściwości izolacyjnych, ocenę odporności na środowisko siarczanowe oraz zdolność immobilizacji substancji szkodliwych zawartych w wełnie w geopolimerze. W część pracy poświęconej ocenie właściwości mechanicznych w pierwszej kolejności porównano właściwości mechaniczne próbek geopolimeru oraz próbek sporządzonych przy wykorzystaniu cementu typu CEM II. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że próbki betonu o wysokiej zawartości cementu i niskiej zawartości wełny w rezultacie osiągają najwyższe wytrzymałości na ściskanie. Podobną zależność obserwuje się w przypadku zapraw geopolimerowych, gdzie wraz ze wzrostem ilości wełny w recepturze spada wytrzymałość na ściskanie. Zatem można wywnioskować, iż im mniejsza zawartość spoiwa tym niższa wytrzymałość na ściskanie. Natomiast odwrotną zależność obserwuje się w badanych próbkach geopolimerowych gdzie wraz ze wzrostem ilości wełny w recepturze wzrasta wytrzymałość na zginanie. Podobną korelację zaobserwowano w części badań poświęconych ocenie wpływu wielkości cząsteczki na właściwości mechaniczne zapraw glinokrzemianowych. Oceniono, że wielkość cząsteczki zmielonej wełny mineralnej ma duży wpływ na właściwości mechaniczne. Im mniejsza cząsteczka tym wyższa wytrzymałość na ściskanie. Z kolei lepszą wytrzymałość na zginanie uzyskiwały próbki o większej cząsteczce wełny. Zjawisko to może być efektem działania większych, czyli dłuższych cząstek wełny jako mikrozbrojenia dla zaprawy, co powoduje jej lepszą wytrzymałość na zginanie. Podobne informacje uzyskano z analizy danych literaturowych.

Rozdział poświęcony ocenie właściwości mechanicznych zawiera również analizę badanych zmiennych i ich wpływ na kształtowanie się wytrzymałości zapraw glinokrzemianowych. W tej części pracy sporządzono analizę istotności wpływu zmiennych na wytrzymałość na ściskanie i zginanie zapraw glinokrzemianowych. Przyjętymi zmiennymi były: temperatura dojrzewania w komorze grzewczej, czas dojrzewania w komorze grzewczej, stężenie molowego roztworu wodorotlenku sodu oraz wielkość cząsteczki wełny mineralnej zastosowanej w aktywacji alkalicznej. Przyjęty zakres poszczególnej zmiennej został przyjęty na podstawie analiza danych literaturowych. Sporządzono dziewięć receptur zapraw geopolimerowych przyjmując w każdej recepturze odpowiednio inną wartość poszczególnej zmiennej. Stałymi w przygotowanych recepturach była zawartość odpadu wełny mineralnej oraz roztworu aktywującego (suma masy wody, szkła wodnego oraz wodorotlenku sodu). W badaniu oceniono homogeniczność każdej zaprawy oraz wytrzymałość na ściskanie i zginanie powstałych próbek. Analiza wykazała, że wpływ na właściwości mechaniczne

zapraw geopolimerowych ma wpływ temperatura dojrzewania w komorze grzewczej, czas dojrzewania w komorze grzewczej, stężenie molowego roztworu wodorotlenku sodu jaki i wielkość cząsteczki wykorzystanego odpadu wełny.

W niniejszej pracy oceniono również właściwości izolacyjne geopolimeru wykonanego na bazie odpadu wełny gdzie sporządzono dwie serie próbek różniące się od siebie gęstością oraz porowatością. Dodatek zmielonego odpadu wełny mineralnej do zaprawy geopolimerowej nie wpłynął istotnie na współczynnik przewodności cieplnej badanego materiału. Uzyskane wyniki badania mieściły się w przedziale 0,953 – 1,053 W/(m·K). Stwierdzono, iż większy wpływ na izolacyjność cieplną ma gęstość oraz porowatość badanego materiału. Zatem w celu uzyskania lepszego współczynnika przewodności cieplnej należy zoptymalizować recepturę w kierunku uzyskania pianogeopolimeru.

Odporność zapraw glinokrzemianowych na agresję siarczanową była tematem kolejnego działu niniejszej pracy. Badanie obejmowało analizę zachowania się trzech serii próbek zapraw glinokrzemianowych w środowisku siarczanowym. Było to najdłużej trwające badanie przeprowadzone w ramach niniejszej pracy trwające ponad 52 tygodnie. Uzyskane wyniki były bardzo satysfakcjonujące z tego względu, że badane geopolimery cechowały się bardzo wysoką odpornością na środowisko siarczanowe. Zgodnie z normą zaprawy o dużej odporności na siarczany wykazują zmiany liniowe nieprzekraczające 0,5% po 52 tygodniach przechowywania w roztworze siarczanu sodu. Natomiast dla badanych serii próbek o oznaczeniu D14, D17 na bazie odpadu wełny szklanej zakres zmiany długości nie przekroczył 0,1%. Natomiast próbki serii D15 na bazie odpadu wełny skalnej właściwie w ogóle nie zmieniły swoich wymiarów po ekspozycji na środowisko siarczanowe przez 52 tygodnie. Poziom ekspansji nie przekroczył 0,007%.

Ocena możliwości immobilizacji substancji szkodliwych było kluczowym badaniem pod kątem oceny oddziaływania geopolimerów na bazie odpadów wełny izolacyjnej na środowisko naturalne. Badanie testów wymywania ma fundamentalne znaczenie w kontekście wpływu materiału budowlanego na środowisko naturalne. Przeprowadzono testy wymywania w celu zbadania wpływu na środowisko bloczków na bazie wełny i pokruszonych form geopolimerów na bazie wełny. Badanie pozwoliło określić wielkość i rodzaj szkodliwych substancji, które mogą negatywnie wpływać na glebę, wody gruntowe i powierzchniowe. W pierwszym etapie badań porównano ze sobą stopień wymywania zanieczyszczeń z odpadu wełny szklanej oraz odpadu wełny mineralnej. Wełna mineralna i wełna szklana cechują się

równym poziomem wmywania dla każdego jonu ponieważ ich podstawowy skład jest różny. Zaprezentowane wyniki dowiodły, że możliwe jest składowanie wełny mineralnej na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne. Natomiast z powodu przekroczenia baru odpad wełny szklanej dla badanej próbki powinien być składowany na składowisku odpadów niebezpiecznych. Druga część badania obejmowała testy wmywania geopolimerów, gdzie stwierdzono, że wartość pH i zawartość sodu przekraczają dopuszczalne normy środowiskowe. Niemniej jest to efekt zastosowania spoiwa alkalicznego, którego dodana ilość może być zoptymalizowana. Z tym wyjątkiem proponowane ponowne wykorzystanie odpadowej wełny mineralnej w postaci geopolimeru jest rozwiązaniem korzystnym ze względów środowiskowych, klimatycznych, zdrowotnych i ekonomicznych. Geopolimer spełnia wytyczne Rozporządzenia Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, a także przy wprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub urządzeń wodnych, z wyjątkiem pH, którego maksymalna dopuszczalna wartość powinna wynosić 9,0 oraz zawartości sodu, którego ostateczna wartość powinna wynosić 800. Ze względu na zastosowane spoiwa o wysokim pH, wysokość pH geopolimerów jest wyższa niż wełny izolacyjnej. W przypadku receptury D15 udało się znacznie ograniczyć ilość wmywanych związków fenolu i formaldehydu.

W kolejnym dziale rozdziału poświęconego zagadnieniu wmywania substancji szkodliwych z zapraw geopolimerowych dokonano oceny skali wmywania substancji szkodliwych z zapraw geopolimerowych w porównaniu do zapraw cementowych. Uzyskane wyniki świadczą o możliwości immobilizacji substancji szkodliwych takich jak fenol, formaldehyd oraz metale ciężkie z odpadów wełny mineralnej. Dla formaldehydu zredukowano wmywanie z 57,8 mg/l do 1,26 mg/l (najwyższa uzyskana wartość dla zaprawy geopolimerowej). Natomiast dla fenolu wartość ta została zredukowana z 0,70 mg/l do poziomu 0,135 mg/l. Wyniki te świadczą iż zapraw geopolimerowa jest doskonałym immobilizatorem wymienionych powyżej substancji szkodliwych.

Konkludując zebrane wnioski można z dużą dozą prawdopodobieństwa stwierdzić, iż wywarzanie geopolimerów z odpadu wełny mineralnej może być doskonałą opcją recyklingu tego odpadu. Założona hipoteza można stwierdzić, iż została obroniona ponieważ geopolimery wykonane na bazie odpadu wełny mineralnej cechuje się wysoką wytrzymałością, odpornością



na środowisko siarczanowe oraz doskonale zatrzymuje fenol oraz formaldehyd zawarty w wełnie izolacyjnej.

Dalsze badania w tym obszarze badawczym zdaniem autora powinny być prowadzone przede wszystkim w kierunku jeszcze lepszego poznania właściwości geopolimerów na bazie odpadów z wełny izolacyjnej. Strumień tych odpadów ma bardzo duży potencjał w aktywacji alkalicznej, szczególnie ze względu na kurczące się możliwości utylizacji odpadów budowlanych. W celu uzyskania lepszej właściwości izolacyjności termicznych geopolimerów na bazie wełny proponuje się uzyskanie bardziej porowatej struktury z wykorzystaniem techniki wytwarzania pianogeopolimerów.

## 7. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Zarówno wełna mineralna jak i szklana z powodzeniem może zostać rozdrobniona do frakcji umożliwiającej zastosowanie jej w aktywacji alkaicznej. W toku prac przeanalizowano kilka metod rozdrabniania wełny o frakcji poniżej 100  $\mu\text{m}$ . Najlepszą metodą rozdrabniania wełny jest wykorzystanie młyna planetarno-kulowego lub kulowego. Zarówno wełna szklana i mineralna może zostać efektywnie rozdrobniona przy użyciu młyna planetarno-kulowego. Niemniej jest to nieefektywne i wiąże się to z wadami takimi jak dłuższy czas mielenia (25 minut) oraz nagrzewanie się elementów mielących. Niewątpliwie dodatek elektrokorundu oraz boksytu skraca czas mielenia wełny izolacyjnej, powodując ten proces bardziej efektywnym. Dodatek 15% elektrokorundu oraz czas mielenia 10 minut daje wysoką homogeniczność próbki oraz wielkość ziarna z medianą w okolicach 14 – 18  $\mu\text{m}$ .
2. Rozwiązaniem problemu dużo wyższego poziomu krzemu, względem glinu szczególnie w wełnie szklanej jest dodanie do procesu rozdrabniania tlenku glinu w postaci elektrokorundu. Elektrokorund cechuje się dużo wyższym udziałem glinu w składzie chemicznym co powoduje, że jest lepszym dodatkiem do mielenia wełny niż boksyt. Dodatek 25% wagowych elektrokorundu do wełny szklanej powoduje udział glinu na poziomie 13,3%, a krzemu 23,%. Natomiast dla wełny mineralnej dodatek już 10% wagowych elektrokorundu powoduje wyrównany udział glinu i krzemu na poziomie 15,8%. Zabieg ten pozwala zbilansować stosunek Al-Si oraz skrócić czas rozdrabniania wełny.
3. W zaprawie glinokrzemianowej wraz ze wzrostem udziału wełny względem metakaolinu wrażliwość na zginanie. Efekt ten może być spowodowany funkcjonowaniem cząstek wełny jako mikrobrojenia, które wzmacniają materiał. Fragmenty włókien wełny pomimo długości poniżej 100  $\mu\text{m}$ , nadal zachowują grubość około 8-10  $\mu\text{m}$  co powoduje, że pomimo bardzo małych rozmiarów nadal zachowują kształt podłużny, czego efektem może być wzmacnianie struktury geopolimeru.

4. Właściwości mechaniczne zapraw geopolimerowych zależą od wielu zmiennych. W toku badań zawartych w niniejszej rozprawie doktorskiej stwierdzono, iż na kształtowanie się właściwości mechanicznych geopolimeru ma wpływ temperatura dojrzewania w komorze grzewczej, czas dojrzewania w komorze grzewczej, stężenie molowego roztworu wodorotlenku sodu czy wielkość cząsteczki użytej wełny mineralnej. Właściwa temperatura dojrzewania w komorze grzewczej mieści się w przedziale 70-100° C. Najbardziej efektywny czas wygrzewania próbki geopolimerowej dający satysfakcjonujące wyniki zarówno wytrzymałości na ściskanie jak i zginanie wynosi 48 h. Pomimo, iż najwyższe wytrzymałości osiągają próbki sporządzone przy użyciu wysokomolowego roztworu wodorotlenku sodu receptura osiągająca najlepszy stosunek wytrzymałości na zginanie do wytrzymałości na ściskanie była sporządzona przy wykorzystaniu 8 molowego roztworu NaOH. Takie też stężenie jest zalecany przy dalszych pracach. Ponadto zastosowanie zbyt wysokiego stężenia molowego powoduje szybsze wiązanie zaprawy i brak plastyczności. Natomiast wraz ze wzrostem wielkości cząstki rozdrobnionej wełny mineralnej spada wytrzymałość na ściskanie. Niemniej bardzo drobne zmielenie próbki odpadu wełny negatywnie wpływa na kształtowanie się wytrzymałości na zginanie.
5. Technika geopolimerowa ma ogromny potencjał w zakresie izolacyjności termicznej. Przeprowadzone badania dowodzą, iż sam dodatek włókien wełny mineralnej nie zapewnia niskiego współczynnika przewodności cieplnej. Znaczenie ma gęstość ułożenia włókien, a przede wszystkim porowatość geopolimeru, rozmiar, kształt oraz upakowanie porów w jego strukturze. Zmiana technologii wytwarzania w kierunku pianogeopolimerów istotnie poprawia współczynnik przewodności cieplnej, nierzadko kosztem wytrzymałości mechanicznej.
6. Geopolimery cechują się bardzo wysoką odpornością na środowisko siarczanowe. Po okresie ekspozycji na środowisko siarczanowe przez 52 tygodnie żadna z próbek nie uległa destrukcji. Ekspansja próbek wyniosła kolejno dla próbek geopolimerów na bazie wełny szklanej D14: 0,043%, dla D17: 0,047%, natomiast dla próbek na bazie wełny mineralnej D15 wynosi 0,04%.

7. Analiza wymywania substancji szkodliwych z zapraw geopolimerowych wykazała, iż należy z ostrożnością podchodzić do stężenia stosowanego roztworu NaOH, gdyż w przypadku zapraw geopolimerowych aktywowanych alkaliami występuje ryzyko przekroczenia dopuszczalnych norm środowiskowych w zakresie wartości pH i zawartość sodu. Niemniej geopolimery posiadają bardzo dobre właściwości pod względem immobilizacji metali ciężkich. W toku badań stwierdzono silną korelację pomiędzy stopniem wymywania metali ciężkich, a czynnikiem pH. W przypadku większości metali, z wyjątkiem ołowiu, wzrost pH roztworu powodował spadek ich stężenia. Najwyższe stężenia analizowanych pierwiastków zaobserwowano w środowisku kwaśnym.
  
8. Przeprowadzone badania wykazały, iż spoiwa geopolimerowe istotnie zatrzymują wymywanie substancji szkodliwych w postaci fenolu oraz formaldehydu. Poziom wymywania fenolu z wełny mineralnej kształtuje się w zakresie 0,78 mg/l, przy czym najwyższy stwierdzony wskaźnik wymywania fenolu dla geopolimeru wykonanego na bazie wełny mineralnej wynosi zaledwie 0,087 mg/l. Natomiast w przypadku formaldehydu poziom wymywania dla wełny wynosi 57,8, natomiast dla zaprawy geopolimerowej najwyższy stwierdzony wynik wynosi 1,26 mg/l.

## 8. Literatura

- [1] <https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologie/rada-ministrow-przyjela-projekt-mapy-drogowej-goz>, dostęp 04.08.2023
- [2] J. Davidovits, “Why the Pharaohs Built the Pyramids with Fake Stones”, Geopolymer Institute: Saint-Quentin, France, 2009.
- [3] J. Davidovits, “*Soft Mineralurgy and Geopolymers*”, Geopolymer 88 International Conference. Vol.1. 19-23, 1988
- [4] T. Błaszczczyński, M. Król, „Geopolymers in Construction / Zastosowanie Geopolimerów W Budownictwie”, Civil And Environmental Engineering Reports. 16. 10.1515/ceer-2015-0002, 2015.
- [5] J. Yliniemi; “Mineral wool waste-based geopolymers”, IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 297 012006, 2019.
- [6] <https://www.wool2loop.eu>, dostęp 01.09.2023.
- [7] D. Smyczek, „Problem zagospodarowania odpadów z wełny mineralnej – idea gospodarki cyrkularnej”, Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki, 2021.
- [8] A. Papadopoulos, “State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments”, Energy Build, 37, 77–86, 2005.
- [9] J. Yliniemi, O. Laitinen, P. Kinnunen, M. Illikainen, “Pulverization of fibrous mineral wool waste”, J. Mater. Cycles Waste Manag. 20, 1248–1256, 2018.
- [10] O. Väntsi, T. Kärki, “Mineral wool waste in Europe: a review of mineral wool waste quantity, quality, and current recycling methods”, J Mater Cycles Waste Manag 1–11, 2013.
- [11] Z.S Yap, N.H.A Khalid, Z. Haron, A. Mohamed, M.M Tahir, S. Hasyim, A. Saggaff, “Waste Mineral Wool and Its Opportunities A Review”, Materials 14, 5777, 2021.
- [12] T. Sattler, R. Pomberger, Julia S. and Daniel V, “Mineral wool waste in Austria, associated health aspects and recycling options”, Detritus, Volume 09, 174-180, 2020.
- [13] B. Łażniewska-Piekarczyk, M. Czop, D. Smyczek, “The Comparison of the Environmental Impact of Waste Mineral Wool and Mineral in Wool-Based Geopolymer”, Materials 15, 2050. 10.3390/ma15062050, 2022.

- [14] P. Sormunen, T. Kärki, “Recycled construction and demolition waste as a possible source of materials for composite manufacturing”, *Journal of Building Engineering*. 24. 100742. 10.1016/j.jobe.2019.100742, 2019.
- [15] J. Trejbal, O. Zobal, M. Domonkos, Z. Prošek, „New possibilities for recycling of mineral wool separated from thermal insulation waste”, *Acta Polytechnica CTU Proceedings*. 34. 10.14311/APP.2022.34.0122, 2022.
- [16] J. Yliniemi, T. Luukkonen, A. Kaiser, M. Illikainen, “Mineral wool waste-based geopolymers”, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 297. 012006. 10.1088/1755-1315/297/1/012006, 2019.
- [17] European-Commission, *Construction and Demolition Waste (CDW)* (n.d.), [http://ec.europa.eu/environment/waste/construction\\_demolition.htm](http://ec.europa.eu/environment/waste/construction_demolition.htm), dostęp 15.09.2023.
- [18] A. Al-Fakih, B.S. Mohammed, M.S. Liew, E. Nikbakht, “Incorporation of waste materials in the manufacture of masonry bricks”, *An update review. J. Build. Eng*, 21, 37–54, 2018.
- [19] J. Yliniemi, P. Kinnunen, P. Karinkanta, M. Illikainen, “Utilization of Mineral Wools as Alkali-Activated Material Precursor”, *Materials*, 9, 312, 2016.
- [20] A. Stephan, R. Crawford, K. de Myttenaere, “A comprehensive assessment of the life cycle energy demand of passive houses”, *Appl. Energy*, 112, 23–34, 2013.
- [21] M.-S. Wei, K.-H. Huang, “Recycling and reuse of industrial wastes in Taiwan”. *Waste Manag*, 21, 93–97, 2000.
- [22] Y. Shyong, A. Khalid, H. Nur, Z. Haron, A. Mohamed, M. Tahir, S. Hasyim, A. Saggaff, “Waste Mineral Wool and Its Opportunities-A Review”, *Materials* 14, 10.3390/ma14195777, 2021.
- [23] T. Hjelmgard, P.A. Thorsen, J.A. Bøtner, J. Kaurin, C.M. Schmücker, L. Nærum, “Towards greener stone shot and stone wool materials: Binder systems based on gelatine modified with tannin or transglutaminase”. *Green Chem*, 20, 4102–4111, 2018, D
- [24] Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów, Dz.U. 2020 poz. 10, dostęp 15.09.2023

- [25] A. Imamović, b. Bizjan, R. Seferović, P. Mrvar, D. Bombač, “Mechanical properties of mineral stone wool fibers based on mixture of blast furnace slag and diabase”, *International Journal of Advanced Research*. 7. 1408-1413, 2019.
- [26] [www.eurima.org/how-is-mineral-wool-insulation-made](http://www.eurima.org/how-is-mineral-wool-insulation-made), dostęp. 20.09.2023.
- [27] [www.isover.pl](http://www.isover.pl), dostęp. 20.09.2023.
- [28] B.R. Mukhopadhyay, B.k. Mukhopadhyay, “What is the Circular Economy?” *The Sentinel*, Editorial, 8th September, 2021.
- [29] N. Poranek, A. Czajkowski, Ł. Wagstyl, B. Łażniewska – Piekarczyk „Zagospodarowanie odpadów wtórnych jako ostatni element GOZ”, *Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki*, 2019
- [30] J. Fořt, R. Černý, “Environmental assessment of mineral wool manufacturing” *AIP Conference Proceedings* 2040, 040008, 2018.
- [31] D. Smyczek, „Problem zagospodarowania odpadów z wełny mineralnej – idea gospodarki cyrkularnej” *Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki*, pp. 360–367, 2021.
- [32] V. Balkevicius, J. Christauskas, A. Gailius, A. Spokauskas, V. Siaurys V, “Analysis of some properties of model system from lowmelting illite clay and fibrous mineral wool waste”, *Mater SciPoland* 25:209–217, 2007.
- [33] <https://www.ibe.at/wp-content/uploads/2021/03/Recycling-of-mineral-wool-waste-4.htm>, dostęp 30.10.2023.
- [34] T.I. Ohhberg, Swedish Patent no. 205 247, 1966.
- [35] <https://progres-ekotech.cz/en/industry/mineral-wool>, dostęp 15.10.2023.
- [36] [https://webgate.ec.europa.eu/life/publicWebsite/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n\\_proj\\_id=2126](https://webgate.ec.europa.eu/life/publicWebsite/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=2126), dostęp 20.10.2023.
- [37] J. Pranckeviče, V. Balkevicius, A.A. Spokauskas, “Investigation on properties of sintered ceramics out of low-melting illite clay and additive of fine-dispersed nepheline syenite”, *Medziagotyra* 16:231–235, 2010.
- [38] A. Adediran, P. Lemougna, J. Yliniemi, P. Tanskanen, P. Kinnunen, J. Roning, M. Illikainen, “Recycling glass wool as a fluxing agent in the production of clay- and waste-based ceramics”, *Journal of Cleaner Production*. 289. 125673. 10.1016/j.jclepro.2020.125673, 2020.

- [39] <https://www.ibe.at/wp-content/uploads/2021/03/Recycling-of-mineral-wool-waste-4.htm>, dostęp 20.10.2023.
- [40] <https://www.retec-recycling.com/retec-solutions/mineral-wool-recycler>, dostęp 20.10.2023.
- [41] R. Kubiliūtė, R. Kaminskas, A. Kazlauskaitė, “Mineral wool production waste as an additive for Portland cement”, Cement and Concrete Composites. 88. 10.1016/j.cemconcomp.2018.02.003, 2018.
- [42] W.-T. Lin, A. Cheng, R. Huang, S.-Y. Zou, “Improved microstructure of cement-based composites through the addition of rock wool particles”, Materials Characterization. 84. 1-9. 10.1016/j.matchar.2013.06.020, 2013.
- [43] A. Cheng, W.-T. Lin, R. Huang, “Application of rock wool waste in cement-based composites”, Materials & Design. 32. 636-642. 10.1016/j.matdes.2010.08.014, 2011.
- [44] A. Gharzouni, L. Vidal, N. Essaidi, E. Joussein, S. Rossignol, “Recycling of geopolymer waste: Influence on geopolymer formation and mechanical properties”, Materials and Design 94, 221–229, 2016.
- [45] J. Yliniemi, “Mineral wool waste-based geopolymers”, IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 297 012006, 2019.
- [46] <https://www.wool2loop.eu>, dostęp 25.10.2023 r
- [47] J. Davidovits, “Chemistry of geopolymer systems, terminology”, Proceedings of Geopolymer '99, International Conferences, France, 1999.
- [48] <https://www.medianauka.pl/piaskowiec>, dostęp 25.10.2023.
- [50] T. Błaszczński and M. Król, “Durability of cement and geopolimer composites”, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 251 012005, 2017.
- [51] T. Błaszczński. M. Król, „Ekospoiwa geopolimerowe”, „Builder” 8 (289), 2021.
- [52] J.G.J. Olivier, G. Janssens-Maenhout, J.A.H.W. Peters, “Trends in global CO<sub>2</sub> emissions” PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2012.
- [53] B. C McLellan, R. P. Williams, J. Lay, A. Arie van Riessen, G. D. Corder, “Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement”, Journal of Cleaner Production, pp. 1080-1090, 2011.



- [54] Cembureau The European Cement Association, Activity Report 2013, Brussels 2014, dostęp 28.10.2023.
- [55] T. Błaszczyszki, M. Król, 2015). "Usage of Green Concrete Technology in Civil Engineering". *Procedia Engineering*. 122. 296-301, 2015.
- [56] J. Davidovits, "High-Alkali Cements for 21st Century Concretes. In *Concrete Technology, Past, Present and Future*". *Proceedings of V. Mohan Malhotra Symposium*, P. Kumar Metha, Edition 383-397 ACI SP-144, 1994.
- [57] D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M.J. Sumajouw, B.V. Rangan, "Ash-Based Geopolymer concrete". *Australian Journal of Structural Engineering*, 6(1), 77–86, 2005
- [58] A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, M. Criado, "Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators", *Mater. Construct.* 56, 51–65, 2006.
- [59] A. Fernández-Jiménez, M. Monzó, M. Vicent Cabedo, A. Barba-Juan, A. Palomo, "Alkaline Activation of Metakaolin-Fly Ash Mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements", *Microporous and Mesoporous Materials*. 108. 41-49, 2008.
- [60] J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, "The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology", *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 83, Issue 7, 2005.
- [61] H. Wang, H. Li, F. Yan, "Synthesis and Mechanical Properties of Metakaolinite-Based Geopolymer", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 268, 2005.
- [62] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, J. S.J. van Deventer, "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers" P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 292, Issue 1, 2007.
- [63] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C. López-Hombrados, "Engineering properties of alkali-activated fly ash", *ACI Materials Journal*. 103. 106-112, 2006.
- [64] J. Temuujin, A. van Riessen, "Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer", *Journal of hazardous materials*. 164. 634-9, 2008.

- [65] N. Hui-Teng, H. Cheng-Yong, L. Yun-Ming, M. Mustafa Al Bakri Abdullah, P. Pakawanit, R. Bayuaji, N. Yong-Sing, K. Binti Zulkifly, O. Wan-En, H. Yong-Jie, O. Shee-Ween, “Comparison of thermal performance between fly ash geopolymer and fly ash-ladle furnace slag geopolymer”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 585, 2022.
- [66] A. Shebli, J. Khatib, Jamal, A. Elkordi, “Mechanical and durability properties of fly ash geopolymer concrete- a review”. *BAU Journal - Science and Technology*. Vol. 4. Art. 5, 2023.
- [67] P. Shinde, S. Patankar, A. Sayyad, “Investigation on effects of fineness of fly ash and alkaline ratio on mechanical properties of geopolymer concrete”. *Research on Engineering Structures and Materials*, 2017.
- [68] A. A. Aliabdo, A. E. M. Elmoaty, H.A. Salem, “Effect of water addition, plasticizer and alkaline solution constitution on fly ash based geopolymer concrete performance. *Construction and Building Materials*, 121, 694–703, 2016.
- [69] J. P. Won, J. H. Kim, C. G. Park, J. W. Kang, H. Y Kim, “Shrinkage cracking of styrene butadiene polymeric emulsion-modified concrete using rapid-hardening cement”, *Journal of Applied Polymer Science*, 112(4), 2229–2234, 2009.
- [70] A. Leonard Wijaya, J. Jaya Ekaputri, Triwulan, “Factors influencing strength and setting time of fly ash based-geopolymer paste”. *MATEC Web of Conferences*, 138, 2017.
- [71] R. Mohamed, R. Abd. Razak, M. Mustafa Al Bakri Abdullah, R. Khimi Shuib, N. Aida Mohd Mortar, W. Wazien Ahmad Zailani, “Investigation of Heat Released during Geopolymerization with Fly Ash based Geopolymer”. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 551, 2019.
- [72] R. H., Abdul Rahim, K. A. Azizli, Z. Man, T. Rahmiati, L. Ismail, “Effect of solid to liquid ratio on the mechanical and physical properties of fly ash geopolymer without sodium silicate”. *Applied Mechanics and Materials*, 625, 46–49, 2014.
- [73] S. Dai, H. Wang, S. An, L. Yuan, “Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Metakaolin Geopolymers Based on Orthogonal Tests”, *Materials*, 15(8):2957, 2022.
- [74] O. Ayeni, A. P. Onwualu, E. Boakye, “Characterization and mechanical performance of metakaolin-based geopolymer for sustainable building applications”, *Construction and Building Materials*, Volume 272, 2021.

- [75] H.Y. Leong, D. Ong, J. Sanjayan, A. Nazari, “The effect of different Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O ratios of alkali activator on compressive strength of fly ash based-geopolymer”, *Construction and Building Materials*, 2016.
- [76] F.N. Okoye, J. Durgaprasad, N.B. Singh, “Mechanical properties of alkali activated fly ash/Kaolin based geopolymer concrete”, *Construction and Building Materials*. 98, 2015.
- [77] X. Chen, A. Sutrisno, L. Zhu, Lingyang, L. Struble, “Setting and nanostructural evolution of metakaolin geopolymer”, *Journal of the American Ceramic Society*. 100, 2017.
- [78] N. Li, C. Shi, Z. Zhang, D. Zhu, H.-J. Hwang, Y. Zhu, T. Sun, “A mixture proportioning method for the development of performance-based alkali-activated slag-based concrete”, *Cement and Concrete Composites*, Volume 93, 2018.
- [79] W. Wei, G. Yanbin, C. Zhongqing, Z. Wentao, Z. Zewei, “Experimental Study on Proportion of Room Temperature Alkali-Activated Low-Calcium Fly Ash Geopolymer”, *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, 39, 3889–3896, 2020
- [80] A. Bature, M. Khorami, E. Ganjian, M. Tyrer, :Influence of alkali activator type and proportion on strength performance of calcined clay geopolymer mortar”, *Construction and Building Materials*. 267, 2020.
- [81] W. Huo, Z. Zhu, Z. Zhiduo, J. Zhang, K. Zhuanzhuan & S. Pu, Y. Wan, “Utilization of OPC and FA to enhance reclaimed lime-fly ash macadam based geopolymers cured at ambient temperature”. *Construction and Building Materials*. 303. 2021
- [82] C.Y. Heah, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Bnhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, Y.M. Liew, “Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers”, *Construction and Building Materials*, Volume 35, 2012.
- [83] A. Nikolov, B. Barbov, E. Tacheva, “Geopolymer mortars based on natural zeolite”, *Review of the Bulgarian Geological Society*. 82. 25-27, 2021.
- [84] E. Papa, M. Minelli, M. Marchioni, E. Landi, F. Miccio, A. Murri, P. Benito, A. Vaccari, V. Medri, “Metakaolin-based geopolymer – Zeolite NaA composites as CO<sub>2</sub> adsorbents”. *Applied Clay Science*. 237, 2023.
- [85] M. Granizo, M. Blanco-Varela, A. Palomo, ”Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry. *Journal of Materials Science*. 35, 2000

- [86] J. Khatib, O. Kayali, S. Kenai, M. Haque, “Effect of Curing Temperature on Relative Strength of Metakaolin Concrete”, 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 2010.
- [87] M. Sarkar, K. Dana, S. Das, “Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers”, Journal of Molecular Structure, 2015.
- [88] A. Madi, Rahier, H, A. Mobili, A. Katsiki, N. Fagel, U. Melo, D. Njopwouo, “Metakaolin-based inorganic polymer synthesis using cotton shell ash as sole alkaline activator”, Construction and Building Materials. 191, 2018.
- [89] B. Jindal, T. Alomayri, H. Assaedi, C. Kaze, “Geopolymer concrete with metakaolin for sustainability: a comprehensive review on raw material's properties, synthesis, performance, and potential application”, Environmental Science and Pollution Research, 2022.
- [90] P. Rovnanik, “Effect of Curing Temperature on the Development of Hard Structure of Metakaolin-Based Geopolymer”, Construction and Building Materials, 24, 2010.
- [91] S. Bendapudi, Ramesh, K., “Experimental study on strength properties of metakaolin and GGBS based geopolymer concrete”, 11, 12414-12422, 2016
- [92] L. Ming, H. Yong, M. M. A. B. Abdullah, Mohd Mustafa Al Bakri & Kamarudin H, “Structure and Properties of Clay-based Geopolymer Cements: A Review”, Progress in Materials Science, 83, 2016.
- [93] J. Davidovits, “Geopolymers”, Journal of Thermal Analysis 37, 1633–1656, 1991.
- [94] M. Lizcano, A. Gonzalez, S. Basu, K. Lozano, M. Radovic, Viehland D., “Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers”, Journal of the American Ceramic Society. 95, 2012.
- [95] M. Lizcano, H. Kim, S. Basu, M. Radovic, “Mechanical Properties of Sodium and Potassium Activated Metakaolin-Based Geopolymers”, Journal of Materials Science. 47, 2012.
- [96] C. Marín-López, J. Araiza, A. Ramírez, J-C. Rubio-Avalos, J. Perez Bueno, M, Muñiz-Villareal, E. Ventura-Ramos, Y. Vorobiev, “Synthesis and characterization of a concrete based on metakaolin geopolymer. Inorganic Materials. 45, 2009.

- [97] A. Rashad, “Insulating and fire-resistant behaviour of metakaolin and fly ash geopolymer mortars”, Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials. 172, 2017.
- [98] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck, “Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin”, Cement and Concrete Research, Volume 29, Issue 7, 1999.
- [99] Y. Aygörmez, O. Canpolat, M. Al-Mashhadani, “Assessment of geopolymer composites durability at one year age”, Journal of Building Engineering. 32. 2020.
- [100] M. Schmücker, K. Mackenzie, “Microstructure of Sodium Polysialate Siloxo Geopolymer”, Ceramics International. 31, 2005.
- [101] A. C. Trindade, F. Silva, H. Alcamand, P. Ribeiro Borges, Paulo, “On The Mechanical Behavior of Metakaolin Based Geopolymers Under Elevated Temperatures”, Materials Research. 20, 2017.
- [102] S. Subaer, A van Riessen, “Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers”, Journal of Materials Science. 42. 3117-3123, 2007.
- [103] H. Zhang, V. Kodur, S. Qi, L/ Cao, Liang, “Development of metakaolin–fly ash based geopolymers for fire resistance applications”, Construction and Building Materials. 55. 38–45, 2014.
- [104] C. Künzel, L.Li, L. Vandeperre, A. Boccaccini, C.R. Cheeseman, “Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers”, Construction and Building Materials. 66. 442-446, 2014.
- [105] C. Künzel, C.R. Cheeseman, L. Vandeperre, A. Boccaccini, L. Grover, “Production of nepheline/quartz ceramics from geopolymer mortars”, Journal of the European Ceramic Society. 33. 251-258, 2013.
- [106] P. Gupta, G. Nagpal, N. Gupta, “Fly ash-based geopolymers: an emerging sustainable solution for heavy metal remediation from aqueous medium”, Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences. 10. 89, 2021.
- [107] P. Duan, C. Yan, W. Luo, W. Zhou, “A novel surface waterproof geopolymer derived from metakaolin by hydrophobic modification”. Materials Letters. 164, 2015.

- [108] K. Morshed, M. Abdulrahman, “Colored Geopolymer Concrete Based on Fly Ash. 35. 1752-1758, 2022.
- [109] N. Singh, “Fly Ash-Based Geopolymer Binder: A Future Construction Material. Minerals”. 8. 299, 2018.
- [110] F.N. Okoye, “Strength Characteristics of Green Concrete” Ph.D. Thesis, Sharda University, Greater Noida, India, 2016.
- [111] A. Rashad, “Insulating and fire-resistant behaviour of metakaolin and fly ash geopolymer mortars”, Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials. 172. 1-8, 2017.
- [112] A. Esparham, N.Vatin, M. Kharun, M. Hematibahar, “A Study of Modern Eco-Friendly Composite (Geopolymer) Based on Blast Furnace Slag Compared to Conventional Concrete Using the Life Cycle Assessment Approach”, Infrastructures. 8. 58, 2023.
- [113] I. Severin, M. Vlad, “Properties of Alkali Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag Based Geopolymers”, Advanced Materials Research. 1143. 114-119, 2017.
- [114] P. Dongre, M. Mirkute, S. Malkhede, “Comparison of Compressive Strength of Conventional Concrete with GGBFS Concrete”, International Conference on Electrical, Electronics, and Optimization Techniques, 2016.
- [115] Q. Cao, U. Nawaz, X.Jiang, L. Zhang, W. S. Ansari, “Effect of air-cooled blast furnace slag aggregate on mechanical properties of ultra-high-performance concrete”, Case Studies in Construction Materials, Volume 16, 2022.
- [116]][https://www.jfemineral.co.jp/e\\_mineral/business/iron\\_and\\_steel/ground\\_granulated\\_blast\\_furnace\\_slag.html](https://www.jfemineral.co.jp/e_mineral/business/iron_and_steel/ground_granulated_blast_furnace_slag.html), dostęp 12.12.2023
- [117] E. Lianasari, N. Syafiq, “The Effect of Alkali Activator Ratio on Mechanical Properties Geopolymer Concrete Based on Ground Granulated Blast Furnace Slag”, International journal of sustainable construction engineering and technology vol. 14 no. 1, 48-56, 2023.
- [118] I. Severin, M. Vlad, “Properties of Alkali Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag Based Geopolymers”. Advanced Materials Research. 1143. 114-119, 2017.
- [119] A. Esparham, N. Vatin, M. Kharun, M. Hematibahar, Mohammad (2023). A Study of Modern Eco-Friendly Composite (Geopolymer) Based on Blast Furnace Slag Compared to

Conventional Concrete Using the Life Cycle Assessment Approach. Infrastructures. 8. 58. 10.3390/infrastructures8030058.

[120] T. Gourley, G. Johnson, “Developments in geopolimer precast concrete. Proceedings of the World Congress Geopolimer”. 139-143, 2005.

[121] A. Almutairi, B. Tayeh, A. Adesina, H. Isleem, A. Zeyad, “Potential applications of geopolimer concrete in construction: A review”. Case Studies in Construction Materials, 15, 2021.

[122] P. Aggarwal, R. Siddique, Y. Aggarwal, S.M. Gupta, “Self-compacting concrete-procedure for mix design”. Leonardo Electron. J.Pract. Technol, 12, 15–24, 2008.

[123] M. Greim, W. Kusterle, “Rheological Measurement of Building Materials”, Applied Rheology. 14. 148-150, 2019.

[124] K. Nguyen, Q. Nguyen, A.-T. Le, J. Shin, K. Lee, “Analyzing the compressive strength of green fly ash based geopolimer concrete using experiment and machine learning approaches”, Construction and Building Materials. 247. 118581, 2020.

[125] S. Chitrana, A. Ramakrishnaiah, J. Jawahar, “Mechanical properties of geopolimer concrete using granite slurry as sand replacement”, International Journal of Advances in Engineering & Technology. 8. 83-91, 2015.

[126] A. Sakulich, “Reinforced Geopolimer Composites for Enhanced Material Greenness and Durability”, Sustainable Cities and Society. 1. 195-210, 2011.

[127] C. Sashidhar, J. Jawahar. & C. Neelima, K. Pavar, Devaraj, “Preliminary studies on self compacting geopolimer concrete using manufactured sand”, Asian Journal Of Civil Engineering (BHRC), vol. 17, no.3, p. 277-288, 2016.

[128] B. Tayeh, “Effects of marble, timber, and glass powder as partial replacements for cement”, Journal of Civil Engineering and Construction. 7. 63-71, 2018

[129] D. Polat, M. Guden, “Processing and characterization of geopolimer and sintered geopolimer foams of waste glass powders”, Construction and Building Materials. 300. 124259, 2021.

- [130] M. Periyasamy, V. Venkatesan, Vasugi, “A Critical Review of Waste Glass Powder as an Aluminosilicate Source Material for Sustainable Geopolymer Concrete Production”, *Silicon*. 13, 2021.
- [131] M. Zribi, S. Baklouti, “Phosphate-based geopolymers: a critical review”, *Polymer Bulletin*. 79, 2022.
- [132] J. Davidovits J “Geopolymer cement. A review”, Geopolymer Institute, Technical papers 21:1–11, 2013.
- [133] D.S.M. Perera, J.V. Hanna, J. Davis, M. G. Blackford, B. A. Latella, Y. Sasaki and E. R. Vance. “Relative strengths of phosphoric acid-reacted and alkali-reacted metakaolin materials.” *Journal of Materials Science* 43: 6562-6566, 2008.
- [134] D. Cao, D. Su, B. Lu, Y. Yang, “Synthesis and structure characterization of geopolymeric material based on metakaolinite and phosphoric acid”. *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ Journal of the Chinese Ceramic Society*. 33. 1385-1389, 2005.
- [135] K. Tchakoute, C. H.&R., “Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study”, *Applied Clay Science*, 2017.
- [136] M. Król , T. Z. Błaszczynski „Początki stosowania geopolimerów. Struktura i klasyfikacje geopolimerów. Geopolimer jako materiał budowlany i konstrukcyjny. Proces powstawania i cechy betonu geopolimerowego” *Izolacje* 5/2013, 2013.
- [137] D. Hardjito, B. Rangan, “Development and Properties of Low-calcium Fly Ash Based Geopolymer Concrete”, Research Report GC 1, Faculty of Engineering Curtin University of Technology, Perth, Australia, 2005.
- [138] T.W. Cheng, J.P. Chiu, „Fire-resistant Geopolymer Produced by Granulated Blast Furnace Slag”, „*Minerals Engineering*”, No. 3/2003, pp. 205–210., 2003.
- [139] P.N. Balaguru, S. Kurtz, J. Rudolph, „Geopolymer for Repair and Rehabilitation of Reinforced Concrete Beams”, The State University of New Jersey Rutgers, Geopolymer Institute, Research Report No. 5, 1997.
- [140] M.D.J. Sumajouw, B.V. Rangan, „Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: reinforced beams and columns”, Research Report GC 3, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia 2006.



- [141] J. Davidovits, "Geopolymer, chemistry and sustainable development solutions", Proceedings of the World Congress Geopolymer. 9-15, 2005.
- [142] [civilmart.com.au/our-brands/rocla](http://civilmart.com.au/our-brands/rocla), dostęp 20.12.2023 r.
- [143] D. Cheema, "Durability of geopolymer concrete box culverts-a green alternative", 34th Conference on our world in concrete & structures: 16 – 18 August 2009, Singapore, 2009.
- [144] <https://www.geopolymer.org/news/visit-airport-eco-building>, dostęp 20.12.2023 r.
- [145] N. Dave, V. Sahu, A. Misra, "Development of geopolymer cement concrete for highway infrastructure applications", Journal of Engineering, Design and Technology. 2020
- [146] A. Hawa, D. Tonnyopas, W. Prachasaree, P. Taneerananon, "Development and Performance Evaluation of Very High Early Strength Geopolymer for Rapid Road Repair", Advances in Materials Science and Engineering, 2013.
- [147] B. Tayeh, D. Al Saffar, R. Alyousef, "The Utilization of Recycled Aggregate in High Performance Concrete: A Review", Journal of Materials Research and Technology. 9. 8469-8481, 2020.
- [148] V. D. Cao, T. Bui, A.-L. Kjøniksen. "Thermal analysis of multi-layer walls containing geopolymer concrete and phase change materials for building applications". Energy. 186, 2019.
- [149] V.D. Cao, S. Pilehvar, C. Salas-Bringas, A. Szczotok, J. Rodríguez, M. Carmona, N. Al-Manasir, A.-L. Kjøniksen, "Microencapsulated phase change materials for enhancing the thermal performance of Portland cement concrete and geopolymer concrete for passive building applications". Energy Conversion and Management. 133, 2017.
- [150] <http://alsitech.pl/>. dostęp 10.01.2024.
- [151] <https://www.sandteam.cz/pl/produkcja-spoiw>, dostęp 10.01.2024.
- [152] W. Brylicki, S. Stryczek S, A. Gonet, „Zaczyny geopolimerowe do prac iniekcyjnych” Wiertnictwo Nafta Gaz, Tom 23/1, 2006.
- [153] <https://www.globalcement.com/magazine/articles/316-geopolymer-concrete-a-commercial-reality>, dostęp 10.01.2024.
- [154] [https://www.chemiabudowlana.info/wiadomosci,art,3397,,pci\\_geofug\\_fuga](https://www.chemiabudowlana.info/wiadomosci,art,3397,,pci_geofug_fuga) dostęp 30.08.2023, dostęp 10.01.2024.

- [155] <https://www.wnp.pl/wiadomosci/geopolimery-nowa-przyjazna-srodowisku-alternatywa-dla-betonow-na-bazie-cementu-portlandzkiego-czesc-2-przyklady-wdrozenia-i-wyni,265530.html> dostęp 30.08.2023, dostęp 12.01.2024.
- [156] <https://astra-polska.com/astra-gkb/>, dostęp 12.01.2024.
- [157] S. Dawczyński, R. Krzywón, M. Górski, W. Dubińska, M. Samoszuk, “Geopolymer concrete - applications in civil engineering”, Poster EXCO 2017.
- [158] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu -- Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [159] L. Al-Jaberi, Y. Ibrahim, “Microstructure, Strength, and Physical Properties of Metakaolin- Based Geopolymer Mortar”, International Journal of Engineering and Artificial Intelligence Vol 2 No 4 (2021) 13–26, 2021.
- [160] F. Faluyi, C. Arum, I. Chinwuba, C. Ikumapayi, S. A. Alabi, “A Review of the Compressive Strength Predictor Variables of Geopolymer Concrete”. FUYOYE Journal of Engineering and Technology. 7, 2022.
- [161] F.A. Memon, F. Nuruddin, N. Shafiq, “Compressive Strength and Workability Characteristics of Low-Calcium Fly ash-based Self-Compacting Geopolymer Concrete”, World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Civil and Environmental Engineering Vol:5, No:2, 2011.
- [162] F.A. Memon, F. Nuruddin, S. Khan, N. Shafiq, T. Ayub, “Effect of Sodium Hydroxide Concentration on Fresh Properties and Compressive Strength of Self-Compacting Geopolymer Concrete”, Journal of Engineering Science and Technology. 8. 44-56, 2013.
- [163] S. Moutinho, C. Costa, Â. Cerqueira, F. Rocha, A. Velosa, “Geopolymers and polymers in the conservation of tile facades”, Constr Build Mater. <https://doi.org/10.1016/j.constrbuildmat.2018.11.058>, 2019
- [164] A. Hasnaoui, E. Ghorbel, G. Wardeh, “Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin-based geopolymer mortars”, Constr. Build Mater. 2018. 11. 251, 2018
- [165] R. Pouhet, M. Cyr, R. Bucher, “Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer”, Constr Build Mater. <https://doi.org/10.1016/j.constrbuildmat.2018.12.201>, 2019

- [166] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, Y. Chen, "Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry". *Thermochimica Acta*. 493. 49-54, 2009
- [167] Q. Wan, F. Rao, S. Song, C. León-Patino, Y. Ma, W. Yin, "Consolidation of mine tailings through geopolymerization at ambient temperature", *Journal of the American Ceramic Society*. 102. 2451-2461, 2018
- [168] L. Lv, P. Huang, L. Mo, M. Deng, J. Qian, A. Wang, "Properties of magnesium potassium phosphate cement pastes exposed to water curing: a comparison study on the influences of fly ash and metakaolin,. *Constr. Build Mater*. 2019. 01. 134, 2019
- [169] D.B. Istuque, L. Soriano, J.L. Akasaki, J.L.P Melges, M.V. Borrachero, J. Monzó, J. Payá, M.M. Tashima, "Effect of sewage sludge ash on mechanical and microstructural properties of geopolymers based on metakaolin", *Constr. Build Mater*. 2019. 01. 093, 2019.
- [170] M. Pavlin, B. Horvat, V. Ducman, "Preparation of façade panels based on alkali-activated waste mineral wool, their characterization and durability aspects". *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 19, 2022.
- [171] M. Pavlin, B. Horvat, A. Frankovič, V. Ducman, "Mechanical, microstructural and mineralogical evaluation of alkali-activated waste glass and stone wool", *Ceramics International* 47, 2021
- [172] J. Yliniemi, R. Ramaswamy, T. Luukkonen, O. Laitinen, A. Sousa, M. Huuhtanen, M. Illikainen, "Characterization of mineral wool waste chemical composition, organic resin content and fiber dimensions", *Aspects for valorization. Waste Management*. 131. 323-330, 2021
- [173] D. Ferrández, M. Álvarez, P. Saiz, A. Zaragoza-Benzal, "Recovery of Mineral Wool Waste and Recycled Aggregates for Use in the Manufacturing Processes of Masonry Mortars", *Processes*, 10, 830, 2022
- [174] T. Słowik, J. Szyszlak-Bargłowicz, G. Zając, W. Piekarski „Recykling szkła pochodzenia motoryzacyjnego”, *EKOENERGIA : Energia odnawialna w nauce i praktyce* (7 ; 26-27.10.2012, 2012
- [175] A. Walentyńska, B. Łażniewska-Piekarczyk, B. Tomiczek, M. Czop, D. Smyczek „Wpływ procesu mielenia kulowego na wielkość cząstek wełny mineralnej”, *Międzynarodowa*

Studencka Konferencja Naukowa Talent Detector 2022 , Gliwice, styczeń, 2022, Prace Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska, s.754-761, 2022

[176] A. Strojny-Nędza, K. Pietrzak, W. Węglewski, “The Influence of Electrocorundum Granulation on the Properties of Sintered Cu/Electrocorundum Composites”, *Science of Sintering* 47. 249-258, 2015

[177] <https://www.korund.pl/sciarniwa/elektrokorund-szlachetny/>

[178] E.Arthur, M. Tuller, T. Norgaard, P. Moldrup, C. Chen, H. Ur Rehman, P.L. Weber, M. Knadel, L. Wollesen de Jonge, “Contribution of organic carbon to the total specific surface area of soils with varying clay mineralogy” 2023, 430, 116314, 2023

[179] T. Chodak, C. Kabała, „Powierzchnia właściwa— Złożony parametr charakteryzujący stan środowiska glebowego” , *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, zeszyt 418, 501–506, 1995

[180] B. Łażniewska-Piekarczyk, D. Smyczek, M. Czop, “Comparison of the Effectiveness of Reducing the Leaching of Formaldehyde from Immobilized Wool in Geopolymer and Cement Mortar”, *Applied Sciences*. 13. 4895, 2023.

[181] Ł. Anaszewicz, A. Stolarski, „Podstawowe badania wytrzymałościowe zaprawy geopolimerowej. *Materiały budowlane*. 508. 8-10, 2014

[182] I.I. Atabey, O. Karahan, C. Bilim, C.D. Atış, „Zaprawa geopolimerowa z popiołu lotnego aktywowanego  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  i NaOH o bardzo dużej wytrzymałości. *Cement Wapno Beton*, 25, 2020

[183] PN-EN 1015-3:2000 Określanie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplwy), PKN

[184] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu Część 1: Oznaczenie wytrzymałości, PKN

[185] A. Michalik, F. Chylinski, J. Bobrowicz, W. Pichór, “Effectiveness of Concrete Reinforcement with Recycled Tyre Steel Fibres”, *Materials*. 15. 2444, 2022

[186] J. Sokołowska, P. Łukowski, A. Bączek, “Mortars with Polypropylene Fibers Modified with Tannic Acid to Increase Their Adhesion to Cement Matrices”. *Applied Sciences*. 14. 2677, 2024

- [187] B. Łązniewska-Piekarczyk, D. Smyczek, Dominik, “The Effect of Mineral Wool Fiber Additive on Several Mechanical Properties and Thermal Conductivity in Geopolymer Binder”, *Materials*. 17. 483, 2024
- [188] M. Sitarz, T. Zdeb, K. Mróz, I. Hager, K. Setlak, “Foaming and Physico-Mechanical Properties of Geopolymer Pastes Manufactured from Post-Metallurgical Recycled Slag”. *Materials*. 17. 1449, 2024
- [189] PN-B-19707:2013-10, „Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności”.
- [190] Z. Owsiak, „Wewnętrzna korozja siarczanowa betonu (The internal sulphate corrosion of concrete)”, *Monografie, Studia, Rozprawy (M6)*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2008
- [191] A. Rizk, E. Kishar, D. A. Ahmed, M. Kohail, “Preparation and Characterization of Low Cost Geopolymer Cement”. *Journal of Scientific Research in Science*. 36. 36-48, 2019